LEHRBUCH DER CHEMIE

FÜR DIE OBERSCHULE

ZWÖLFTES SCHULJAHR

03907-5

Lehrbuch der Chemie

FÜR DIE OBERSCHULE

12. SCHULJAHR

Organische Chemie, Teil II
Atombau und Periodensystem,
die chemische Bindung

Mit 95 Abbildungen im Text

Ausgabe 1955

VOLK UND WISSEN VOLKSEIGENER VERLAG BERLIN

1958

Die Kapitel I bis V dieses Lehrbuches wurden verfaßt von Dipl.-Ing. Albert Hradetzky, Mühlhausen; die Kapitel VI und VII von Dr. Werner Göttel, Berlin. Bei der Bearbeitung wirkten mit: Dr. Walter Wirthgen, Berlin; Dr. Roland Adolf, Greifswald; Dr. Elfriede Brauer, Leipzig; Horst Hetz, Werdau; Dietrich Lorf, Berlin; Dr. Horst Möhle, Leipzig; Dr. Ernst Schneider, Ilmenau; Dr. Boris Thieke, Berlin.

Redaktionelle Bearbeitung: Hans Thomassen und Hans-Joachim Jahns, Berlin.

Fünfte, unveränderte Auflage

Zeichnungen: Kurt Dornbusch, Leipzig, und Ernst Sültz, Kleinmachnow

Redaktionsschluß: 30. September 1957

Bestell-Nr. 03907-5 3.35 DM · Lizenz-Nr. 203 · 1000/57 (DN)
Satz: VEB Leipziger Druckhaus, Leipzig (III/18/203)
Druck: Leipziger Volkszeitung (III/18/138)

Inhalt

I. Kapitel: **Fette und Seifen**

Seite

§ 1 Fette 5
§ 2 Seifen 14
§ 3 Wasserhärte und Wasserenthärtung 23

II. Kapitel: **Kohlenhydrate**

§ 4 Zucker 28
§ 5 Stärke 48
§ 6 Cellulose 57

III. Kapitel: **Eiweißstoffe und Harnstoff**

§ 7 Eiweißstoffe 72
§ 8 Harnstoff 82

IV. Kapitel: **Ringförmige Kohlenwasserstoffverbindungen**

§ 9 Benzol 85
§ 10 A. M. Butlerow, der Begründer der Strukturchemie 90
§ 11 Benzolderivate 92
§ 12 Aromatische Stickstoffverbindungen 102
§ 13 Polycyclische Verbindungen 107
§ 14 Organische Farbstoffe 108

V. Kapitel: **Organische Werkstoffe**

§ 15 Kautschuk 116
§ 16 Plaste 124

VI. Kapitel: **Atombau und Periodensystem**

§ 17 Einführung 138
§ 18 Atomphysikalische Grundlagen 138
§ 19 Aufbau der Elektronenhüllen der Elemente 141
§ 20 Elektronenhülle und Periodensystem 146

VII. Kapitel: **Die chemische Bindung**

§ 21 Die Grundgedanken der Elektronentheorie der chemischen Bindung 153
§ 22 Die Ionenbindung (Ionenbeziehung) 154
§ 23 Die Atombindung 157
§ 24 Die Metallbindung 163

Sachwörterverzeichnis 165

I. KAPITEL

Fette und Seifen

§ 1 Fette

1. Allgemeines. Eine besonders wichtige Gruppe von Estern sind die Fette und Öle. Man versteht darunter die Propantriol- (Glycerin-) Ester mittlerer und höherer Alkansäuren (Fettsäuren), oft auch *Glyceride* genannt. Sind diese Ester fest, so spricht man von *Fetten*, liegen sie in flüssiger Form vor, nennt man sie *Öle*. Zum Unterschied von den anders aufgebauten Schmier- oder Mineralölen, die aus Erdöl und Kohle gewonnen werden [11 II; §§ 7, 9], und den ätherischen Ölen, die in der Pharmazie und Parfümerie Verwendung finden, nennt man die flüssigen Propantriolester oft auch *fette Öle*. Auch die Wachse (Ester höherer Fettsäuren mit Alkanolen [11 II; § 18]) müssen von den Fetten und Ölen unterschieden werden.

Die natürlichen Fette und Öle sind stets Gemische von Propantriolestern verschiedener Alkansäuren, vor allem der

Hexadecansäure	(Palmitinsäure)	$C_{15}H_{31} \cdot COOH$,
Octadecansäure	(Stearinsäure)	$C_{17}H_{35} \cdot COOH$,
Octadecensäure	(Ölsäure)	$C_{17}H_{33} \cdot COOH$,
Octadecadiensäure	(Linolsäure)	$C_{17}H_{31} \cdot COOH$,
Octadecatriensäure	(Linolensäure)	$C_{17}H_{29} \cdot COOH$.

2. Die höheren Alkansäuren (Fettsäuren). Die Hexadecan- und Octadecansäure sind gesättigte Carbonsäuren; sie können von den Alkanen abgeleitet werden. Sie sind bei Zimmertemperatur fest, weiß und geruchlos und in Wasser unlöslich. Dagegen lösen sie sich gut in vielen organischen Lösungsmitteln.

Die Octadecensäure (Ölsäure) ist eine ungesättigte Säure. Sie hat die gleiche Zahl an Kohlenstoffatomen wie die Octadecansäure, weist aber zwei Wasserstoffatome weniger auf; sie enthält also eine Doppelbindung im Molekül:

$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH{=}CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH.$$

Die Doppelbindung kann durch Anlagerung von Brom aufgerichtet werden. Wir benutzen diese Tatsache, wie bei den Alkenen, zum Nachweis der Doppelbindung:

Versuch 1: In einem Reagenzglas wird 1 cm³ Octadecensäure[1]) in 5 cm³ Tetrachlormethan gelöst. Dann fügen wir 2 cm³ Bromwasser hinzu und schütteln kräftig. Das braune Bromwasser wird entfärbt, weil das Brom an die Doppelbindung angelagert wurde.

[1]) Wir können an Stelle von Octadecensäure auch Speiseöl verwenden. Im Speiseöl ist diese Säure als Ester enthalten; es gibt die gleiche Reaktion.

Die gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit mehr als neun Kohlenstoffatomen sind bei Zimmertemperatur fest, die entsprechenden ungesättigten Carbonsäuren sind in reinem Zustand farblose, ölige Flüssigkeiten, die an der Luft allmählich braun werden.

Die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren und die für die Industrie wichtige Fettsäuresynthese durch katalytische Oxydation von Alkanen [11 II; §17 (4)] haben wir bereits kennengelernt.

3. Die Struktur der Fette. Je nach Art der beteiligten Säuren bilden sich bei der Veresterung mit Propantriol verschiedene Fette oder fette Öle.

Wie bereits angeführt, sind die natürlichen Fette und fetten Öle keine einheitlichen Stoffe, sondern Mischungen verschiedener Ester. Dabei überwiegen die gemischten Ester, die zwei oder drei verschiedene Säurereste in einem Molekül enthalten. Von den im folgenden als Beispiele angegebenen drei Verbindungen enthält das Tristearin gleiche Carbonsäurereste, das Palmitodistearin und das Oleopalmitostearin die Säurereste verschiedener Carbonsäuren. Die beiden letztgenannten Verbindungen sind also gemischte Ester:

$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$	$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$	$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$
$CH \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$	$CH \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$	$CH \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$
$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$	$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$	$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33}$
Tristearin	Palmitodistearin	Oleopalmitostearin

Schmelzpunkt und Konsistenz[1]) der Fette hängen von der Art der an ihrem Aufbau beteiligten Säuren ab.

Enthält ein Fett überwiegend gesättigte höhermolekulare Carbonsäuren, so ist es fest; enthält es überwiegend ungesättigte Carbonsäuren, so ist es bei Zimmertemperatur flüssig. Außer diesen beiden Möglichkeiten gibt es noch eine große Zahl von Übergangsformen.

Versuch 2: Wir lösen je etwa 1 g Rindertalg, Rapsöl und Leinöl in je 5 cm³ Tetrachlormethan. Zu diesen Lösungen lassen wir so lange Brom (nicht Bromwasser) tropfen, bis eine bleibende Braunfärbung entstanden ist. Wir stellen dabei die ungefähren Mengen an Brom fest, die jeweils bis zur Braunfärbung benötigt werden.

Aus dem Versuch, den man auch mit anderen Fett- und Ölsorten durchführen kann, erkennt man: Fette und Öle addieren verschiedene Mengen Brom, Rindertalg am wenigsten, Leinöl mehr als Rapsöl. Leinöl enthält also mehr ungesättigte Carbonsäuren als Rapsöl.

Im Gegensatz zu den anderen natürlichen Fetten nehmen Butter und Kokosfett eine Sonderstellung ein, da sie auch Ester niedrigmolekularer Carbonsäuren enthalten.

4. Vorkommen und Einteilung der Fette. Fette und Öle sind im Tier- und Pflanzenreich weit verbreitet. Die Pflanzen bauen Fette aus anorganischen Stoffen auf. Der tierische Organismus ist dazu nicht imstande; ihm müssen

[1]) Konsistenz ist die äußere Beschaffenheit eines Stoffes in bezug auf sein Verhalten gegen Formänderung. Man spricht zum Beispiel von spröder, zäher oder breiiger Konsistenz.

Fette mit der Nahrung zugeführt werden. Diese Fette werden mit Hilfe von Fermenten gespalten. Aus den Bruchstücken werden neue, für den betreffenden Organismus spezifische Fette aufgebaut; diese werden entweder als Depotfette zum Beispiel unter der Haut und in der Bauchhöhle abgelagert und später verbrannt, oder als Organfett, das normalerweise nicht dem Betriebsstoffwechsel dient, vom Körper aufgenommen. Auch aus Zwischenprodukten anderer Nährstoffe (Kohlenhydrate, Eiweiß) kann der tierische Organismus Fette herstellen.

Die Einteilung der natürlichen Fette erfolgt ihrer Herkunft nach in *pflanzliche* und *tierische Fette*. Zu den pflanzlichen Fetten gehören die festen *Pflanzenfette* (Palmkernfett und Kokosfett) und die *Pflanzenöle*; die Pflanzenöle teilt man in nichttrocknende Öle (Olivenöl, Mandelöl, Erdnußöl), schwach trocknende Öle (Rüböl, Sesamöl, Baumwollsaatöl) und trocknende Öle (Leinöl, Hanföl, Mohnöl) ein.

Die „*trocknenden*" Öle bilden an der Luft unter Sauerstoffaufnahme zähe, feste Stoffe. Maßgebend für die Trockenfähigkeit ist der Gehalt an Estern mit stark ungesättigter Säurekomponente wie $C_{17}H_{31} \cdot COOH$ (Octadecadiensäure) oder $C_{17}H_{29} \cdot COOH$ (Octadecatriensäure).

Die „*Trocknung*" der Öle wird durch kleine Mengen geeigneter Katalysatoren (*Sikkative*), zum Beispiel Blei-, Mangan- oder Kobaltverbindungen, stark beschleunigt. Schnelltrocknender Firnis wird zum Beispiel durch Erhitzen von Leinöl an der Luft unter Zusatz von Blei-2-oxyd hergestellt.

Die tierischen Fette teilt man in *feste Fette* (Rindertalg, Hammeltalg, Butterfett, Gänsefett, Knochenfett) und *flüssige Fette* (Klauenöl, Waltran, Robbentran, Dorschlebertran) ein.

5. Die Gewinnung der in der Natur vorkommenden Fette. Die in der Natur vorkommenden Fette werden aus den Rohprodukten durch Ausschmelzen, Auspressen oder Extraktion gewonnen.

a) Gewinnung von Fetten durch Ausschmelzen: Das Ausschmelzen wird hauptsächlich bei tierischen Fetten angewendet.

Man erhitzt vorsichtig das zerkleinerte fetthaltige Gewebe und schöpft die ausgeschmolzenen Fette von den Fleischrückständen, den Grieben, ab. Je niedriger die Schmelztemperatur ist, um so reiner und haltbarer sind die gewonnenen Fette.

b) Gewinnung von Fetten durch Auspressen: Die pflanzlichen Fette und Öle werden meist durch Auspressen erhalten.

Man zerreißt die Ölsamen zwischen Gußeisenwalzen (Abb. 1 und 2, S. 8), dann wird das zerkleinerte Material erwärmt (75 °C) und schließlich in Schneckenpressen (Abb. 3) weitgehend ausgepreßt. Der zurückbleibende Preßkuchen enthält mindestens noch 3,5% Fett. Er ist auf Grund seines hohen Eiweißgehaltes ein wertvolles Viehfutter.

c) Gewinnung von Fetten durch Extraktion: Die Extraktion ermöglicht auch die Verarbeitung ölarmer Materialien. Sojabohnen, Palmkerne, Kopra, Knochen, Ölpreßkuchen und Getreidekeime werden durch Extraktion entölt.

Durch Anwendung sehr reiner Lösungsmittel und durch Nachbehandlung der extrahierten Fette erhält man vollständig geschmack- und geruchlose Produkte, die für Speisezwecke gebraucht werden können.

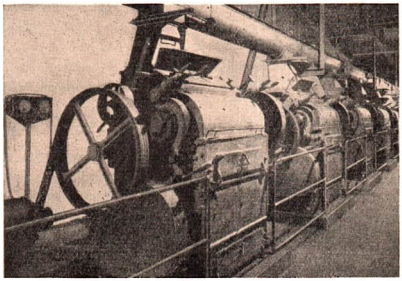


Abb. 1 Walzenstühle in einer Ölmühle
Die Ölsaat wird durch eine Förderschnecke (oben) auf die einzelnen Walzenstühle verteilt.

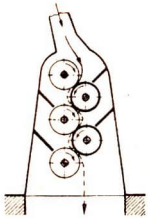


Abb. 2 Walzenstuhl in schematischer Darstellung
Das Mahlgut wird durch Walzen zerrissen, die sich gegeneinander mit verschiedenen Geschwindigkeiten drehen.

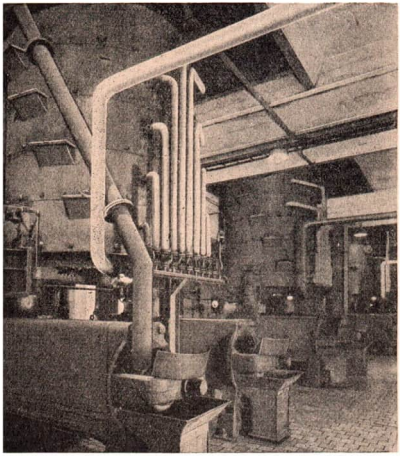


Abb. 3 Preßstation einer Ölmühle
Die zerkleinerten Ölsamen werden in Vorwärmpfannen (oberer Teil) erwärmt und dann in Schneckengangpressen (unterer Teil) weitgehend ausgepreßt.

Als Extraktionsmittel werden verschiedene Benzine und Chlorderivate von Kohlenwasserstoffen (Tetrachlormethan, Trichloräthen) verwendet.

Das zerkleinerte Material (z. B. gemahlene Palmkerne) wird vor der Extraktion schwach erwärmt. Anschließend wird das Fett in hohen Zylindern (Abb. 4) durch Lösungsmittel extrahiert. Aus den Fettlösungen gewinnt man das Fett, indem man durch Erhitzen das leichtflüchtige Lösungsmittel verdampft. Dieses wird durch Kondensation der Dämpfe wiedergewonnen.

Durch Anwendung moderner Extraktionsverfahren wurde die Qualität des entölten Schrotes wesentlich verbessert. Man erhält zum Beispiel bei der Verarbeitung

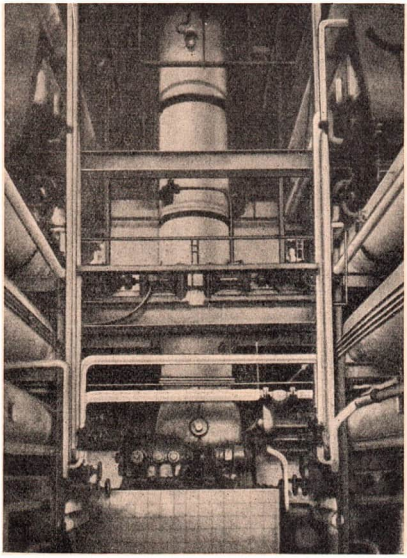


Abb. 4 Fettextraktionsturm
Die ausgepreßten Rückstände der Ölsaat werden mit Benzin oder Trichloräthen vollständig entölt.

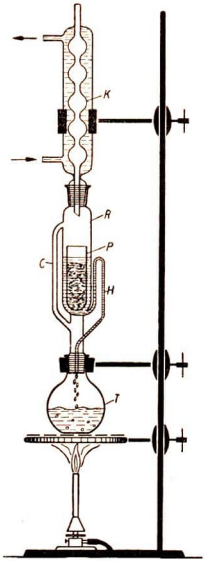


Abb. 5
Soxhlet-Apparat zur Fettextraktion

von Sojabohnen ein Sojaschrotmehl, das für die menschliche Ernährung geeignet ist.

Für die Extraktion fetthaltiger Substanzen im Laboratorium wird am häufigsten der *Soxhlet-Apparat* angewendet (Abb. 5).

Dieser Apparat besteht aus dem Kolben T, dem Mittelteil R und dem Rückflußkühler K.

Das zu entfettende Material wird in einer porösen Hülle P (Soxhletkerze) in den Mittelteil gegeben, der Kolben mit Lösungsmittel[1]) zu zwei Dritteln gefüllt und dann zum Sieden erhitzt. Der Dampf steigt aus dem Kolben durch das Rohr C zum Kühler und wird dort kondensiert. Die Flüssigkeit tropft herunter, füllt langsam den Mittelteil und löst aus dem fetthaltigen Material das Fett heraus. Hat die Flüssigkeit die obere Biegung des Rohres H erreicht, so fließt die Fettlösung in den Kolben hinab. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis das Material völlig entfettet ist. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert; das extrahierte Fett bleibt zurück.

[1]) Wegen der Feuergefährlichkeit der meisten Fettlösungsmittel darf für schulische Zwecke nur Tetrachlormethan verwendet werden.

Die durch Pressung oder Extraktion gewonnenen Rohöle enthalten Verunreinigungen, die durch Filtration oder Behandlung mit verschiedenen Chemikalien (Schwefelsäure, Natronlauge) entfernt werden. Schließlich behandelt man manche Fette oder Öle noch mit Wasserdampf im Vakuum, wobei die schlecht riechenden und dem Menschen schädlichen Stoffe entfernt werden. Man erhält so geruch-, geschmack- und farblose Produkte.

Industrielle Fette, das heißt, Fette, die zum Beispiel als Rohstoff für die Fettsäuregewinnung und Seifenherstellung dienen, gewinnt man unter anderem durch Verarbeitung verendeter Tiere, ebenso von Tierteilen, die nicht der menschlichen Ernährung zugeführt werden dürfen (*Tierkörperfett*). Auch die bei der Reinigung von Speisefetten anfallenden Raffinationsfettsäuren sind industrielle Rohstoffe. Der überwiegende Anteil des Fettsäurebedarfs der Industrie wird gegenwärtig nicht mehr durch die Fettspaltung, sondern durch die *Fettsäuresynthese* [11 II; § 17 (4)] gedeckt. Die in der Industrie verwendeten Schmiermittel werden meist auch als Fette bezeichnet, gehören aber nicht zu den Fetten, da sie aus Paraffin, manchmal unter Zusatz von Seifen, gewonnen werden.

6. Butter und Margarine. Die für die menschliche Ernährung hauptsächlich verwendeten Fette sind Butter und Margarine. Beide Produkte sind keine chemisch reinen Fette, sondern eine Emulsion von 10 bis 18% Milchserum in Fett. Deswegen sind diese Fette leicht verdaulich.

Butter wird aus dem Rahm der Milch gewonnen, den man durch Zentrifugieren von Vollmilch herstellt. Der Rahm, dessen Fettgehalt 20 bis 22% beträgt, wird zur Vernichtung schädlicher Bakterien erhitzt (pasteurisiert) und dann gekühlt. Nach einem Säuerungsprozeß, manchmal aber auch als Süßrahm, kommt er in die *Buttermaschine* (Abb. 6), in der die Fettteilchen des Rahms zu Klumpen vereinigt werden. Diese werden

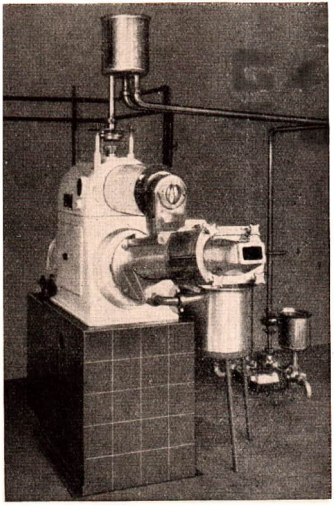


Abb. 6 Buttermaschine

Der Apparatur wird durch eine Rohrleitung von oben ein stark fetthaltiger Rahm zugeführt. Im oberen Teil der Maschine erfolgt durch eine Schlägerwelle die Butterung. Die zu Klumpen vereinigten Fetteilchen des Rahms, das Butterkorn, gelangen mit der Buttermilch in Preßschnecken. Die Buttermilch fließt durch die untere Rohrleitung ab, das Butterkorn wird geknetet, gemischt und aus dem Mundstück kontinuierlich herausgeschoben. In einer Stunde können auf diese Weise 400 kg Butter erzeugt werden.

aus der Buttermilch herausgenommen und mit Wasser durchgeknetet. Dadurch wird die restliche Buttermilch entfernt.

Die Butter muß auf Grund gesetzlicher Bestimmungen mindestens 80% Fett enthalten. Unter bestimmten Bedingungen, zum Beispiel durch Einwirkung von Luft, Licht, Feuchtigkeit und bestimmten Bakterien, wird die Butter (und andere Fette) *ranzig*. Neben Oxydationsvorgängen werden dabei die Ester teilweise in Carbonsäuren und Propantriol gespalten. Der unangenehme Geruch und Geschmack der ranzigen Butter rühren zum größten Teil von bestimmten freien Carbonsäuren her (z. B. Butansäure). Durch Auswaschen mit Wasser (Durchkneten), Erhitzen oder Zugabe von Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat kann man diese Verbindungen entfernen und dadurch die Butter wieder genießbar machen.

Die Margarine wird nach dem *Oleomargarin*[1]) benannt, dem leicht schmelzenden Bestandteil des Rindertalgs. Oleomargarin war zunächst der meist verwendete Rohstoff für die Kunstbutter. Gegenwärtig werden zur Herstellung von Margarine neben wenig Oleomargarin viel fette Öle, Pflanzenfette und gehärtete Fette verwendet.

Die Rohstoffe werden bis zum Schmelzen erwärmt und dann in einem *Rührbottich* (*Kirne*) mit 40% Magermilch zu einem steifen Rahm verrührt, der durch rasches Abkühlen (auf + 2 °C) erstarrt. Nach einer mehrstündigen Reifung knetet man die Masse in Spezialmaschinen. Dabei wird die überschüssige Milch abgetrennt. Der Masse mischt man bestimmte Stoffe zu (z. B. Pflanzenfarbstoffe, Eigelbextrakte, Zucker, Vitamine), wobei der Mindestfettgehalt von 80% eingehalten werden muß.

Zum Unterschied gegenüber der Butter werden der Margarine gesetzlich vorgeschriebene, leicht nachweisbare Beimengungen zugegeben. Gegenwärtig mischt man die Margarine mit 0,2% *Stärkemehl*, das mit Jodlösung durch die Blaufärbung leicht nachgewiesen werden kann:

Versuch 3: Wir geben 4g Margarine in ein Reagenzglas und tauchen dieses in ein Becherglas mit kochendem Wasser. Die Margarine schmilzt; dabei entsteht am Boden des Glases eine wäßrige Schicht, auf der sich eine Fettschicht absetzt. Wir entnehmen nun mit einer Pipette die untere wäßrige Flüssigkeit und versetzen sie nach sorgfältiger Kühlung in einem zweiten Reagenzglas mit Jodlösung. Die auftretende Blaufärbung zeigt Stärke an.

7. Fetthärtung. Ein großer Teil der für die Herstellung von Margarine zur Verfügung stehenden flüssigen Fette und Öle wird zunächst durch katalytische Hydrierung *gehärtet*. Wir führen eine Fetthärtung in dem folgenden Versuch durch.

Versuch 4: In einem Kippschen Apparat wird Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure entwickelt und durch drei hintereinandergeschaltete Waschflaschen geleitet (Abb. 7). Die erste dieser Waschflaschen enthält 10%ige Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure, die zweite 50%ige Kali- oder Natronlauge und die dritte konzentrierte Schwefelsäure. Der gereinigte und getrocknete Wasserstoff wird durch ein Rohr, das bis auf den Boden des Reaktionsgefäßes führt, in das Öl-Katalysatorgemisch eingeleitet. Wir verwenden eine Mischung von 20g Rapsöl mit 1,2g Nickelformiat[2]). Dieses grüne Gemisch füllen wir in ein großes Reagenzglas (Durch-

---

[1]) margarítes (griech.) = Perle; der Name Oleomargarin (Ölperle) ist gewählt worden, weil beim Auspressen von erwärmtem Talg glänzende Ölperlen abtropfen.

[2]) Nickelformiat können wir uns selbst herstellen, indem wir so lange Nickelcarbonat in halbkonzentrierte, heiße Methansäure eintragen, bis die Kohlendioxydentwicklung aufhört. Dann wird das gefällte Nickelformiat gut gewaschen und getrocknet. Das Präparat muß wasserfrei sein. Die Trocknung erfolgt im Trokkenschrank bei 100 °C oder, falls ein solcher nicht vorhanden ist, im Exsikkator. Wir bewahren das wasserfreie Nickelformiat in einer Weithalsflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen auf.

messer 28 mm), das mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen wird; durch eine Bohrung führt die Wasserstoffzuleitung, durch die andere ein gewinkeltes Gasableitungsrohr, das zu einer Spitze ausgezogen ist. Wir hängen das Reagenzglas in ein Sandbad und befestigen daneben ein Thermometer (Meßbereich bis 400 °C). Nachdem der Wasserstoff die gesamte Luft aus der Apparatur verdrängt hat (Vorsicht! Knallgasprobe!), erhitzen wir das Sandbad auf etwa 320 °C und leiten einen kräftigen Wasserstoffstrom durch das Öl. Hat sich das Gemisch durch Abscheidung von feinverteiltem Nickel schwarz gefärbt, so erniedrigen wir die Temperatur auf 250 bis 260 °C und leiten dann noch etwa 50 min lang einen gleichmäßigen Wasserstoffstrom durch das Gemisch. Darauf lassen wir die Apparatur etwas abkühlen und unterbrechen die Wasserstoffzufuhr. Im Reagenzglas hat sich das Öl in festes Fett umgesetzt. Wir lösen das Fett in Äthoxyäthan auf, filtrieren vom schwarzen Nickel ab und lassen das Lösungsmittel auf einem großen Uhrglas verdunsten. Als Rückstand erhalten wir ein festes, weißes Fett.

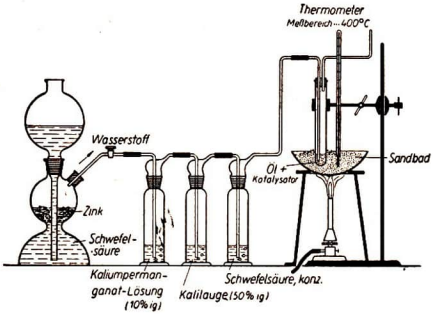


Abb. 7 Apparatur zur Fetthärtung

Die Öle bestehen vor allem aus ungesättigten Carbonsäuren. Durch Anlagerung von Wasserstoff werden die Doppelbindungen aufgerichtet. Es entstehen gesättigte Carbonsäuren, die Bausteine der festen Fette. Durch Anlagerung von Wasserstoff werden also die Öle gehärtet, zum Beispiel

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot C_{17}H_{33} \\ CH \cdot O \cdot OC \cdot C_{17}H_{33} \\ CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot C_{17}H_{33} \end{array} + 6\,H \xrightarrow{+\,\text{Katalysator}} \begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot C_{17}H_{35} \\ CH \cdot O \cdot OC \cdot C_{17}H_{35} \\ CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot C_{17}H_{35} \end{array}$$

flüssiges Öl — festes Fett

Als Katalysator wird in der Industrie feinverteiltes Nickel verwendet. Man setzt dem Öl Nickelformiat zu und versprüht das Gemisch im Wasserstoffstrom bei ungefähr 250 °C. Nachdem sich der Nickelkatalysator gebildet hat, erniedrigt man die Temperatur auf 180 °C. Bei dieser Temperatur wird das Öl unter 5 bis 7 at Druck hydriert (Abb. 8 und 9). Nach etwa drei Stunden zieht man das heiße Fett ab und trennt es in Zentrifugen oder Filterpressen vom Nickel.

Durch diese Druck-Hydrierung werden vor allem die stark ungesättigten Carbonsäuren der *Meerestier-Trane* gehärtet, die dabei auch ihren widerwärtigen Geschmack und Geruch verlieren. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen kann man die Fetthärtung so lenken, daß ein bestimmter Teil der Octadecensäure $C_{17}H_{33}COOH$ nicht hydriert wird. Man erhält dadurch weichere Fette, die für die Weiterverarbeitung besonders wichtig sind.

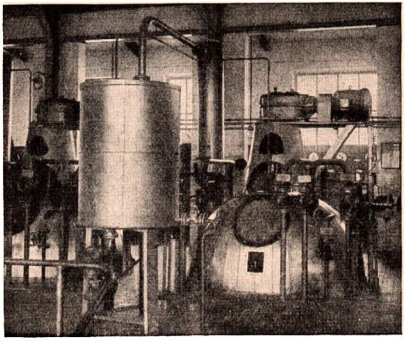


Abb. 8 Fetthärtungsautoklaven

Das Öl wird nach Zusatz des Katalysators bei etwa 180° C und unter ungefähr 6 at in Druckbehältern, die mit einem Rührwerk versehen sind, mit Wasserstoff gehärtet.

Die durch die Fetthärtung erhaltenen Produkte sind geschmack- und geruchlos. Diese *Hartfette* sind ebensogut verdaulich wie die natürlichen und werden wegen ihrer guten Eigenschaften nicht nur in der Margarineherstellung, sondern auch in anderen Zweigen der Lebensmittelindustrie verwendet (z. B. Bäckerei, Süßwarenherstellung).

8. Die Fettsynthese. Durch Synthese wird aus Äthin oder Propen zunächst Propantriol-(1,2,3) hergestellt und mit Monocarbonsäuren verestert, die durch Oxydation von Alkanen gewonnen werden. Diese synthetischen Fette sind nach der Raffination geruch- und geschmacklos und ähneln in ihrer Konsistenz dem Rindertalg. In chemischer Beziehung bestehen große Unterschiede zwischen den natürlichen und den synthetischen Fetten. So enthalten die künstlichen Erzeugnisse im Gegensatz zu den Naturprodukten auch Carbonsäuren mit ungerader Zahl an Kohlenstoffatomen. Außerdem fehlen den künstlichen Fetten die in den natürlichen Fetten enthaltenen Begleitstoffe, zum Beispiel bestimmte Vitamine. Die Frage, ob der Genuß synthetischer Fette gesundheits-

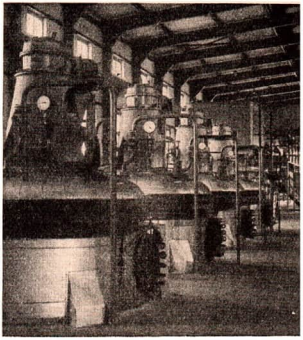


Abb. 9 Wärmeaustauscher in einer Fetthärtungsanlage

In diesen Kesseln wird das frische Öl vom warmen, gehärteten Fett vorgewärmt.

schädigend ist, wurde noch nicht endgültig beantwortet. Erst wenn dieses Problem eindeutig geklärt worden ist, kann das synthetisch gewonnene Fett für die Herstellung von Nahrungsmitteln verwendet werden.

Zusammenfassung:

Fette sind Ester des Propantriols mit mittleren und höheren Carbonsäuren (Fettsäuren). Fette und fette Öle kommen im Tier- und Pflanzenreich vor und werden durch Ausschmelzen, Auspressen oder Extraktion gewonnen. Eine besondere Gruppe von fetten Ölen sind die trocknenden Öle, die stark ungesättigte Carbonsäuren enthalten und deshalb mit dem Sauerstoff der Luft feste Verbindungen eingehen. Butter und Margarine sind keine reinen Fette, sondern Emulsionen von Milchserum in Fett. Die Fetthärtung ist eine katalytische Hydrierung von Ölen, wobei die ungesättigten Carbonsäuren der Ester zum großen Teil in gesättigte übergeführt werden.

§ 2 Seifen

1. Allgemeines. Als Seifen bezeichnet man die Metallsalze der mittleren und höheren Monocarbonsäuren. Wir unterscheiden drei Gruppen von Seifen:

a) *Schwermetallseifen* (z. B. Bleiseifen). Sie werden als Sikkative [§ 1(4)] oder in der Medizin (z. B. in Form der Bleipflaster) verwendet.

b) *Die Waschseifen.* Waschseifen sind Natrium-, Ammonium- oder Kaliumsalze der Monocarbonsäuren; sie sind im Gegensatz zu den anderen Seifen wasserlöslich.

c) *Calcium- und Magnesiumseifen.* Sie entstehen bei Verwendung der Waschseifen in hartem Wasser. Sie sind, ebenso wie die Schwermetallseifen, in Wasser unlöslich.

Die Waschseife, auch allgemein „Seife" genannt, war schon im Altertum bekannt. Aber erst als (zu Beginn des 19. Jahrhunderts) die Herstellung billiger Alkalien durch das Leblanc-Soda-Verfahren möglich war, und billige tropische Fette in großen Mengen zur Verfügung standen, wurde die Seife ein Massenverbrauchsartikel.

Die wasserlöslichen Waschseifen sind keine einheitlichen Produkte, sondern Mischungen von Natrium- (Kalium-) Salzen verschiedener Carbonsäuren. Diese Salze werden nach den Trivialnamen der Säuren (im Gegensatz zur Nomenklatur der Ester) benannt, zum Beispiel $C_{15}H_{31}COONa$ *Natriumpalmitat*, $C_{17}H_{35}COOK$, *Kaliumstearat* und $C_{17}H_{33}COONa$ *Natriumoleat.*

Bei der Herstellung der Seife geht man entweder von Fetten oder Fettsäuren aus. Die Fettsäuren werden sowohl durch Fettspaltung als auch synthetisch gewonnen.

2. Fettspaltung. Meist werden die Fette, bevor man sie zu Seife verarbeitet, in einem besonderen Arbeitsgang zunächst in Carbonsäuren und Propantriol gespalten. Das Propantriol läßt sich leicht abtrennen und wird als Rohstoff der chemischen Industrie zugeführt. Die freien Carbonsäuren werden durch Neutralisation mit Alkalicarbonaten zu Seife umgesetzt.

Die Fettspaltung ist eine Verseifung, das heißt eine Zerlegung der Ester mit Hilfe von Wasser:

$$\begin{array}{lcl} CH_2 \cdot OOC \cdot C_{17}H_{35} & & CH_2 \cdot OH \quad HOOC \cdot C_{17}H_{35} \\ \dot{C}H \cdot OOC \cdot C_{17}H_{35} & + 3\,H_2O \longrightarrow & \dot{C}H \cdot OH \quad + HOOC \cdot C_{17}H_{35} \\ \dot{C}H_2 \cdot OOC \cdot C_{15}H_{31} & & \dot{C}H_2 \cdot OH \quad HOOC \cdot C_{15}H_{31} \\ \text{Fett} & + \text{Wasser} \longrightarrow & \text{Propantriol} + \text{Carbonsäuren} \end{array}$$

In vielen Fällen wird dieser Prozeß durch Katalysatoren beschleunigt.

3. Industrielle Gewinnung der Seife. Die Seife wird industriell nach verschiedenen Verfahren hergestellt, von denen die *Laugenverseifung* und die moderne *Carbonatverseifung* die wichtigsten sind.

a) Bei der Laugenverseifung läßt man Fette, Öle oder auch Fettsäuren mit Natron- oder Kalilauge sieden (Abb. 10), zum Beispiel

$$\begin{array}{lcl} C_3H_5 \cdot (OOC \cdot R)_3 + 3\,NaOH & \longrightarrow & 3\,RCOONa + C_3H_5(OH)_3. \\ \text{Fett} \quad + \text{Lauge} & \longrightarrow & \text{Seife} \quad + \text{Propantriol} \end{array}$$

Es entsteht eine Lösung (Seifenleim), die Propantriol und Seife enthält. Man arbeitet in der Praxis mit einem Überschuß an Lauge, da dann nach dem Massenwirkungsgesetz [10; § 29] die Seifenbildung vollständiger erfolgt. Nach Beendigung des Siedeprozesses gibt man zu der heißen Lösung Natrium- oder Kaliumchlorid [Versuch 6]; die Seife wird *ausgesalzen*. Dabei wird der Seifenleim in den oberen, halbflüssigen *Seifenkern* und in die *Unterlauge* getrennt, die das Propantriol und das zugesetzte Salz enthält.

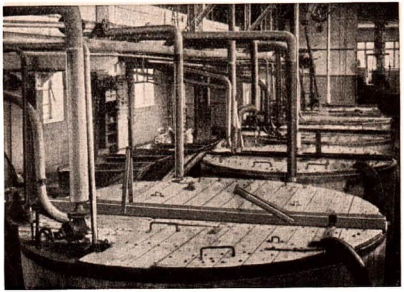
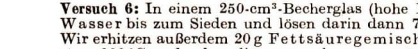


Abb. 10 Siedekessel zur Seifenherstellung

Versuch 5: Zu 25 cm³ 20%iger Natronlauge in einer Porzellanschale werden 5 g Rindertalg gegeben. Es wird so lange (unter Umrühren mit einem Glasstab) erhitzt, bis sich eine kleine Probe des Reaktionsgemisches in heißem Wasser klar löst. Während des Siedens muß das verdampfende Wasser durch Zugabe von destilliertem Wasser ersetzt werden. Nachdem die Verseifung beendet ist, versetzt man den „Seifenleim" mit 10 cm³ konzentrierter Natriumchloridlösung, rührt gut um und läßt das Produkt erkalten. Dabei entsteht als feste, obere Schicht Seife und darunter als Flüssigkeit (Unterlauge) eine Lösung von Propantriol, Natriumchlorid und überschüssigem Natriumhydroxyd.

b) Wesentlich einfacher als die Verseifung der Neutralfette mit Hilfe von Alkalilaugen ist die Carbonatverseifung, das heißt die Seifenherstellung aus Carbonsäuren durch Umsetzung mit Alkalicarbonaten, zum Beispiel:



$$2\,C_{17}H_{35}COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,C_{17}H_{35}COONa + H_2O + CO_2.$$

Wir führen im folgenden Versuch eine Carbonatverseifung durch.

Versuch 6: In einem 250-cm³-Becherglas (hohe Form) erhitzen wir 100 cm³ Wasser bis zum Sieden und lösen darin dann 7 g Natriumcarbonat auf. Wir erhitzen außerdem 20 g Fettsäuregemisch (industrielles Produkt) auf etwa 100 °C und geben dieses ganz langsam unter ständigem Rühren zu der Natriumcarbonatlösung. Dabei entweicht unter starkem Aufschäumen Kohlendioxyd. Nun lassen wir noch 15 min unter öfterem Rühren sieden. Schließlich wird die Seife mit 16 g Natriumchlorid ausgesalzen. Wir trennen den Seifenkern von der Unterlauge und lassen ihn in einer Porzellanschale erstarren.

Ebenso wie bei der Laugenverseifung synthetische Monocarbonsäuren mitverarbeitet werden, setzt man bei der Carbonatverseifung den synthetischen Monocarbonsäuren auch durch Fettspaltung gewonnene zu.

Bei der industriellen Durchführung der Carbonatverseifung läßt man die geschmolzenen Carbonsäuren in die zum Sieden erhitzte Natriumcarbonatlösung laufen. Unter starkem Aufschäumen entweicht Kohlendioxyd. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird kräftig Dampf durch das Gemisch geblasen. Dadurch werden die entstandenen Hydrogencarbonate zersetzt; ferner wird das restliche Kohlendioxyd ausgetrieben. Falls zusätzlich Carbonsäuren verwendet werden, die durch Spaltung von Fetten erhalten wurden, muß das in kleinen Mengen stets noch in diesen Säuren enthaltene Fett durch Zugabe von Natriumhydroxyd am Schluß des Siedeprozesses verseift werden. Nach der Seifenbildung wird ausgesalzen und der Seifenkern abgetrennt.

4. Weiterverarbeitung der Seife. Für die Herstellung von gewöhnlichen Waschseifen, im täglichen Sprachgebrauch als *Kernseifen* bezeichnet, läßt man den halbflüssigen Seifenkern in *Kühlpressen* (Abb. 11) zu Seitenplatten erstarren. Diese werden durch straff gespannte Stahldrähte einer *Schneidevorrichtung* in Riegel und Stücke zerschnitten (Abb. 12), getrocknet und in die gewünschten Formen gepreßt.

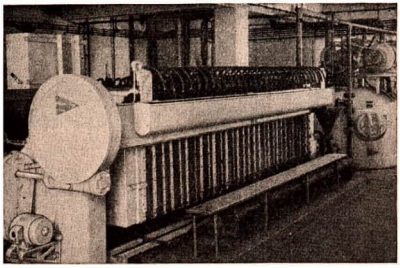


Abb. 11 Kühlpresse
Der Seifenleim erstarrt in Rahmen zu Seifenplatten.

Für die *Feinseifengewinnung* läßt man den Seifenkern auf *gekühlte Walzen* laufen. Es entstehen Flokken, die man im heißen Luftstrom trocknet. Durch den Wasserentzug steigt der Fettsäuregehalt von 60 auf 80% an. Die getrockneten Seifenschnitzel werden in *Knetmaschinen* kalt mit Duft- und Farbstoffen sowie anderen Zusätzen gemischt und dann in der *Piliermaschine* (Abb. 13) durch mehrere Walzenpaare gedrückt, wodurch die Seifenmasse gut und gleichmäßig mit den Zusätzen verrieben wird. In der *Strangpresse* wird die Seife zu einem langen Strang gepreßt

(Abb. 14), anschließend durch einen Stahldraht in Stücke geschnitten und in *Schlagpressen* zu Seifenstücken geprägt (Abb. 15).

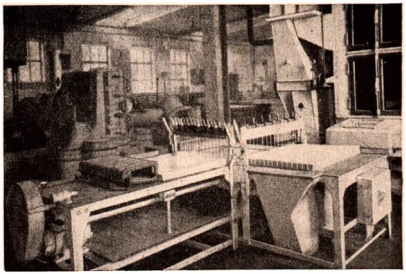


Abb. 12 Schneidevorrichtung für Seifenplatten
Die Seifenplatten werden gegen straffgespannte Stahldrähte gepreßt und dadurch in Riegel und Stücke geschnitten. Die Stücke durchlaufen eine Trockenanlage (rechts oben) und werden dann geprägt.

5. Arten der Seife. Man unterscheidet Kern- und Schmierseifen. Kernseifen sind Natriumsalze verschiedener Carbonsäuren. Sie werden durch Weiterverarbeitung des ausgesalzenen Seifenkernes hergestellt, der um so wasserärmer ist, je konzentrierter die Natriumchloridlösung beim Aussalzen war. Schmierseifen sind Kaliumseifen. Sie entstehen, wenn man Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat zur Seifenherstellung verwendet. Man verzichtet bei den Kaliumseifen in der Regel auf das Aussalzen und füllt die aus Seife, Propantriol, freiem Alkali und Wasser bestehende schmierige Masse (*Seifenleim*) in Fässer.

Harte Kaliumseifen erhält man durch Aussalzen des Kaliumseifenleims mit Kaliumchlorid (auch Gemische von Kalium- und Natriumchlorid werden verwendet).

6. Eigenschaften und Waschwirkung der Seife. Alle Waschseifen sind Alkalisalze sehr schwacher Säuren und daher

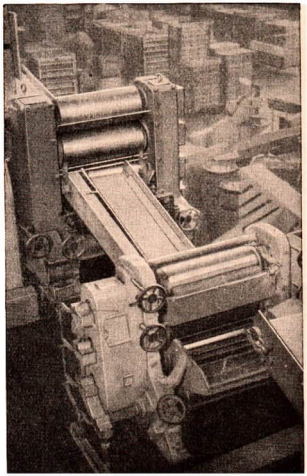


Abb. 13 Mischwalzwerk und Piliermaschine
Die aus dem Seifenkern durch Trocknung entstandenen Flocken werden in einem Mischer mit Duft- und Farbstoffen vermischt, passieren ein Mischwalzwerk (unten) und werden in der Piliermaschine (oben) durch rotierende Walzen zu homogenen Pilierspänen verrieben.

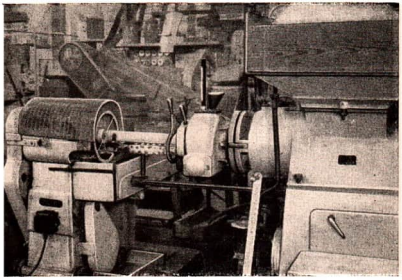


Abb. 14 Strangpresse
Aus den Piliersp ä nen wird in der Strangpresse (rechts) ein Seifenstrang gepreßt, der durch eine Schneidevorrichtung (links) in gleich lange Stücke geschnitten wird.

in wäßriger Lösung teilweise in Carbonsäuren und Alkalihydroxyd hydrolysiert. Sie reagieren deshalb bei Verdünnung alkalisch:

$$C_{17}H_{35} \cdot COONa + H_2O \rightleftharpoons C_{17}H_{35} \cdot COOH + NaOH.$$

Versuch 7: Wir lösen 1 g alkalifreie Seife in 10 cm³ siedendem Wasser auf und kühlen die Lösung ab. Dann geben wir zu 1 cm³ dieser Lösung einige Tropfen Phenolphthaleinlösung; es erfolgt zunächst kein Farbumschlag. Verdünnen wir aber stark mit destilliertem Wasser, so zeigt eine Rotfärbung an, daß in der Lösung Hydroxylionen enthalten sind.

Seifenlösungen ergeben mit Calcium- und Magnesiumsalzen unlösliche Verbindungen, zum Beispiel

$$2\,C_{17}H_{35} \cdot COONa + Ca(HCO_3)_2$$

Natriumstearat (wasserlöslich)

$$\longrightarrow (C_{17}H_{35} \cdot COO)_2Ca + 2\,NaHCO_3.$$

Calciumstearat (unlöslich in Wasser)

Versuch 8: Wir versetzen je eine Probe von Seifenlösung mit Calciumchlorid- oder Magnesiumchloridlösung. In beiden Fällen bilden sich sehr schwer lösliche Niederschläge.

Da mit Ausnahme des Regenwassers alle natürlichen Wässer Calcium- und Magnesiumsalze enthalten, muß man beim Waschen mit Seife diese Salze durch Zugabe bestimmter Chemikalien aus dem Wasser entfernen, bevor man die Seife auflöst [§ 3]. Es treten sonst

Abb. 15 Schlagpresse
Die Seifenstücke erhalten in der Schlagpresse ihre endgültige Form

durch Bildung von unlöslichen Calcium- (Magnesium-) Seifen nicht nur erhebliche Seifenverluste auf, sondern durch Ablagerung der Erdalkaliseifen auf den Fasern werden die Textilien auch geschädigt.

Seife löst sich in Wasser, nicht aber in konzentrierten Natrium- oder Kaliumchloridlösungen. Wir können daher aus wäßrigen Seifenlösungen durch Zusatz von Natrium- oder Kaliumchlorid Seife ausfällen. Von dieser Eigenschaft macht man beim Aussalzen des Seifenkernes Gebrauch.

Versuch 9: Zu einigen Kubikzentimetern einer Seifenlösung geben wir konzentrierte Natriumchloridlösung. Die Seife wird ausgefällt.

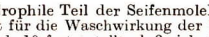
Seife besitzt die Eigenschaften, die von einem guten Waschmittel gefordert werden. Ein Waschmittel muß *Fett* und *Schmutzteilchen emulgieren* und diese dadurch von der Wäsche oder der Haut entfernen. Es muß ferner ein hohes *Benetzungsvermögen* haben; die Waschmittellösung muß auch möglichst viel *Schmutz aufnehmen* und *in Schwebe halten* (*tragen*). Diese drei Eigenschaften eines Waschmittels werden durch folgende Versuche mit Seifenlösung veranschaulicht.

Versuch 10: Je ein Reagenzglas wird zur Hälfte mit Wasser beziehungsweise Seifenlösung gefüllt. In beide Gläser geben wir einige Tropfen Öl und mischen durch kräftiges Schütteln. Aus der Öl-Wasser-Mischung scheidet sich das Öl nach kurzer Zeit wieder ab. Bei der Seifenlösung, die das Öl emulgiert hat, dauert die Abscheidung wesentlich länger.

Versuch 11: Wir füllen je ein Becherglas 3 cm hoch mit Wasser beziehungsweise mit Seifenlösung. Dann legen wir auf beide Flüssigkeiten zwei gleich große Stücke eines Gewebes (am besten Rohbaumwolle). Während der Stoff verhältnismäßig lange auf dem Wasser schwimmt, sinkt der Stoff in der Seifenlösung bald unter. Das Gewebe wird schneller benetzt.

Versuch 12: Ein Reagenzglas wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt, ein anderes zur Hälfte mit Seifenlösung. In beide Flüssigkeiten geben wir eine Messerspitze Braunsteinpulver und schütteln kräftig durch. Der Braunstein vertritt in der Probe den Schmutz; er setzt sich rasch aus dem Wasser ab. Die Seifenlösung hält die grobe Beimengung lange in Schwebe; sie besitzt ein gutes Schmutztragevermögen.

Die in den Versuchen 10 bis 12 veranschaulichten Eigenschaften der Seife beruhen darauf, daß dieses Waschmittel eine *oberflächenaktive Verbindung* ist. Die Moleküle oberflächenaktiver Stoffe reichern sich an Oberflächen beziehungsweise Grenzflächen zweier Stoffe (z. B. Fett/Wasser oder Wasser/Luft) an. Diese Moleküle bestehen aus einem *lipophilen* (*fettfreundlichen*) Kohlenwasserstoffrest und einer *hydrophilen* (*wasserfreundlichen*) Gruppe, bei den Seifen zum Beispiel —COONa. In wäßriger Lösung sind die Seifenmoleküle zu einem Teil dissoziiert:



$$R \cdot COONa \rightleftharpoons R \cdot COO^- + Na^+.$$

Dadurch wird der hydrophile Teil der Seifenmoleküle negativ aufgeladen. Diese negative Aufladung hat für die Waschwirkung der Seife eine große Bedeutung.

Wir haben in Versuch 10 festgestellt, daß sich die feinverteilten Fetttröpfchen in reinem Wasser sehr schnell wieder zu größeren Tropfen vereinigen. Dies beruht darauf, daß sich Wasseroberflächen beziehungsweise -grenzflächen gewissermaßen wie eine elastische Haut verhalten (Oberflächenspannung), wodurch es den Fetteilchen erschwert wird, in das Wasser einzudringen. Im Gegensatz dazu werden die Fetteilchen in der Seifenlösung emulgiert. Diese Emulgierung beruht darauf, daß sich die oberflächenaktiven Moleküle der Seife derart um die Fetttröpfchen lagern (Grenzfläche Fett/Wasser), daß ihr lipophiler Alkanrest zum Fett, die hydro-

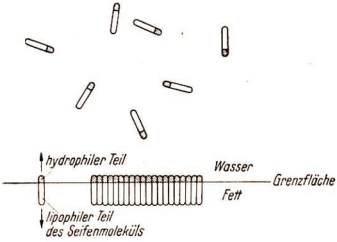


Abb. 16 Orientierung von Seifenmolekülen an der Grenzfläche Wasser/Fett

phile, negativ geladene Gruppe zum Wasser gerichtet ist (Abb. 16). Durch die Anreicherung der Seifenmoleküle an der Grenzfläche Fett/Wasser wird die hohe Grenzflächen- beziehungsweise Oberflächenspannung des Wassers herabgesetzt. Die Fetteilchen können nunmehr leichter in das Wasser eindringen. Das bedeutet, daß auf Geweben haftendes Fett sich leicht von den Fasern löst. Außerdem wird durch die Orientierung der Seifenmoleküle die Oberfläche der Fetttröpfchen negativ aufgeladen. Da sich aber gleichnamig geladene Teilchen abstoßen, können sich diese Fetttröpfchen nur sehr schwer wieder zu größeren Teilchen vereinigen, wie sie es im Wasser tun. Sie bleiben infolgedessen in der Lösung fein verteilt in Schwebe. Außerdem lagern sich durch den Einfluß der hydrophilen Gruppen Wassermoleküle um die Fetteilchen, wodurch ebenfalls ein Zusammenschluß mehrerer Tröpfchen erschwert wird (Abb. 17).

Auch bei der Entfernung von Schmutzteilchen aus Geweben spielen elektrische Ladungsverhältnisse eine Rolle. Man hat festgestellt, daß sich Textilfasern in Wasser negativ aufladen, Schmutzteilchen dagegen positiv, so daß diese Teilchen auf den Fasern haften. Setzt man dem Wasser Seife zu, so erfolgt eine gleichsinnige Orientierung der oberflächenaktiven Seifenmoleküle um die Schmutzteilchen wie bei den Fetttröpfchen. Dadurch wird die positive Ladung der Schmutzteilchen weitgehend kompensiert und das auf elektrostatischen Anziehungskräften beruhende Haftvermögen der Schmutzteilchen auf den Fasern stark herabgesetzt; die Teilchen können sich von den Fasern lösen. Durch mechanische Einwirkung (z. B. Reiben) wird dieser Vorgang unterstützt.

Auch die synthetischen Waschmittel sind oberflächenaktive Verbindungen. Die Waschwirkung dieser Verbindungen beruht auf ähnlichen Erscheinungen wie bei der Seife.

Die Vorgänge, auf denen die Waschwirkung der Seife beruht, treten aber nur in warmen oder heißen Seifenlösungen auf, das heißt nur dann, wenn die Seife klar gelöst

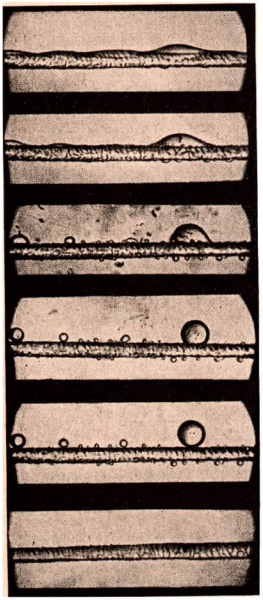


Abb. 17 Abheben einer Fettschicht von der Faser durch ein Waschmittel

Die Einzelbilder geben die fortschreitende Emulgierung der zusammenhängenden Fettschicht durch den Einfluß der oberflächenaktiven Verbindung wieder.

ist. Kühlt die Seifenlösung ab, so tritt bei einer bestimmten Temperatur eine Trübung infolge Komplexbildung ein (*Trübungspunkt*); die Seife besitzt keine volle Waschwirkung mehr. Der Trübungspunkt ist abhängig von der Säurekomponente der Seife und beträgt bei Natriumstearat ($C_{17}H_{35}COONa$) 65 bis 70° C und bei Natriumoleat ($C_{17}H_{33}COONa$) 20 bis 30° C. Daraus folgt, daß eine harte Kernseife aus gesättigten Carbonsäuren erst bei Temperaturen von 70° C aufwärts die volle Waschwirkung hat, während eine Seife aus Olivenöl mit viel Octadecensäure bereits in lauwarmem Wasser eine gute Waschwirkung zeigt.

7. Synthetische Waschmittel. Wir haben bis jetzt nur die vielen Vorzüge der Seife kennengelernt. Zu ihren Nachteilen gehört, daß die Seife alkalisch reagiert und dadurch insbesondere den Wollstoffen schadet. Seife ist ferner unbeständig gegen Säuren und Härtebildner. In den Laboratorien der Seifenindustrie arbeiten deshalb die Chemiker ständig an der Herstellung synthetischer Waschmittel, die die nachteiligen Eigenschaften der Seife nicht aufweisen und an Stelle der Seife verwendet werden können. Besonders in Deutschland wurden große Erfolge bei der Entwicklung dieser neuen Waschmittel erzielt. Man unterscheidet eine Reihe von Gruppen synthetischer Waschmittel, von denen die Fettsäurekondensationsprodukte, die Alkylsulfate, die Alkylsulfonate und die Alkylbenzolsulfonate erwähnt werden sollen. Wir werden die wichtigsten Eigenschaften dieser Gruppen kennenlernen.

a) *Fettsäurekondensationsprodukte.* Bei der Herstellung der Fettsäurekondensationsprodukte geht man von der Erkenntnis aus, daß die COONa-Gruppe Ursache der nachteiligen Eigenschaften der Seife ist. Man kann den Einfluß dieser Gruppe ausschalten, indem man die höhermolekularen Monocarbonsäuren mit Aminoalkansulfonsäuren[1]) verknüpft (kondensiert).

Das fertige Waschmittel enthält die Natriumsalze der Fettsäurekondensationsprodukte.

Produkte dieser Art sind hochwertige Waschmittel von großer Beständigkeit gegen Säuren, Alkalien und Härtebildner.

b) *Alkylsulfate.* Neuere Waschmittel enthalten keine Carboxylgruppen mehr. Zu diesen Waschmitteln gehören die vom VEB Fewa-Werke, Karl-Marx-Stadt, entwickelten Alkylsulfate. Das Ausgangsmaterial bilden meist synthetische Monocarbonsäuren, die durch katalytische Hochdruckreduktion in die entsprechenden Alkanole umgewandelt werden. Die Alkanole werden mit konzentrierter Schwefelsäure verestert. Die dabei entstehende Alkylschwefelsäure wird anschließend neutralisiert.

Der Vorgang ist in dem folgenden Schema an Hand eines Beispiels zusammengefaßt:

$C_{15}H_{31}\cdot COOH$	Hexadecansäure	
↓		Hochdruckreduktion
$C_{15}H_{31}\cdot CH_2\cdot OH$	Hexadecanol	
↓		Veresterung
$C_{15}H_{31}\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$	Hexadecylschwefelsäure	
↓		Neutralisation
$C_{16}H_{33}\cdot O\cdot SO_3Na$	Hexadecylnatriumsulfat	

Da auch die Ausgangsstoffe für die höhermolekularen Monocarbonsäuren, die Alkane, aus Kohle hergestellt werden, kann man die Alkylsulfate als vollsynthetische Produkte bezeichnen. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Waschmittel sind neutrale Reaktion in wäßriger Lösung und gute Säure- und Härtebeständigkeit. Die Handelsprodukte sind Gemische der verschiedenen Homologen mit 12 bis 18

[1]) Sulfonsäuren sind organische Säuren, bei denen das Schwefelatom der Gruppe $-SO_3H$ direkt mit einem Kohlenstoffatom einer organischen Verbindung verknüpft ist.

Kohlenstoffatomen. Die Alkylsulfate werden sowohl in der Textilveredlung als auch in den Wäschereien und im Haushalt (z. B. *Fewa*) angewendet.

In den folgenden Versuchen lernen wir die Eigenschaften dieser Waschmittel kennen.

Versuch 13: Wir geben in eine Fewalösung einige Tropfen Öl und schütteln kräftig. Es bildet sich eine Emulsion, aus der sich das Öl nur sehr langsam wieder abscheidet.

Versuch 14: Zwei Reagenzgläser werden je zur Hälfte mit 1%iger Seifenlösung gefüllt, ein drittes Reagenzglas mit Fewalösung. Zu einer Seifen- und zu der Fewalösung geben wir etwas Calciumchloridlösung. Dann werden die drei Gläser kräftig geschüttelt. Die Seifenlösung ohne Zusatz und die Fewalösung bilden starken Schaum, die Fewalösung trotz des Zusatzes von Calciumchlorid. In der mit Calciumchlorid versetzten Seifenlösung hat sich Kalkseife gebildet, die Lösung zeigt keinen beständigen Schaum.

Versuch 15: In je einem Reagenzglas werden eine gleich starke Seifen- und Fewalösung auf 80 °C erhitzt. Beide Lösungen sind klar durchsichtig. Nun lassen wir langsam abkühlen und lesen die Temperatur ab, bei der sich jede der Lösungen trübt. Fewalösung zeigt einen tieferen Trübungspunkt als Seifenlösung.

c) *Alkylsulfonate.* Eine weitere Gruppe synthetischer Waschmittel sind die Alkylsulfonate, die Salze von Alkylsulfonsäuren. Bei der industriellen Synthese geht man von gesättigten Kohlenwasserstoffen (Alkanen) aus, wie man sie bei der Fischer-Tropsch-Synthese erhält (Fischer-Gatsch [11 II; § 9(6)]). Dieses Alkangemisch wird mit Schwefeldioxyd und Chlor behandelt, wobei Sulfochloride mit der Gruppe $—SO_2Cl$ entstehen. Diese werden durch Verseifung mit Natronlauge in sulfonsaure Salze umgewandelt.

Die Sulfochloride werden als Mersole, die Natriumalkylsulfonate als Mersolate bezeichnet. Diese Waschmittel haben etwa die Eigenschaften der Alkylsulfate.

d) *Alkylbenzolsulfonate.* Waschmittel mit hervorragenden Eigenschaften erhält man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkylderivate des Benzols [§ 11] und anschließende Neutralisation der entstandenen Sulfonsäuren. Die Alkylbenzole entstehen durch Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzolring durch einen langkettigen Alkylrest. Diese Sulfonate werden im VEB Leunawerke „Walter Ulbricht" hergestellt.

Neben den genannten neueren Waschmitteln werden in den Betrieben der modernen Waschmittelindustrie, zum Beispiel in den großen volkseigenen Fewa-Werken in Karl-Marx-Stadt und den Persil-Werken in Genthin, ständig neue Arten waschaktiver Substanzen entwickelt.

Die modernen Waschmittel werden zum Beispiel in der Textilveredlung beim Waschen, Färben und Appretieren verwendet.

Sie übertreffen in ihrer Wirkung bei weitem die Seife. Die Verwendung der Seife geht deshalb in der Industrie mehr und mehr zurück.

Auch im Haushalt haben die neuen Stoffe, unter anderen in Form von Fewa, Fit und bestimmten Kopfwaschmitteln, Eingang gefunden.

Auf der Grundlage einer verstärkten Gewinnung von synthetischen Monocarbonsäuren im VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben wird die Erzeugung von Seifen, Feinwasch- und Textilveredlungsmitteln beträchtlich gesteigert.

Zusammenfassung:

Unter Waschseife versteht man die Natrium- oder Kaliumsalze mittlerer und höherer Monocarbonsäuren. Seifenlösungen zeigen gute Waschwirkung (Emulgier- und Benetzungsvermögen), sind aber unbeständig gegen Säuren, Härtebildner und Salze.

Zur Herstellung von Seife benutzt man vor allem die Carbonatverseifung. Die nachteiligen Wirkungen der Seife werden durch Verwendung synthetischer Waschmittel vermieden.

§ 3 Wasserhärte und Wasserenthärtung

1. Die Wasserhärte. Wir haben gelernt, daß Wasser mit einem Gehalt an gelösten Calcium- oder Magnesiumsalzen den Waschprozeß mit Seife empfindlich stört (Versuch 8). Nun enthalten aber alle natürlichen Wässer, außer Regenwasser, diese Salze in wechselnden Mengen. In den meisten Fällen sind Calciumhydrogencarbonat, Magnesiumhydrogencarbonat und Calciumsulfat, gelegentlich aber auch Eisen-2-hydrogencarbonat und andere Schwermetallsalze im Wasser gelöst.

Der Gesamtgehalt an Erdalkalisalzen wird als *Härte* des Wassers bezeichnet, die Salze nennt man *Härtebildner*. Man unterscheidet:

a) die *vorübergehende oder temporäre Härte*: sie ergibt sich aus der Menge der gelösten Hydrogencarbonate des Calciums und Magnesiums. Diese Salze werden beim Sieden des Wassers als schwerlösliche Carbonate ausgefällt. Mit der Fällung ist auch diese Härte des Wassers beseitigt.

b) die *bleibende oder permanente Härte*: sie wird vor allem durch Sulfate (z. B. Calciumsulfat) und Silicate hervorgerufen. Im Gegensatz zur temporären Härte wird diese Härte durch Sieden nicht verändert. Zur Beseitigung werden bestimmte Chemikalien verwendet.

c) die *Gesamthärte*: sie ist die Summe temporärer und permanenter Härte.

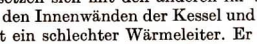
Die Wasserhärte wird in *Härtegraden* angegeben.

Wasser besitzt eine Härte von einem deutschen Härtegrad (1° dH), wenn 10 mg Calciumoxyd in einem Liter Wasser (oder 1 g Calciumoxyd in 100 l) gelöst sind; der Gehalt an Magnesiumsalzen wird auf Calciumoxyd umgerechnet (1 Mol MgO [40,3 g] ≙ 1 Mol CaO [56 g]).

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*.

Die Härte des Wassers ist nicht nur von der Beschaffenheit des Bodens abhängig, aus dem das Wasser kommt und durch den es fließt, sondern wechselt auch am gleichen Ort. So ist zum Beispiel in regenreichen Zeiten das Wasser salzärmer (weicher) als in Perioden ohne nennenswerte Niederschläge.

Abgesehen davon, daß ein mittlerer Gehalt an Härtebildnern, vor allem an Hydrogencarbonaten, den Geschmack des Trinkwassers verbessert, wirkt sich im allgemeinen die Wasserhärte nachteilig aus. Das gilt besonders für Wasser, das als Speisewasser für Dampfkessel verwendet wird. Beim Sieden entstehen aus den gelösten Hydrogencarbonaten schwerlösliche Carbonate, zum Beispiel:



$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Diese Carbonate setzen sich mit den anderen im Wasser gelösten Salzen (z. B. Calciumsulfat) an den Innenwänden der Kessel und in den Rohren als *Kesselstein* ab. Kesselstein ist ein schlechter Wärmeleiter. Er verursacht Wärmestauungen und damit Überhitzungen der Kesselwand, die zu Ausbeulungen und Rissen in den Blechen, in besonders ungünstigen Fällen sogar zu Explosionen führen können. Außerdem steigt der Brennstoffverbrauch beträchtlich.

Ebenso macht sich die Wasserhärte in verschiedenen Zweigen der chemischen Industrie nachteilig bemerkbar (z. B. in der Bierbrauerei und bei der Zuckergewinnung).

Beim Waschen mit Seifen bilden sich schmierige, schwerlösliche Calcium- und Magnesiumseifen, die nicht schäumen und deshalb keine Waschwirkung besitzen. Die Härte des Wassers führt daher zu Seifenverlusten (Abb. 18), aber auch zu Schädigungen der Gewebe.

Herabsetzung und weitgehende Beseitigung der Wasserhärte ist eine der wichtigsten Aufgaben der Chemiker und Ingenieure in Wasserwerken und Betrieben. Eine sorgfältig durchgeführte und ständig überwachte Wasserenthärtung gewährleistet eine hohe Leistung der Dampfkessel und schützt das Material vor zu schneller Abnützung.

Wir wollen nun die Grundprinzipien der technischen Wasserenthärtung behandeln und beantworten zunächst die Frage, wie man die Wasserhärte bestimmt.

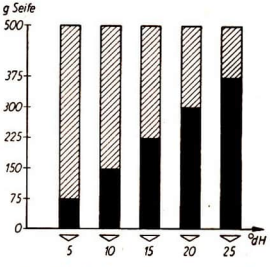


Abb. 18 Seifenverluste von 500 g Seife in 100 l Wasser verschiedener Härte

Die schwarz gezeichneten Säulen veranschaulichen die Seifenverluste.

2. Die Bestimmung der Wasserhärte. Wir bestimmen zunächst die Gesamthärte des Wassers. Von den verschiedenen Methoden behandeln wir die von *Boutron* und *Boudet*, die im allgemeinen für Härtebestimmungen von Wasser angewandt wird. Das Prinzip dieser Härtebestimmung erkennt man in dem folgenden Versuch:

Versuch 16: 2 g Kernseife werden in 100 cm³ warmem, destilliertem Wasser gelöst. Dann stellen wir uns eine Lösung von Calciumhydrogencarbonat [9; § 21] und eine kaltgesättigte Lösung von Calciumsulfat her.

Von fünf großen Reagenzgläsern (28 mm · 180 mm) füllen wir:

a) das erste mit 20 cm³ destilliertem Wasser,

b) das zweite mit 10 cm³ der Hydrogencarbonatlösung und 10 cm³ destilliertem Wasser,

c) das dritte mit 20 cm³ der Hydrogencarbonatlösung,

d) das vierte mit 10 cm³ der Calciumsulfatlösung und 10 cm³ destilliertem Wasser und

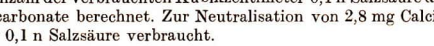
e) das fünfte Glas mit 20 cm³ der Calciumsulfatlösung.

Zu jeder der fünf Lösungen geben wir 2 cm³ Seifenlösung, verschließen nun die Reagenzgläser mit Stopfen und schütteln kräftig. Bei Lösung a) bleibt das Wasser klar; es entsteht eine hohe Schicht von haltbarem Schaum, bei den Lösungen b) bis e) bilden sich weiße, flockige Niederschläge, aber kein haltbarer Schaum. Wir versetzen die Lösungen b) bis e) nochmals mit je 2 cm³ Seifenlösung, schütteln die Reagenzgläser wieder kräftig und wiederholen Zugabe und Schütteln, bis ein bleibender Schaum entstanden ist. (Zweckmäßig ist es, wenn der Niederschlag nach Zugabe von 4 cm³ Seifenlösung abfiltriert wird.)

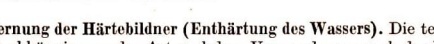
Aus dem Versuch erkennen wir: Gibt man zu hartem Wasser eine Seifenlösung, so entsteht ein schwerlöslicher Niederschlag. Sind durch eine hinreichende Menge an Seifenlösung die Kationen der Härtebildner ausgefällt, dann bildet sich beim Schütteln der Lösung ein haltbarer Schaum. Je härter das Wasser, um so mehr Seifenlösung wird benötigt, ehe sich ein haltbarer Schaum bildet. Bei der Wasserhärtebestimmung nach *Boutron* und *Boudet* wird aus der Menge der verbrauchten Seifenlösung der Gehalt an Härtebildnern (die Härte des Wassers) berechnet.

In den Laboratorien verwendet man zur Bestimmung der Wasserhärte nach dieser Methode spezielle Seifenlösungen, Schüttelzylinder und Zulaufgefäße (Abb. 19 und 20). Bei diesen Zulaufgefäßen kann unmittelbar der Gesamtgehalt an Härtebildnern in °dH abgelesen werden.

Die temporäre Härte des Wassers wird meist durch Titration mit 0,1 n Salzsäure bestimmt, wobei Methylrot (oder Methylorange) als Indikator dient. Nach den Umsetzungen



$$Ca(HCO_3)_2 + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,CO_2 \uparrow \quad \text{und}$$



$$Mg(HCO_3)_2 + 2\,HCl \longrightarrow MgCl_2 + 2\,H_2O + 2\,CO_2 \uparrow$$

wird aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter 0,1 n Salzsäure die Menge der Hydrogencarbonate berechnet. Zur Neutralisation von 2,8 mg Calciumoxyd wird 1 cm³ der 0,1 n Salzsäure verbraucht.

3. Die Entfernung der Härtebildner (Enthärtung des Wassers). Die technische Enthärtung ist abhängig von der Art und dem Verwendungszweck des Wassers. Man unterscheidet:

a) *thermische Enthärtung,*
b) *Enthärtung durch chemische Ausfällung der Härtebildner* und
c) *Enthärtung durch Ionenaustausch.*

a) Bei der thermischen Enthärtung wird das Wasser erhitzt. Dabei fallen die gelösten Hydrogencarbonate als schwerlösliche Carbonate aus und setzen sich in den Reinigern ab.

Mit diesem Verfahren wird jedoch nur die temporäre Härte, und zwar nur zum Teil beseitigt. Das Wasser muß zur besseren Enthärtung zusätzlich durch chemische Ausfällung der Härtebildner oder Ionenaustausch enthärtet werden. Die thermische Enthärtung ist besonders dann vorteilhaft, wenn das Wasser einen hohen Gehalt an Hydrogencarbonaten hat.

b) Die chemischen Verfahren zur Wasserenthärtung beruhen darauf, daß man durch Zugabe von Calciumoxyd, Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd oder Trinatrium-

Abb. 19 Schüttelkölbchen zur Wasserhärtebestimmung nach *Boutron* und *Boudet*

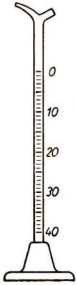


Abb. 20 Bürette zur Wasserhärtebestimmung nach *Boutron* und *Boudet*

phosphat die Erdalkalisalze in schwerlösliche Verbindungen überführt. Der Grad der Enthärtung richtet sich nach der Löslichkeit der ausgefällten Erdalkalisalze, das heißt, je schwerer löslich das Erdalkalisalz ist, desto vollständiger ist die Enthärtung.

Das weitaus am häufigsten angewendete Fällungsverfahren ist das *Kalk-Soda-Verfahren*. Dabei wird die temporäre Härte durch Zugabe von gesättigter Calciumhydroxydlösung (Kalkwasser), die permanente Härte durch Zusatz von Natriumcarbonat (Soda) beseitigt. Das Prinzip dieses Verfahrens wird durch folgende Versuche veranschaulicht:

Versuch 17: Hartes (hydrogencarbonathaltiges) Wasser wird mit einer klaren Lösung von Calciumhydroxyd versetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Calcium- beziehungsweise Magnesiumcarbonat.

Versuch 18: Wir versetzen Calciumsulfatlösung mit Natriumcarbonatlösung. Es bildet sich ein weißer Niederschlag von Calciumcarbonat.

Das nach dem Kalk-Soda-Verfahren enthärtete Wasser enthält noch eine geringe Resthärte[1]), die für die Verwendung des Wassers als Kesselspeisewasser beseitigt werden muß. Die restlichen Härtebildner werden mit Trinatriumphosphat (Na_3PO_4) als Phosphate ausgefällt. Es bleibt dann eine Härte von 0,1° dH zurück.

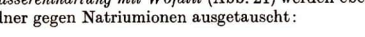
Trotz der guten Ergebnisse, die man erreicht, enthärtet man das Wasser im allgemeinen nicht mit Trinatriumphosphat, da der hohe Preis dieses Salzes das Verfahren unwirtschaftlich macht. Man wendet gegenwärtig meist die Wasserenthärtung durch Ionenaustausch an.

c) Für die Wasserenthärtung durch Ionenaustausch verwendet man bestimmte Natrium-alumosilicate (*Permutite* und *Zeolithe*) [11 I; § 10 (2)] und Kunstharze (*Wofatite*). Diese Verbindungen tauschen die Ionen der Härtebildner gegen andere Ionen aus.

Beim *Permutitverfahren* werden künstliche Natrium-alumosilicate verwendet, die man durch Zusammenschmelzen von Kaolin (Tonerde), Orthoklas (Feldspat) sowie Natriumcarbonat und anschließendem Auslaugen der wasserlöslichen Silicatanteile aus der Schmelze herstellt. Natriumpermutit wird gekörnt und in große eiserne Zylinder gefüllt, die von dem harten Wasser durchflossen werden. Dabei tritt ein Austausch der Natriumionen des Permutits gegen die Calcium- beziehungsweise Magnesiumionen der Härtebildner ein.

Mit dem Permutitverfahren werden die Calcium- und Magnesiumionen weitgehend aus dem Wasser entfernt. In der Praxis enthärtet man das Wasser nach dem Kalk-Soda-Verfahren bis auf etwa 4° dH und entfernt dann die restliche Härte mit Permutit.

Bei der *Wasserenthärtung mit Wofatit* (Abb. 21) werden ebenfalls die Kationen der Härtebildner gegen Natriumionen ausgetauscht:



$$Ca^{++} + Na_2\text{-Wofatit} \longrightarrow Ca\text{-Wofatit} + 2Na^{+}.$$

[1]) Die Resthärte ist besonders von der Temperatur abhängig. Enthärtet man Wasser nach dem Kalk-Soda-Verfahren und erwärmt dabei 2 Stunden auf 70° C, so beträgt die Resthärte 2,8 °dH. Erwärmt man auf 80 °C, dann beträgt die Resthärte nur noch 0,8 °dH.

Mit bestimmten Wofatiten ist es auch möglich, nacheinander sowohl die Kationen als auch die Anionen der Härtebildner auszutauschen (*Vollentsalzung*). Man läßt das Wasser zuerst durch ein Wofatitfilter fließen, in dem die Kationen der enthaltenen Salze gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden:

$$CaSO_4 + H_2\text{-Wofatit} \longrightarrow Ca\text{-Wofatit} + H_2SO_4.$$

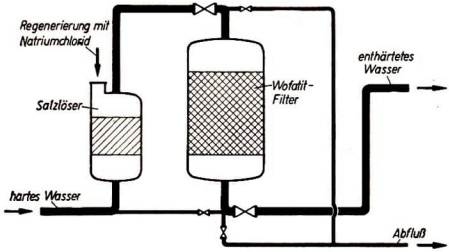
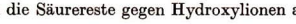


Abb. 21 Schema einer Wofatit-Wasserenthärtungsanlage
Das harte Wasser passiert das Wofatitfilter, in dem die Kationen der Härtebildner gegen Natriumionen ausgetauscht werden. Ist die Austauschfähigkeit des Wofatits erschöpft, so wird eine Natriumchloridlösung (hergestellt im Salzlöser) zur Regenerierung des Austauschers durch die Filter geleitet.

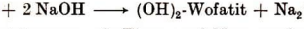
Das entstandene säurehaltige Wasser reagiert noch mit einem Anionenaustauscher:



$$H_2SO_4 + (OH)_2\text{-Wofatit} \longrightarrow 2\,H_2O + SO_4\text{-Wofatit}.$$

Im zweiten Filter werden die Säurereste gegen Hydroxylionen ausgetauscht; es bildet sich Wasser.

Sämtliche Ionenaustauscher (sowohl Permutite als auch Wofatite) können *regeneriert* werden, wenn ihre Austauschkapazität erschöpft ist. Kationenaustauscher werden entweder mit Natriumchloridlösung oder Salzsäure regeneriert:



$$Ca\text{-Wofatit} + 2\,NaCl \longrightarrow Na_2\text{-Wofatit} + CaCl_2,$$

Anionenaustauscher mit Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung:

$$SO_4\text{-Wofatit} + 2\,NaOH \longrightarrow (OH)_2\text{-Wofatit} + Na_2SO_4.$$

Andere Wasserverunreinigungen, wie Eisen- und Mangansalze sowie Silicate, werden nach speziellen Verfahren beseitigt, die hier nicht behandelt werden.

II. KAPITEL

Kohlenhydrate

§ 4 Zucker

1. Allgemeines über Kohlenhydrate. In der Stoffklasse der Kohlenhydrate wird eine wichtige Gruppe von Naturstoffen zusammengefaßt, zu denen die Zuckerarten, die Stärke und die Cellulose gehören. Alle Verbindungen dieser Stoffklasse bestehen aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Da Sauerstoff und Wasserstoff, analog dem Wasser (H_2O), im Verhältnis 2 : 1 enthalten sind, gab man diesen Verbindungen die allgemeine Summenformel $C_m(H_2O)_n$. Unter der Annahme, daß diese Stoffe eine Art Hydrate des Kohlenstoffs seien, nannte man sie „Kohlenhydrate". Diese Annahme erwies sich jedoch als falsch. Die modernen Ansichten über den Bau der Kohlenhydrate werden wir im Abschnitt 2 dieses Paragraphen kennenlernen.

Die Kohlenhydrate werden nach ihrem Verhalten gegen Säuren meist in drei große Gruppen eingeteilt: Wird ein Kohlenhydrat durch Säurehydrolyse in einfachere Kohlenhydrate gespalten, so gehört die Verbindung entweder zur Gruppe der *Oligosaccharide*[1]) oder zu der der *Polysaccharide*[2]). Ist bei einem Kohlenhydrat eine Säurespaltung nicht möglich, so gehört es zur Gruppe der *Monosaccharide*. Die Monosaccharide werden nach der Zahl der in einem Molekül vorkommenden Sauerstoffatome eingeteilt, zum Beispiel in Pentosen ($C_5H_{10}O_5$), Hexosen ($C_6H_{12}O_6$) usw.

Die Zahl der Kohlenstoffatome braucht nicht immer mit der Zahl der Sauerstoffatome übereinzustimmen. Zur Gruppe der Pentosen gehört zum Beispiel die Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$, die oft in zuckerhaltigen Naturstoffen vorkommt.

2. Die Struktur der Monosaccharide. Durch eingehende Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß die Monosaccharide (Einfachzucker) Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen sind. Sie enthalten neben mehreren Hydroxylgruppen entweder die Gruppe —CHO oder —CO, sind also Hydroxyalkanale oder Hydroxyalkanone.

Die wichtigsten Einfachzucker sind Hexosen mit der Bruttoformel $C_6H_{12}O_6$. Zu ihnen gehören die Glucose (Pentahydroxyhexanal, *Traubenzucker*)

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$$

und die Fructose (Pentahydroxyhexanon, *Fruchtzucker*),

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2OH.$$

---

[1]) Oligosaccharide (griech. olígos = wenig, sákcharon = Zucker) liefern bei der Säurespaltung nur wenig Moleküle einfacher Kohlenhydrate (Zucker).

[2]) Die Polysaccharide (griech. polýs = viel) zerfallen bei der Säurespaltung in viele Moleküle einfacher Kohlenhydrate.

Wir wollen die Struktur der Glucose erläutern. Aus der angegebenen Formel geht hervor, daß die Glucose ein Alkanal ist. Wir müssen also alle für die Alkanale typischen Reaktionen an der Glucose [§ 4 (7)] beobachten können. Dazu werden die folgenden Versuche ausgeführt.

Versuch 19: Zu einer ammoniakalischen Silbersalzlösung [11 II; Versuch 28] in einem Reagenzglas geben wir die gleiche Menge 10%ige Glucoselösung und erwärmen, indem wir das Reagenzglas in ein Becherglas mit heißem Wasser stellen.

Aus dem Versuch erkennen wir, daß Glucoselösung ebenso wie Alkanale ammoniakalische Silbersalzlösung zu metallischem Silber reduziert.

Versuch 20: Wir mischen gleiche Teile Fehlingscher Lösung I und II (zusammen etwa 4 cm³), so daß eine klare, tiefblaue Lösung entsteht [11 II; Versuch 29], fügen 1 cm³ 10%ige Glucoselösung hinzu und erhitzen zum Sieden. Die blaue Farbe der Lösung schlägt nach Olivgrün um. Schließlich fällt (ziegelrotes) Kupfer(I)-oxyd aus.

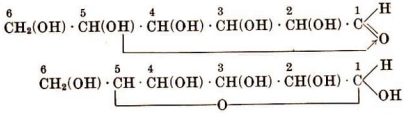
Glucoselösung reduziert wie Alkanale eine Mischung von Fehlingscher Lösung I und II.

Versuch 21: Wir versetzen 1 cm³ Nylanders Reagenz [11 II; Versuch 30] mit 3 cm³ 10%iger Glucoselösung und erwärmen. Nach kurzer Zeit scheidet sich schwarzes Wismut aus.

Auch dieser Versuch zeigt, daß sich Glucose wie ein Alkanal verhält. Es reduziert Nylanders Reagenz zu schwarzem metallischem Wismut.

Wie durch die Versuche 19 bis 21 bestätigt wurde, wirkt Glucoselösung wie Alkanale reduzierend [11 II; § 15]. Wir können hieraus schließen, daß Glucose ein Alkanal ist. Im Gegensatz dazu stehen aber andere Eigenschaften der Glucose, die auf Abwesenheit der Gruppe $-C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$ schließen lassen. Man nahm deshalb Besonderheiten im Bau der Glucosemoleküle an.

Aus genauen Untersuchungen weiß man, daß es zwei verschiedene Isomere der Glucose gibt, eine *Ketten-* (*Oxo-*) und eine *Ring-* (*Cyclo-*) *Form*. Die Umwandlung der Ketten- in die Ringform und umgekehrt erfolgt sehr leicht. 1926 bewies Haworth, daß bei der Cycloform im allgemeinen ein Ringschluß zwischen dem ersten und fünften Kohlenstoffatom vorliegt. Man kann den Ringschluß durch die folgenden Gleichungen schematisch kennzeichnen:

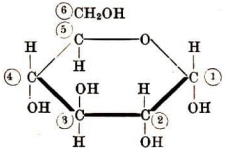


Die Erscheinung, daß eine organische Verbindung verschiedene isomere Formen bildet, die leicht ineinander übergehen, wird als Tautomerie[1]) bezeichnet.

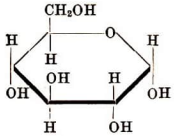
[1]) Tautomerie (griech. to autó = dasselbe, méros = Teil), weil beide Formen die gleiche Zusammensetzung haben.

Aus dem kettenförmigen Glucosemolekül entsteht ein ringförmiges durch Umlagerung des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 5 an die Alkanalgruppe $-C\overset{H}{=}O$ [Kohlenstoffatom 1, Formel (1)], so daß dort die Doppelbindung des Sauerstoffs aufgerichtet wird. Es entsteht die Gruppe $>C\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$. Die vier Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms 1 sind wie folgt abgesättigt; drei durch die Bindungen des Kohlenstoffatoms 1 mit einem Wasserstoffatom, mit einer Hydroxylgruppe und mit dem Kohlenstoffatom 2, die vierte durch die Verknüpfung des Kohlenstoffatoms 1 über das Sauerstoffatom der gespaltenen Hydroxylgruppe mit dem Kohlenstoffatom 5, an das diese Hydroxylgruppe gebunden war. Der Ring wird also durch eine *Sauerstoffbrücke* geschlossen.

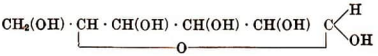
Bereits in der Formel (2) erkennen wir die Sauerstoffbrücke; die Ringform des Glucosemoleküls tritt jedoch erst bei der folgenden Darstellung deutlich hervor (*Tollenssche Ringformel*):



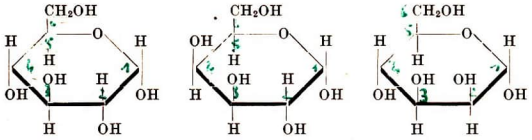
Aus Gründen der Übersichtlichkeit läßt man die Kohlenstoffatome des Ringes in der schematischen Darstellung weg:



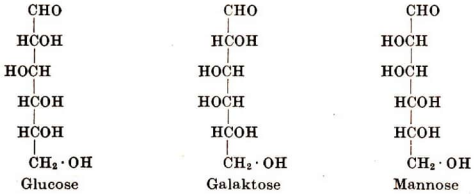
Stellen wir uns den heterocyclischen Sechsring als ebenes Sechseck vor, dessen stark gezeichnete Kanten dem Beschauer zugekehrt sind, so wird aus der Richtung der Valenzstriche ersichtlich, auf welcher Seite des Sechsringes (oder an welcher Stelle im Raum) die Wasserstoffatome beziehungsweise die Hydroxylgruppen liegen. Diese räumliche Anordnung der Atome beziehungsweise Atomgruppen ist von grundsätzlicher Bedeutung, denn bei sterischen (d. h. räumlichen) Verschiedenheiten ergeben sich verschiedene Verbindungen; zum Beispiel entsprechen der Strukturformel



mehrere Hexosen, von denen drei angeführt werden sollen:



Die sterischen Verschiedenheiten bei den kettenförmigen Verbindungen werden wie folgt dargestellt:



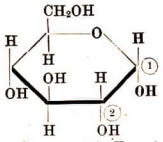
Glucose, Mannose und Galaktose treten in den Lösungen sowohl in der Ketten- wie in der Ringform auf; zwischen beiden Formen besteht ein Gleichgewicht, das stark nach der Cycloform hin verschoben ist.

Wichtig ist, daß auch die Cycloform trotz fehlender Alkanalgruppe —CHO reduzierend wirken kann. Die Ursache dafür ist die im Ring befindliche Sauerstoffbrücke, welche die benachbarte Hydroxylgruppe (am Kohlenstoffatom 1) besonders aktiviert. Die anderen Hydroxylgruppen zeigen kein Reduktionsvermögen.

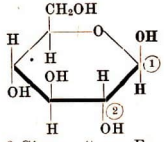
Dieses Beispiel lehrt uns, daß wir beim Studium der Eigenschaften von Atomen oder Atomgruppen im Molekül nicht formal verfahren dürfen. Die Eigenschaften sind nichts Absolutes, sondern müssen stets im Zusammenhang mit den Besonderheiten des jeweiligen Molekülaufbaues betrachtet werden.

Die Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 1 zeigt außer dem Reduktionsvermögen noch eine andere Eigenschaft: Sie kann verschiedene Lagen im Raume einnehmen, das heißt, sie kann zur Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 2 sowohl in cis- als auch in trans-Stellung[1]) stehen. Diese Isomeren nennt man die α- und die β-Form der Glucose.

[1]) Liegen die Hydroxylgruppen der Kohlenstoffatome 1 und 2 auf der gleichen Seite des Ringes, so spricht man von cis-Stellung, liegen sie auf verschiedenen Seiten, von trans-Stellung.



α-Glucose (cis-Form)



β-Glucose (trans-Form)

In wäßriger Lösung stellt sich zwischen α- und β-Glucose ein Gleichgewicht ein.

3. Bildung der Monosaccharide. Die grünen Pflanzen bilden aus Kohlendioxyd und Wasser mit Hilfe der Energie des Sonnenlichtes und mittels Chlorophyll als Katalysator Kohlenhydrate (Photosynthese). Dieser Prozeß wird als *Assimilation* bezeichnet[1]):

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O + \text{Lichtenergie} \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2.$$

Die Synthese der Kohlenhydrate ist im Laboratorium nur in langwierigen und komplizierten chemischen Prozessen möglich. Die ersten Versuche zur künstlichen Herstellung von Zucker unternahm im Jahre 1861 der russische Chemiker Alexander Butlerow [§ 10]. Er ließ eine wäßrige Lösung von Calciumhydroxyd auf polymerisiertes Methanal einwirken und erhielt einen süßen Sirup, mit dem viele Reaktionen der einfachen Zuckerarten durchgeführt werden konnten.

Der erste Wissenschaftler, der einheitliche Zucker (Glucose u. a.) aus Methanal und anderen Alkanalen synthetisch herstellte, war der deutsche Chemiker Emil Fischer [§ 4 (9)].

4. Vorkommen und Eigenschaften der Monosaccharide. Monosaccharide kommen oft frei in der Natur vor, zum Beispiel Glucose und Fructose, am häufigsten in süßen Früchten. Sie sind die Bausteine vieler Oligo- und Polysaccharide (z. B. des Rohrzuckers, der Stärke, der Cellulose).

Die Monosaccharide sind farblose Stoffe, die sich leicht in Wasser, jedoch schwer in Äthanol lösen. Die Lösungen reagieren neutral. Die bekanntesten Monosaccharide schmecken süß, doch gibt es auch geschmackfreie und bitter schmekkende Monosaccharide.

Monosaccharide werden beim Erhitzen zunächst braun und gehen schließlich in Zuckerkohle über.

Versuch 22: Wir erhitzen etwas Glucose in einem trockenen Reagenzglas. Nach kurzer Zeit bräunt sich die Masse und geht bei kräftigem Erhitzen in schwarze Zuckerkohle über.

Erwärmt man ein Monosaccharid mit starken Laugen, so beobachtet man Verharzung und Zersetzung.

Versuch 23: 2 cm³ 10%iger Glucoselösung werden mit 4 cm³ 40%iger Natronlauge zum Sieden erhitzt. Wir beobachten eine Gelbfärbung, die nach Braun umschlägt.

---

[1]) Über die Assimilation vgl.: Lehrbuch der Biologie für das 9. Schuljahr, Botanik. Berlin 1957, S. 52ff.

Beim Erwärmen mit verdünnten Laugen geht zum Beispiel Fructose in Glucose über. Deshalb reduzieren Fructoselösungen in Gegenwart von Alkalien ebenso wie Glucoselösungen.

Da Fehlingsche Lösung, alkalische Silbersalzlösung und Nylanders Reagenz Alkalien enthalten, reagieren diese Lösungen mit Fructose ebenso wie mit Glucose. Wir können dieses an Hand folgenden Versuches feststellen:

Versuch 24: Wir versetzen eine Fructoselösung mit Nylanders Reagenz und erwärmen. Nach kurzer Zeit wird die Lösung durch ausgefälltes Wismut schwarz.

Durch den Versuch 25 lernen wir eine weitere Eigenschaft der Monosaccharide kennen.

Versuch 25: In einem Reagenzglas werden 3 cm³ 10%iger Glucoselösung mit wenigen Tropfen 10%iger Kupfersulfatlösung und dann mit 2 cm³ 10%iger Natronlauge versetzt. Es bildet sich eine tiefblaue Lösung, aus der beim Sieden Kupfer(I)-oxyd ausgeschieden wird.

Aus dem Versuch erkennen wir: Gibt man zu der Lösung eines Monosaccharides (Glucose) Kupfersulfatlösung und Natronlauge, so bildet sich eine komplexe Kupfer(II)-Glucose-Verbindung, die sich mit tiefblauer Farbe löst. Beim Erhitzen wird das zweiwertige Kupfer zu einwertigem reduziert; es fällt aus der alkalischen Lösung als Kupfer(I)-oxyd aus (*Trommersche Probe*).

5. Die Äthanolgärung. Es gibt Zuckerarten, die in Gegenwart bestimmter Hefepilze (*Saccharomyces*) zu Äthanol vergoren werden. Verhältnismäßig schnell vergären die Monosaccharide Glucose, Fructose und Mannose, ferner die Disaccharide Saccharose und Maltose. Schwer vergärbar sind Galaktose und Lactose. Von der großen Zahl der Zuckerarten kommen für die Äthanolgärung nur wenige in Frage.

Der exotherme *Gärungsprozeß* wird im wesentlichen, das heißt zu 85 bis 95% durch die folgende Gleichung gekennzeichnet:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\,C_2H_5 \cdot OH + 2\,CO_2 \uparrow .$$

Außer Äthanol und Kohlendioxyd entstehen durch Nebenreaktionen in kleineren Mengen Nebenprodukte wie Butanole, Pentanole, Propantriol-(1, 2, 3), Äthanal, Methansäure, Äthansäure, Ester und andere Verbindungen.

Die chemischen Reaktionen des Gärungsprozesses sind noch nicht in allen Phasen erforscht. Der Prozeß wird durch die in der Hefe enthaltene Fermentgruppe, die Zymase, bewirkt.

Der Gärungsablauf in einer Zuckerlösung unterliegt verschiedenen Einflüssen. Er ist zunächst abhängig von der Temperatur. Unterhalb 5° C und oberhalb 50° C verliert die Hefe ihre Gärwirkung. Am günstigsten ist eine Temperatur zwischen 30 und 37° C. Die Zuckerlösungen dürfen ferner nicht zu konzentriert sein, weil die Hefezellen in solchen Fällen durch osmotische Einflüsse geschädigt werden. Außerdem wirkt das bei der Gärung entstehende Äthanol, sobald es in einer Konzentration von 15 bis 20% vorliegt, als Gärungsgift, weil es die Fermentwirkung hemmt. Die einzelnen Hefearten verhalten sich gegenüber diesen Einflüssen verschieden.

Schließlich benötigt die Hefe für ihr Wachstum Nährstoffe, und zwar hauptsächlich Kalium- und Magnesiumsalze, Phosphate und Stickstoffverbindungen. In den durch Pressung gewonnenen Fruchtsäften oder in Pflanzenextrakten (zum Beispiel im wäßrigen Auszug von Gerstenmalz) finden sich die Nährsalze in ausreichender Menge; diese Lösungen vergären gut. Wenn man aber reine Zuckerlösung mit Hefe versetzt, so findet entweder keine oder nur eine sehr träge Gärung statt, denn es fehlen die Hefenährsalze.

Die Gärung kann unterbunden werden, wenn man die Hefe durch Erhitzen auf 100 °C oder durch Chemikalien abtötet. Diese Möglichkeit benutzt man bei der Konservierung von Süßmost.

Wir führen folgenden Versuch zur Gärung aus:

Versuch 26: Zu zehn Teilen einer 10%igen Glucoselösung werden frische Hefe und ein Teil Nährlösung gegeben.
Die Nährlösung stellt man her, indem man in 100 cm³ Leitungs- oder Brunnenwasser folgende Stoffe auflöst:

6 g Ammoniumnitrat,
1,2 g Dinatriumhydrogenphosphat,
0,8 g Kaliumdihydrogenphosphat und
0,4 g Magnesiumsulfat.

Einen Teil der mit Hefe und Nährsalzen versetzten Glucoselösung geben wir in ein Gärröhrchen (Abb. 22). Einen weiteren Teil erhitzen wir zum Sieden und füllen damit ein zweites Gärröhrchen. Ein drittes Gärröhrchen füllen wir mit einer Mischung aus vier Teilen der anfangs hergestellten Flüssigkeit und einem Teil Äthanol. Schließlich versetzen wir einige Kubikzentimeter der hergestellten Glucoselösung in einem weiterem Gärröhrchen mit etwas 2-Hydroxybenzolcarbonsäure (Salicylsäure).
Wir stellen nun die Gärröhrchen in einen Trockenschrank mit der für die Gärung günstigen Temperatur von 35 °C. Im Gärröhrchen I beobachten wir bereits nach kurzer Zeit den Beginn der Gärung (Entwicklung von Kohlendioxyd). In den anderen Röhrchen bleibt die Gärung aus.

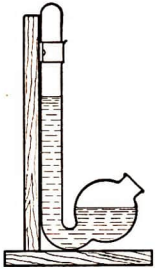


Abb. 22 Gärröhrchen

Die Äthanolgärung wird zur Herstellung von Äthanol und äthanolhaltigen Getränken angewandt [§ 5]. Sie vollzieht sich außerdem beim Backen, sofern dem Teig Hefe oder Sauerteig zugesetzt wurde.

6. Optische Aktivität. Läßt man durch eine Zuckerlösung polarisiertes Licht fallen, so wird die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes um einen bestimmten Winkel gedreht. Diese Erscheinung nennt man *optische Aktivität*. Die Drehung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes kann (für einen der Einfallsrichtung des Lichtes entgegenschauenden Beobachter) nach rechts (d. h. im Uhrzeigersinn) oder links erfolgen. Betrag und Richtung der Ablenkung sind charakteristische Größen für die zu untersuchende Verbindung. Durch zahlreiche Versuche hat man festgestellt, daß optische Aktivität immer dann auftritt, wenn die Verbindungen *asymmetrische Kohlenstoffatome* enthalten, das heißt Kohlenstoffatome, deren vier

Valenzen durch verschiedene Atome oder Atomgruppen abgesättigt sind.

Eine uns bereits bekannte Verbindung, deren Molekül ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, ist die 2-Hydroxypropansäure [11 II; § 17 (9)]. Abb. 23 veranschaulicht die Anordnung der verschiedenen Atome und Atomgruppen am asymmetrischen Kohlenstoffatom dieser Säure. Wie wir sehen, tritt diese Verbindung in zwei isomeren Formen auf, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten. Man nennt diese Art der Isomerie *Stereoisomerie, Raumisomerie* oder *Spiegelbildisomerie*. 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 Molekülmodelle* in die Papierebene erhält, zum Beispiel

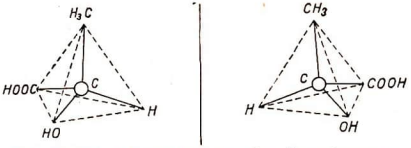


Abb. 23 Tetraedermodelle von den Stereoisomeren der 2-Hydroxypropansäure

für die Stereoisomeren der 2-Hydroxypropansäure. Man muß aber beachten, daß die Moleküle in keinem Fall flächenhaft sind[1]).

Stereoisomere Verbindungen drehen die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes, und zwar nach rechts oder nach links, je nachdem, welche der beiden isomeren Formen einer Verbindung vorliegt. So unterscheidet man zum Beispiel eine *rechtsdrehende* (+)-*Glucose* und eine *linksdrehende* (—)-*Glucose*.

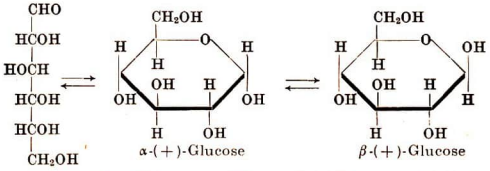
Tritt eine Verbindung als Gemenge gleicher Teile der rechts- und linksdrehenden Form auf, so ist diese Verbindung optisch inaktiv. Man spricht in diesem Fall von einem *racemischen Gemisch*[2]) (*Racemat*).

7. Einige wichtige Monosaccharide. a) (+)-*Glucose* (*Traubenzucker*) $C_6H_{12}O_6$ tritt in zwei tautomeren Formen, der Ketten- und der Ringform, auf; die Ringform kann in der α- oder β-Form vorliegen.

---

[1]) Im Gegensatz zu den räumlichen Modellen lassen sich Projektionsformeln durch Drehung, in diesem Fall um die Achse CH_3—C—COOH zur Deckung bringen. Diese Operation ist jedoch unzulässig, da man diese Formeln nur in der Projektionsebene drehen darf.

[2]) Dieser Ausdruck ist von der lateinischen Bezeichnung der Traubensäure (acidum racemicum) abgeleitet; bei der Traubensäure wurde dieses Verhalten zuerst beobachtet. Traubensäure ist ein optisch inaktives Gemisch von gleichen Teilen (+)- und (—)-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure).



Glucose kommt in vielen Pflanzen, im Blut und im Honig vor. Sie ist ferner der Grundbaustein der Stärke und Cellulose. Auch im Harn Zuckerkranker ist Glucose enthalten.

Von großer Bedeutung ist die Bildung von Glucose durch den fermentativen Abbau von Stärke[1]). Dieser Abbau wird auch industriell durchgeführt. Man erhält dabei Zuckerlösungen, die meist zu Äthanol vergoren werden.

Glucose wird durch Hydrolyse von Kartoffel- oder Maisstärke gewonnen, neuerdings auch durch Säurehydrolyse von Cellulose („*Holzverzuckerung*") [§ 6 (5)].

Das industrielle Produkt wird als *Stärkezucker*, in reiner Form als *Dextrose* oder *Dextropur* bezeichnet. Auch als dickflüssiger, meist farbloser „*Stärkesirup*" (weißer Sirup) wird Glucose verwendet. In der Medizin dient Glucose als Nährmittel, das der Körper besonders rasch aufnimmt, und in der Pharmazie als Grundmasse für Pillen und Tabletten. Stärkesirup wird in der Likörfabrikation und zur Herstellung von Zuckerwaren verwendet. Größere Mengen von Stärkezucker dienen auch zur Herstellung von *Zuckerfarbe*: Durch Erhitzen auf 210°C erhält man eine schwarzbraune Masse, die bitter schmeckt und zum Färben von Bier, Essig, Tunken und anderem benutzt wird.

b) (—)-*Fructose* (*Fruchtzucker*), $C_6H_{12}O_6$, ist (immer neben Glucose) in den meisten süßen Früchten und im Honig enthalten. Sie löst sich leicht in Wasser und wird durch Hefe vergoren. (—)-Fructose, die linksdrehend ist und deswegen auch als *Laevulose* bezeichnet wird, schmeckt sehr süß. Sie ist ein Baustein verschiedener höherer Kohlenhydrate.

8. Oligosaccharide. Als *Oligosaccharide* werden solche Zucker (Kohlenhydrate) bezeichnet, die aus zwei bis sechs Monosacchariden aufgebaut sind. Je nach der Zahl der Monosaccharidmoleküle, die bei der Hydrolyse entstehen, teilt man die Oligosaccharide in *Disaccharide*, *Trisaccharide*, *Tetrasaccharide* usw. ein. Wir besprechen im folgenden nur Disaccharide, weil sie für die Ernährung besonders wichtig sind.

Die Disaccharide sind aus zwei Monosaccharidresten aufgebaut. Die wichtigsten Vertreter dieser Stoffgruppe kann man sich aus zwei Molekülen Hexose $C_6H_{12}O_6$ unter Abspaltung von einem Molekül Wasser entstanden denken. Sie haben daher die Summenformel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Monosaccharidreste sind über ein Sauerstoffatom miteinander verknüpft. Diese Verknüpfung wurde durch die Reaktion von zwei Hydroxylgruppen unter Wasserabspaltung ermöglicht. Sie kann zwischen der redu-

[1]) Vgl. Lehrbuch der Biologie für das elfte Schuljahr, Anthropologie. Berlin 1954, S. 59ff. (Abschnitt c).

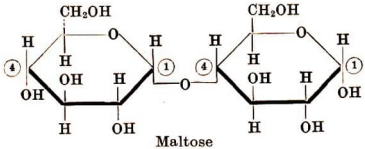
zierenden (durch die Sauerstoffbrücke aktivierten) Hydroxylgruppe des einen Moleküls und der gleichen Gruppe des anderen Moleküls erfolgen. Das Ergebnis ist ein Disaccharid ohne reduzierende Gruppen, das darum aus Fehlingscher Lösung kein Kupfer(1)-oxyd abscheidet. Wenn aber die Verknüpfung (unter Wasserabspaltung) mit irgendeiner anderen Hydroxylgruppe des zweiten Monosaccharides erfolgt, so entstehen Disaccharide, die (wie die Monosaccharide) zum Beispiel Fehlingsche Lösung und Nylanders Reagenz reduzieren.

Versuch 27: Drei Reagenzgläser werden mit 3 bis 4 cm³ Fehlingscher Lösung gefüllt. In das erste Glas geben wir außerdem 1 cm³ 10%ige Saccharoselösung, in das zweite die gleiche Menge Maltose- und in das dritte die gleiche Menge Lactoselösung und erhitzen zum Sieden. Lactose und Maltose fällen Kupfer(I)-oxyd aus; sie enthalten also noch reduzierende Gruppen. Saccharose ruft keine Veränderung der Fehlingschen Lösung hervor.

Durch Sieden mit verdünnten Säuren oder durch Fermente werden die Disaccharide unter Wasseraufnahme in ihre Bausteine, die Monosaccharide, zerlegt:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2\,C_6H_{12}O_6\,.$$

a) *Maltose* (*Malzzucker*) $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist aus zwei Glucosemolekülen durch Verknüpfung des Kohlenstoffatoms 1 des ersten Moleküls mit dem Kohlenstoffatom 4 des zweiten durch ein Sauerstoffatom aufgebaut:



Maltose

Der eine Glucoserest enthält noch die reduzierende Hydroxylgruppe (in der Formel am Kohlenstoffatom 1 des rechten Ringes), daher besitzt die Maltose reduzierende Eigenschaften.

Maltose hat als Abbauprodukt der Stärke Bedeutung für die Wirtschaft. Sie schmeckt süß und wird zur Ernährung verwendet.

b) *Lactose* (*Milchzucker*) $C_{12}H_{22}O_{11}$ kommt in der Milch von Säugetieren zu 4 bis 4,5% vor; sie kann aus süßen Molken durch vorsichtiges Eindampfen und anschließende Kristallisation gewonnen werden. Milchzucker wirkt reduzierend und wird durch Fermente in Einfachzucker gespalten.

Versuch 28: Wir verdünnen einige Kubikzentimeter Milch mit der gleichen Menge Wasser, versetzen sie mit einigen Tropfen Äthansäure und schütteln um. Es scheiden sich Casein und Milchfett ab. Wir filtrieren, geben zum Filtrat Fehlingsche Lösung und erhitzen zum Sieden. Es bildet sich ein roter Niederschlag von Kupfer(I)-oxyd.

Lactose wird durch Hefe nur schwer vergoren, wird aber von bestimmten Bakterien in 2-Hydroxypropansäure (*Milchsäure*) zerlegt. Auf diesem Vorgang beruht das Sauerwerden der Milch.

c) *Saccharose* (*Rohrzucker*) $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist im Pflanzenreich sehr verbreitet, sie wurde früher in der Hauptsache aus dem Zuckerrohr gewonnen. 1747 entdeckte

der deutsche Chemiker Marggraf diesen Zucker in der Rübe; sein Schüler Achard[1]) entwickelte das erste brauchbare Verfahren zur Zuckergewinnung aus Rüben.

Saccharose reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Dies erklärt sich daraus, daß die beiden am Aufbau beteiligten Monosaccharide Glucose und Fructose mit ihren reduzierenden Gruppen (unter Wasserabspaltung) verbunden sind.

Saccharose wird verhältnismäßig leicht durch Säuren in Glucose und Fructose gespalten.

Versuch 29: Wir lösen 2 g Rohrzucker in 20 cm³ Wasser, setzen etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und lassen die Lösung etwa 10 min sieden. Dadurch wird die Saccharose in Einfachzucker gespalten. Dann neutralisieren wir mit Natronlauge und verteilen die Lösung auf mehrere Reagenzgläser. Nun stellen wir mit verschiedenen Reagenzien (z. B. Fehlingscher Lösung, Nylanders Reagenz) die reduzierende Wirkung der Lösung fest.

Saccharose dreht die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Das Gemenge von Einfachzuckern, das bei der Säurehydrolyse entsteht, ist linksdrehend, da Fructose stärker nach links dreht als die gleiche Menge Glucose nach rechts. Es erfolgt also bei der Spaltung eine Umkehrung der Drehungsrichtung. Nach dem lateinischen Wort für Umkehrung wird die Säurehydrolyse als *Inversion* bezeichnet und das Reaktionsprodukt Invertzucker.

Der Invertzucker wird als Zusatz zu zuckerarmen Mosten und als Kunsthonig verwendet, der etwa denselben Nährwert wie Bienenhonig hat. Bienenhonig ist ein natürlicher Invertzucker und unterscheidet sich durch bestimmte Aromastoffe vom Kunstprodukt.

Beim Erhitzen von Saccharose entsteht zunächst eine braune, noch schwach süß schmeckende Masse, die zur Herstellung von Hustenbonbons verwendet wird. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich ein schwarzbraunes, bitter schmeckendes Produkt, das als „*Karamel*" oder *Zuckercouleur*[2]) zum Färben von Nahrungsmitteln benutzt wird.

Versuch 30: Wir erhitzen etwas Saccharose vorsichtig in einem Reagenzglas über einer kleinen Flamme. Der Zucker schmilzt, dann gibt er Wasser ab und wird braun, wobei der „Karamelgeruch" auftritt.

Die chemisch reine Saccharose bildet farblose, monokline Kristalle (*Kandiszucker*). Saccharose löst sich gut in Wasser, in Äthanol hingegen ist sie fast unlöslich. Saccharose verhält sich wie eine sehr schwache Säure und gibt mit Basen Salze, die Saccharate.

Versuch 31: Wir schütteln 10 cm³ einer 20%igen Saccharoselösung mit so viel Calciumhydroxydaufschlämmung (Kalkmilch), daß noch etwas Calciumhydroxyd ungelöst bleibt, und filtrieren. Das klare Filtrat, das lösliche Mono- und Disaccharate enthält, wird erhitzt; beim Sieden fällt schwerlösliches Tricalciumsaccharat aus.

Versuch 32: Wir versetzen 10 cm³ einer 20%igen Saccharoselösung mit etwas frisch hergestellter Calciumhydroxydaufschlämmung. Die milchige Trübung verschwindet beim Schütteln, da das ungelöste Calciumhydroxyd in wasserlösliche Mono- und Dicalciumsaccharate übergeht. Wenn wir nun in die klare Lösung Kohlendioxyd einleiten, so entsteht wieder Saccharose; dabei fällt sehr schwer lösliches Calciumcarbonat aus.

[1]) Franz Karl Achard (1753 bis 1821) war Chemiker. Er baute 1802 die erste Fabrik zur Zuckergewinnung aus Rüben.

[2]) couleur (franz.) = Farbe.

Der Reaktionsablauf wird durch die folgende Gleichung gekennzeichnet:

$$\underset{\text{löslich}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot 2\,CaO + 2\,CO_2 \longrightarrow \underset{\text{praktisch unlöslich}}{2\,CaCO_3} + \underset{\text{löslich}}{C_{12}H_{22}O_{11}}.$$

Diese Umsetzungen spielen bei der Zuckergewinnung, und zwar bei der Reinigung des Zuckersaftes eine Rolle.

9. Leben und Werk Emil Fischers. Mit der Erforschung der Zucker ist das Werk des großen deutschen Chemikers Emil Fischer besonders eng verbunden.

Abb. 24 Emil Fischer

Emil Fischer (Abb. 24) wurde am 9. Oktober 1852 in Euskirchen (Rheinland) geboren. Nach dem Besuch des Gymnasiums begann er im Frühjahr 1871 sein Studium an der Universität Bonn, wo er Schüler August von Kekulés [§ 9] war. Nach Beendigung seines Studiums war E. Fischer an verschiedenen Universitäten als Assistent auf dem Gebiet der organischen Chemie tätig, darunter in München unter der Leitung Adolf von Baeyers. 1882 wurde Fischer Professor für Chemie zunächst in Erlangen, dann in Würzburg und schließlich 1892 in Berlin.

Im Frühjahr des Jahres 1884 begann er mit den Arbeiten zur Erforschung der Zucker. Er entdeckte das Phenylhydrazin, eine Verbindung, mit deren Hilfe bestimmte Strukturmerkmale der Zucker aufgeklärt werden konnten. Nachdem ihm die Synthese der Mannose und der Glucose gelungen war, gab er im Jahre 1890 in der Deutschen Chemischen Gesellschaft einen Bericht über den Stand der Kohlenhydratforschung, den er mit einer Vorhersage künftiger wissenschaftlicher Großtaten abschloß: „Ja, es will mir scheinen, daß die organische Synthese, welche ... in dem kurzen Zeitraum von 62 Jahren den Harnstoff, die Fette, viele Säuren, Basen und Farbstoffe des Pflanzenreichs, ferner die Harnsäure und die Zuckerarten erobert hat, vor keinem Produkte des lebenden Organismus zurückzuscheuen braucht."

Emil Fischer gelang die vollständige stereochemische Erforschung der Zuckerarten. Immer wieder betonte er, daß die experimentellen Arbeiten die wichtigste Grundlage seiner Forschungsarbeiten waren; bloße Spekulationen lehnte er ab. So überprüfte er zum Beispiel seine theoretischen Ergebnisse über die Stereochemie der Zucker durch die synthetische Darstellung aller von der Theorie geforderten Stereoisomeren.

Bedeutend sind auch Emil Fischers Untersuchungen auf dem Gebiet der Purine[1]), die ihn zur Synthese des Coffeins, Theobromins und ähnlicher Verbindungen führten. Im Jahre 1902 wurde ihm als ersten deutschen Chemiker der Nobelpreis verliehen. Durch seine Arbeiten über die Eiweißstoffe

[1]) Purine sind wichtige Naturstoffe. Ihre Moleküle bauen sich aus heterocyclischen Ringen auf.

und ihre Bausteine, die Aminosäuren, wies er der Forschung auf dem Gebiet der physiologischen Chemie neue Wege.

Emil Fischer hatte in vielen europäischen und außereuropäischen wissenschaftlichen Gesellschaften Sitz und Einfluß. Trotzdem blieb dieser bedeutende Gelehrte immer bescheiden. So betonte er zum Beispiel nach der Verleihung des Nobelpreises, daß nicht ihm persönlich, sondern der Gesamtleistung der Wissenschaftler auf dem Gebiet der organischen Chemie diese Auszeichnung gelte. Mit zahlreichen Gelehrten anderer Nationen hatte er enge wissenschaftliche Verbindungen. Nationalistische Vorurteile waren ihm fremd. Hart klagt er die Urheber des ersten Weltkrieges an. Als er zwei seiner Söhne verloren hatte, schrieb er: „Die Folge ist bei mir wie bei den Millionen anderer Väter und Mütter eine furchtbare Verbitterung gegen die verrückten Verhältnisse und Personen, die dieses große Unglück verschuldet haben."[1])

Emil Fischer starb am 15. Juli 1919 in Berlin.

10. Die industrielle Gewinnung des Rübenzuckers. a) *Allgemeines.* Im Jahre 1802 stellte Achard erstmalig industriell Zucker aus Zuckerrüben her. Dieses Produkt war jedoch wesentlich teurer und schlechter als der Rohrzucker[2]), weil einerseits der Zuckergehalt der Rüben erheblich niedriger lag als gegenwärtig und andererseits auch das Verfahren zur Rübenzuckergewinnung noch sehr mangelhaft war. Erst als es gelungen war, das Verfahren und die benötigten Apparate zu verbessern und den Zuckergehalt der Rüben durch Züchtung neuer Sorten zu steigern, wurde die Zuckerindustrie lebensfähig; doch zweifelten viele Fachleute daran, darunter auch Justus von Liebig noch 1851, daß sich die neu gegründeten Fabriken durchsetzen würden. Entgegen diesen Voraussagen stieg in der Folgezeit die Erzeugung von Zucker aus Rüben gewaltig. Die Herstellung konnte so verbilligt werden, daß Zucker, der früher nur Genußmittel war, ein Volksnahrungsmittel wurde.

An der Spitze der Länder, die Zucker aus Rüben herstellen, steht die Sowjetunion mit 3,3 Millionen t im Erzeugungsjahr 1951/52. In Deutschland wurden 1950/51 1,85 Millionen t Zucker erzeugt. Die Weltproduktion an Zucker betrug 1950/51 35,2 Millionen t. Davon waren 12,9 Millionen t (36,7%) Rübenzucker.

b) *Die Saftgewinnung.* Die Rüben werden in der Zuckerfabrik mit einem starken Wasserstrahl vom Wagen in eine Zementrinne gespült und durch das fließende Wasser weiterbewegt; dabei wird der größte Teil des anhaftenden Schmutzes entfernt. Zur vollständigen Reinigung werden die Rüben noch in einer Maschine gewaschen und kommen anschließend in die *Schnitzelmaschine*, wo sie in lange, dünne Schnitzel geschnitten werden. Diese Schnitzel werden mit Hilfe von Transportbändern in stehende, eiserne Zylinder von 5 bis 8 m^3 Inhalt — die *Diffuseure* — gefüllt und mit heißem Wasser ausgelaugt (Abb. 25). Beim Auslaugen diffundiert der Zucker durch die Zellmembranen hindurch; diese Diffusion ist aber nur möglich, wenn das Protoplasma der noch lebenden Rübenzellen im Diffuseur sofort durch heißen Saft (80° C) abgetötet wird.

Zehn bis sechzehn Diffuseure sind zu einer *Diffusionsbatterie* vereinigt (Abb. 26), in der das frische, heiße Wasser auf die am meisten ausgelaugten Schnitzel geleitet

[1]) Karl Hoesch: „Emil Fischer, sein Leben und Werk". Berlin und Leipzig 1921, Verlag Chemie, S. 180.

[2]) Rüben- und Rohrzucker sind die gleiche chemische Verbindung.

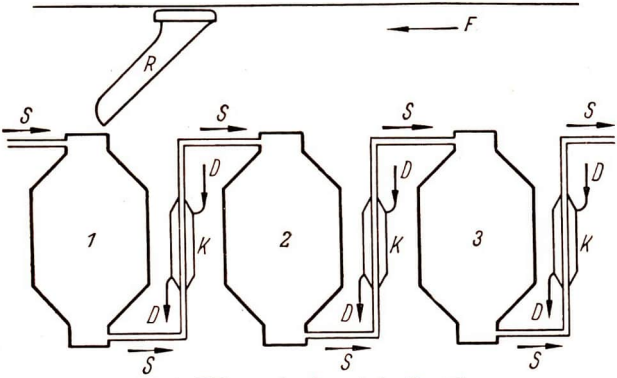


Abb. 25 Diffuseure in schematischer Darstellung
Die Diffuseure (1, 2, 3) werden von einem Förderband (F) über eine schwenkbare Füllrinne (R) mit Schnitzeln beschickt. Der Zuckersaft fließt durch die Leitungen (S) und wird jeweils zwischen den Diffuseuren in einer Heizvorrichtung (Kalorisator K) mit Dampf (Dampfleitung D) erwärmt.

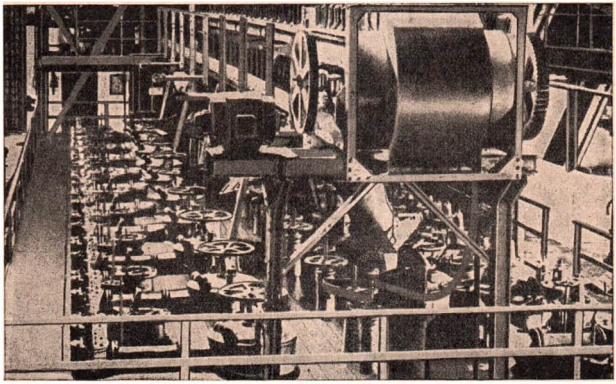


Abb. 26 Diffusionsbatterie
Über den Diffuseuren, die fast vollständig in eine Arbeitsbühne eingebaut sind, sind Förderband und Füllrinne zu sehen (Mitte oben)

wird und von dort nacheinander in die Diffuseure mit weniger ausgelaugten Schnitzeln fließt. Der zuckerreichste Saft befindet sich in dem Diffuseur, der eben mit frischen Schnitzeln gefüllt wurde (*relative Gegenbewegung*: das Extraktionsgut ruht, und der Extrakt fließt).

Auf diese Weise erhält man eine Lösung mit annähernd 15% Zucker, also mit beinahe derselben Konzentration, wie sie in den Rüben vorliegt[1]).

Eine Diffusionsbatterie von zwölf Diffuseuren arbeitet immer mit zehn Zylindern, zwei sind ausgeschaltet; zum Beispiel wird Nr. 9 gerade durch Öffnen der Bodenklappe geleert, während Nr. 8 zur gleichen Zeit gefüllt wird (Abb. 27a). Nr. 10 ist

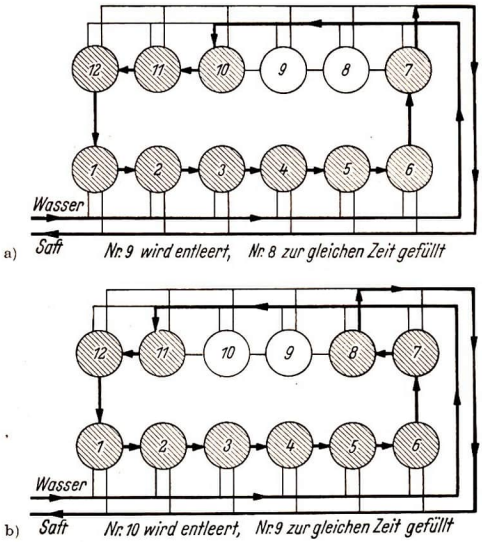


Abb. 27 Wirkungsweise einer Diffusionsbatterie

der Diffuseur mit den zuckerärmsten Schnitzeln, auf die während dieser Arbeitsphase frisches heißes Wasser geleitet wird. Im nächsten Arbeitsgang (Abb. 27b) sind Nr. 10 und 9 durch Umstellung der Ventile ausgeschaltet; Nr. 10 wird jetzt entleert und Nr. 9 mit frischen Rübenschnitzeln gefüllt; frisches Wasser läuft nun in den Diffuseur Nr. 11. Während der Auslaugung wird das Wasser in Abständen von etwa 10 min in Stößen durch die Batterie geführt, so daß die einzelnen Diffuseure jedesmal mit den Lösungen der vorhergehenden gefüllt werden.

[1]) Die Zuckerrübe enthält im Durchschnitt etwa 16 bis 17% Zucker.

Die ausgelaugten Schnitzel enthalten, wenn sie die Diffusionsbatterie verlassen, etwa 6% Trockensubstanz (Cellulose, Eiweiß und andere Stoffe) und 94% Wasser. In *Schnitzelpressen* wird etwa die Hälfte des Wassers entfernt. Die gepreßten Schnitzel enthalten 13 bis 15% Trockensubstanz. Sie werden entweder direkt verfüttert oder zunächst getrocknet. 100 kg Rüben ergeben etwa 5,5 kg getrocknete Schnitzel mit einem Wassergehalt von höchstens 10%.

c) *Reinigung des Diffusionssaftes.* Der noch sehr verdünnte *Rohsaft* (15% Zucker), der die Diffusionsbatterie verläßt, muß noch gereinigt werden, besonders von den Eiweißstoffen und von Säuren. Die Eiweißstoffe hindern die Saccharose an der Kristallisation, und die Säuren (z. B. Phosphorsäure, Äthandisäure) spalten den Zucker beim Sieden in Glucose und Fructose (Invertzucker, [§ 4 (8)]). Die hierbei gebildeten Monosaccharide schmecken weniger süß als Saccharose und kristallisieren außerdem schlecht. Deshalb müssen Eiweißstoffe und Säuren aus dem Rohsaft entfernt werden.

Zur Reinigung von Eiweißstoffen und Säuren wird der Rohsaft meist durch Zugabe von Calciumoxyd (Branntkalk) alkalisch gemacht. Dadurch treten weder Inversion noch Gärung ein. Die Säureanionen bilden mit den Calciumionen schwerlösliche Calciumsalze (z. B. Calciumphosphat, Calciumoxalat). Außerdem

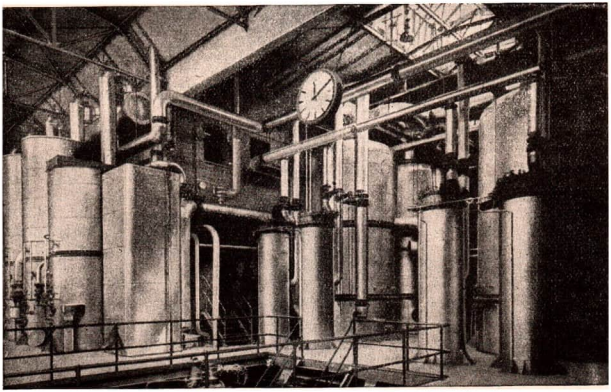


Abb. 28 Saturationsanlage einer Zuckerfabrik

werden Eiweißstoffe ausgefällt. Da mit einem Überschuß von Calciumoxyd gearbeitet wird, bilden sich auch Calciumsaccharate. Da diese Saccharate die Ausbeute an Zucker verringern würden, leitet man Kohlendioxyd in die Lösung ein (aber nur so viel, daß sie schwach alkalisch bleibt) und fällt das Calcium aus den Saccharaten und dem überschüssigen Calciumhydroxyd als Carbonat aus. Die Behandlung des Rohsaftes mit Calciumoxyd heißt *Scheidung*, die mit Kohlendioxyd nennt man *Saturation* (Abb. 28).

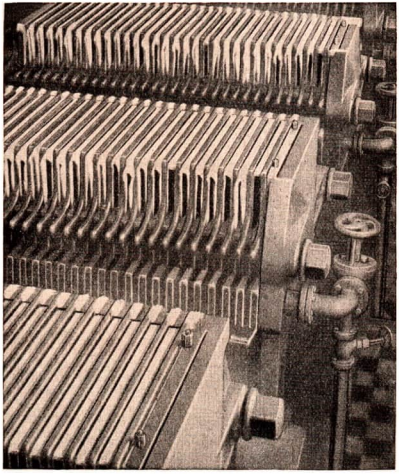


Abb. 29 Filterpressen

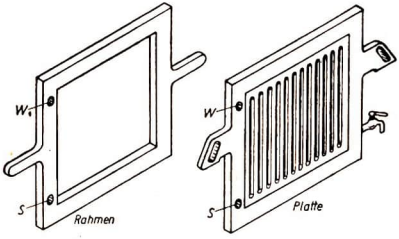


Abb. 30 Rahmen und Platte einer Filterpresse in schematischer Darstellung

Zum besseren Abfluß des Saftes ist die Filterplatte mit Rillen versehen. (W) gibt die Zuleitung für das Absüßwasser, (S) die Saftzuleitung an.

Die bei Scheidung und Saturation gebildeten Niederschläge werden in *Filterpressen* (Abb. 29) von der Saccharoselösung getrennt.

Die Filterpressen bestehen aus Filterplatten (P) und Rahmen (R) (Abb. 30 und 31); dazwischen sind feste Filtertücher (T) eingespannt. Das Gemisch wird mittels Druckpumpen in die von den Tüchern abgeschlossenen Hohlräume gepreßt. Die Tücher halten die Niederschläge zurück, und die klare Flüssigkeit fließt aus Hähnen (H) in eine Rinne. Nach einiger Zeit haben sich die Rahmen zwischen den Filtertüchern mit Kalkschlamm gefüllt und werden dann geleert. Da der Scheideschlamm noch Zuckerlösung enthält, wird er vor Entfernung aus den Filterpressen mit Wasser ausgewaschen. Man bezeichnet diesen Vorgang als „*Absüßen*".

d) *Eindampfen des Saftes.* Das von der Filterpresse ablaufende klare Filtrat, dem auch das Absüßwasser zugemischt wurde, wird *Dünnsaft* genannt. Dieser wird stufenweise unter vermindertem Druck so weit eingedampft, daß Zucker auskristallisiert.

Zunächst wird der Saft in einem Vorkocher zum Sieden erhitzt; dadurch werden etwaige Reste von Calciumhydrogencarbonat in Calciumcarbonat übergeführt.

Dann gelangt der Dünnsaft in den *Verdampfungsapparat* (Abb. 32 u. 33),

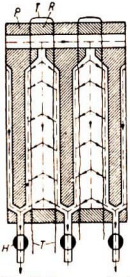


Abb. 31 Längsschnitt durch eine Filterpresse während des Filtrierens

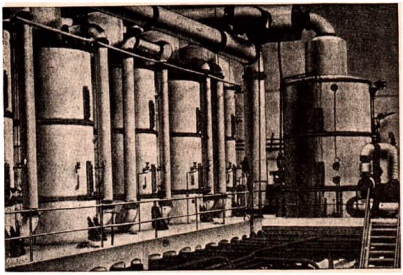


Abb. 32 Verdampferstation einer Zuckerfabrik
Rechts im Bild ist der Vorkocher zu sehen, links der Verdampfapparat

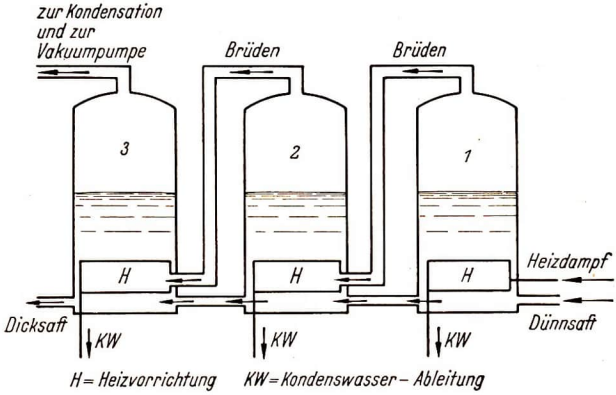


Abb. 33 Schema eines Verdampfapparates

Der Dünnsaft durchläuft nacheinander die Vakuumkessel (1, 2, 3), in denen er zum Dicksaft eingedampft wird. Die Kessel werden durch eine Heizvorrichtung (H) indirekt mit Dampf beheizt. Zur Heizung der Kessel 2 und 3 wird jeweils der Abdampf (Brüden) des vorhergehenden Kessels verwendet. Das entstehende Kondenswasser wird aus der Heizvorrichtung abgezogen (KW).

der aus mehreren *Vakuumkesseln* mit verschieden hohem Vakuum besteht, in denen der Siedepunkt der Zuckerlösung stufenweise von 112° C im Vorkocher über 100° C, 90° C, 76° C bis auf 60° C im letzten Vakuumkessel fällt.

Der Dünnsaft läuft während der Verdampfung gleichmäßig vom ersten bis zum letzten Verdampfer und verläßt die Apparatur als *Dicksaft*, der meist nochmals mit Kohlendioxyd behandelt (*Nachsaturation*), dann filtriert und anschließend im Vakuum bei 60° C bis auf etwa 7% Wassergehalt eingedampft wird (Abb. 34). Diesen Arbeitsgang nennt man *Verkochen*. Man verkocht so weit, daß die Kristallisation des Zuckers bereits im Vakuumkessel einsetzt.

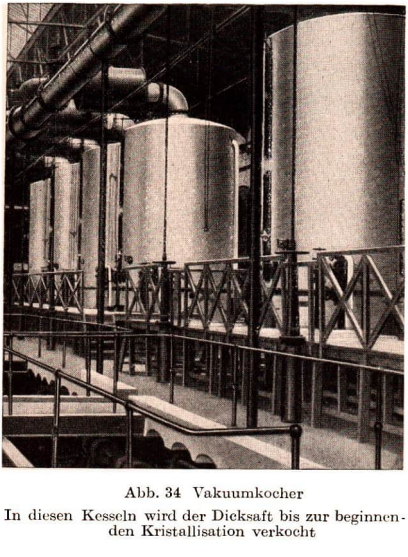


Abb. 34 Vakuumkocher

In diesen Kesseln wird der Dicksaft bis zur beginnenden Kristallisation verkocht

e) *Gewinnung des Rohzuckers.* Der eingedampfte Dicksaft, die *Füllmasse*, wird in einem offenen Trog (*Rührmaische*) durch Rühren gekühlt, wobei weitere Kristallisation stattfindet, und dann bei etwa 45° C in *Zentrifugen* (Abb. 35) geschleudert. Man erhält *Rohzucker I* und *Ablauf I*.

Der Ablauf I enthält noch kristallisierbaren Zucker und wird nochmals im Vakuum verkocht; nach dem anschließenden Kristallisieren und Schleudern erhält man den etwas unreineren *Rohzucker II* und einen tiefbraunen Sirup, der *Melasse* heißt. Die Melasse enthält noch etwa 50% Zucker. Sie wird entweder durch Gärung auf Hefe, Äthanol oder andere Stoffe verarbeitet oder zur Herstellung von Mischfuttermitteln verwendet.

Aus 100 kg Rüben (mit etwa 17% Zuckergehalt) erhält man:

14 kg Rohzucker I (96% ig),
1,5 kg Rohzucker II (92% ig),
2,0 kg Melasse (mit 50% Zucker).

Etwa 1% Zucker geht während der Fabrikation verloren. Der Wert des Rohzuckers hängt vom Zuckergehalt, von der Farbe und vom Gehalt an Nichtzuckerstoffen ab. Die letzteren bestimmen den *Raffinationswert*; das heißt die Menge an Weißzucker, die beim Raffinieren erhalten wird.

f) *Raffinieren des Zuckers.* Der Rohzucker hat eine bräunliche Farbe, ist klebrig und hat einen kratzenden Beigeschmack. Diese unerwünschten Eigenschaften werden von Sirupteilchen hervorgerufen, die noch an den farblosen Zuckerkristallen haften. Deshalb wird der Rohzucker nur selten unmittelbar verbraucht, sondern in *Raffinerien* auf *Weißzucker* verarbeitet.

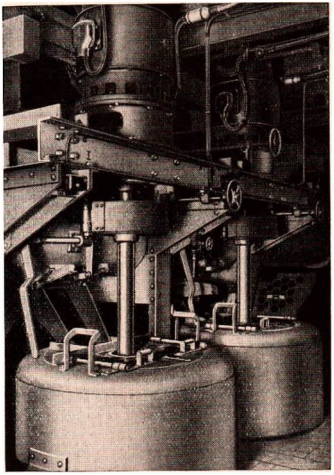


Abb. 35 Zentrifugen
In den Zentrifugen wird die Füllmasse durch Schleudern in Rohzucker und Ablauf getrennt.

Im Gegensatz zu den Zuckerfabriken, die meistens nur vom Oktober bis Anfang Januar arbeiten[1]), läuft der Betrieb in den Raffinerien während des ganzen Jahres.

Das Raffinieren wird in zwei Stufen (*Affination* und *Raffination*) durchgeführt. Die Affination ist eine Art Waschprozeß, bei dem die Siruphülle durch „*Deckkläre*" (gesättigte reine Zuckerlösung) von den Zuckerkristallen entfernt wird. Liegt ein Rohzucker von sehr guter Qualität vor, so kann durch dieses Verfahren unmittelbar ein weißer Verbrauchszucker, die „*Affinade*", hergestellt werden. Ein schlechterer Rohzucker wird nach der „Affination" noch raffiniert. Er wird wieder aufgelöst; die Lösung wird mit Knochenkohle, Aktivkohle und Bleichmitteln behandelt, filtriert, anschließend im Vakuum zu einer sehr reinen Füllmasse verkocht und diese zentrifugiert. Man erhält die „*Raffinade*", die manchmal noch durch bestimmte Farbstoffe gebläut wird.

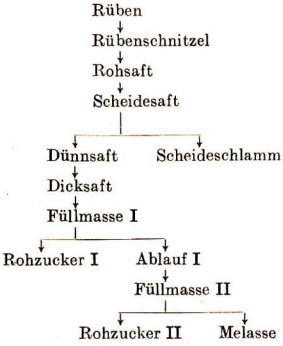
g) *Die Zuckergewinnung aus Zuckerrohr.*

Die Verarbeitung des Zuckerrohres weicht von der Rübenverarbeitung nur wenig ab. Die Saftgewinnung ist einfacher; die 2 bis 3 m langen und bis zu 6 cm dicken Halme (Rohre) werden zerquetscht und ausgepreßt. Diese Art der Verarbeitung ist möglich, weil der Saft in den Zellen des Zuckerrohres nicht so fest eingeschlossen ist wie bei der Rübe. Der Saft wird durch Zugabe von wenig Kalkmilch gereinigt und durch ausgepreßte Stengel filtriert, so daß Filterpressen nicht

[1]) Diese Arbeitszeit der Zuckerfabriken nennt man die „*Kampagne*".

benötigt werden. Die weiteren Behandlungen (Verdampfen, Verkochen, Schleudern) werden genauso wie bei der Rübenzuckerfabrikation durchgeführt. Die *Zuckerrohrmelasse* enthält im Gegensatz zur Rübenmasse wohlschmeckende, aromatische Stoffe und wird entweder als Speisesirup verwendet oder durch Gärung auf Rum verarbeitet.

h) *Übersicht über die Verarbeitung von Zuckerrüben*



Zusammenfassung:

Die Kohlenhydrate, zu denen die Zuckerarten, Stärke und Cellulose gehören, werden in Mono-, Oligo- und Polysaccharide eingeteilt. Die wichtigsten Vertreter der Monosaccharide (Einfachzucker) sind Glucose und Fructose: beide haben die Summenformel $C_6H_{12}O_6$, reduzieren Fehlingsche Lösung und werden durch Hefen vergoren. Bei der Gärung werden diese Zuckerarten mit Hilfe besonderer Enzyme in Äthanol und Kohlendioxyd umgewandelt.

Die wichtigsten Disaccharide $C_{12}H_{22}O_{11}$ sind Maltose, Lactose und Saccharose. Von größter Bedeutung als Volksnahrungsmittel ist Saccharose (Rohrzucker); sie wird hauptsächlich aus Zuckerrohr und Zuckerrüben gewonnen.

Zucker sind optisch aktive Stoffe, sie enthalten also asymmetrische Kohlenstoffatome. Rechts- und linksdrehende Verbindungen sind „Stereoisomere"; sie verhalten sich in bezug auf die räumliche Anordnung der Atome und Atomgruppen zueinander wie Bild und Spiegelbild.

§ 5 Stärke

1. Die Polysaccharide. Wir haben im vorigen Abschnitt [§ 4] erfahren, daß die Moleküle der Monosaccharide unter Wasserabspaltung zu höhermolekularen Kohlenhydraten zusammentreten können. Als Vertreter solcher Verbindungen haben wir Disaccharide besprochen. Kohlenhydrate, bei denen mehr als sechs

Monosaccharidmoleküle zu einem großen Molekül zusammentreten, nennt man *Polysaccharide*.

In ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften weichen die Polysaccharide erheblich voneinander ab. Manche sind amorph (z. B. Glykogen), die meisten mikrokristallin. Es gibt Polysaccharide, die in Wasser praktisch unlöslich sind (z. B. Cellulose) und solche, die sich leicht in warmem Wasser lösen (z. B. Glykogen). Zwischen beiden gibt es zahlreiche Übergänge. Viele Polysaccharide bestehen nur aus Molekülresten eines bestimmten Monosaccharids, so zum Beispiel die Stärke nur aus Glucoseresten.

In manchen Eigenschaften ähneln die Polysaccharide den Oligosacchariden, zum Beispiel liefern beide bei der Säurehydrolyse einfache Zuckerarten.

Die Polysaccharide sind nach demselben Prinzip wie die Oligosaccharide aufgebaut, das heißt, die Ringsysteme der Monosaccharide sind durch Sauerstoffbrücken miteinander verbunden.

Diese Sauerstoffbrücken sind durch Abspaltung eines Wassermoleküls aus zwei Hydroxylgruppen entstanden, die verschiedenen Monosacchariden angehören. Da aus n Molekülen Hexose (n — 1) Moleküle Wasser abgespalten werden, muß die Zusammensetzung der Polysaccharide, die nur aus Hexosen ($C_6H_{12}O_6$) aufgebaut sind, der Formel

$$n\ C_6H_{12}O_6 - (n - 1)\ H_2O$$

entsprechen. Bei sehr großem n unterscheidet sich diese Formel kaum merklich von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$, weshalb man die letztere allgemein zur Bezeichnung von Stärke, Cellulose und Glykogen benutzt. Die Größe n, das heißt die Zahl der Monosaccharid-Bausteine (Grundkörper), wird als *Polymerisationsgrad*[1]) bezeichnet.

Das Molekulargewicht eines Polysaccharids ist demnach das Produkt aus dem Molekulargewicht des Grundkörpers und dem Polymerisationsgrad; zum Beispiel gilt für das Molekulargewicht der Stärke n · 162, (162 beträgt das Molekulargewicht des Grundkörpers $C_6H_{10}O_5$).

Das Molekulargewicht der Polysaccharide ist im allgemeinen nicht eindeutig, weil der Polymerisationsgrad der Polysaccharide innerhalb bestimmter Grenzen schwankt. Stärke, Cellulose oder andere Polysaccharide sind also keine einheitlichen Stoffe mit genau bestimmbarem Molekulargewicht.

2. Vorkommen und Eigenschaften der Stärke. Die *Stärke* (Amylum) ist ein Assimilationsprodukt der Pflanzen[2]), das in den Zellen verschiedener Pflanzenteile in Form von mikroskopisch kleinen Körnern eingelagert ist. Sie findet sich vor allem in den Samen, Knollen, Wurzelstöcken und Zwiebeln und dient als Speicherstoff. Der Bedarf des menschlichen Organismus an Kohlenhydraten wird überwiegend durch Stärke gedeckt.

Versuch 33: Wir betrachten Kartoffel- und Reisstärke durch ein Mikroskop. Die Stärkekörner der Kartoffel sind zehn- bis zwanzigmal größer als die Körner der Reisstärke. Die Kartoffelstärke ist außerdem rund, die Reisstärke zeigt eckige Formen.

Aus dem Versuch erkennt man, daß es verschiedene Arten von Stärkekörnern gibt, die sich schon äußerlich durch Größe und Gestalt voneinander unterscheiden.

---

[1]) Richtiger wäre eigentlich die Bezeichnung Kondensationsgrad, da Wasser abgespalten wird.

[2]) Vgl. Lehrbuch der Biologie für das 9. Schuljahr, Botanik. Berlin 1957, S. 50ff.

Stärke wird von Wasser bei Zimmertemperatur nicht gelöst. Erhitzt man aber eine wäßrige Aufschlämmung von Stärke über 70° C, so entsteht eine fast klare Lösung, die beim Abkühlen zu einer Gallerte erstarrt (*Stärkekleister*).

Versuch 34: Eine Messerspitze Stärke wird in einem Reagenzglas mit kaltem Wasser geschüttelt. Es bildet sich eine milchig-trübe Aufschlämmung, aus der sich die Stärke rasch absetzt.

Versuch 35: Wir schütteln etwa 1 g Stärke mit 3 cm³ kaltem Wasser und gießen den Stärkebrei in 50 cm³ fast siedendes Wasser. Die Stärke löst sich ziemlich klar auf; beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Stärkekleister.

Versuch 36: Wir verdünnen etwa 1 cm³ des bei Versuch 35 erhaltenen Stärkekleisters mit Wasser auf 50 cm³. Zu einigen Kubikzentimeter dieser Lösung geben wir einige Tropfen Jod-Kaliumjodidlösung. Die in der Kälte entstehende blaue Färbung verschwindet beim Erhitzen, tritt aber beim Abkühlen — falls nicht zu lange erhitzt wurde — wieder auf.

Aus dem Versuch erkennen wir: Stärkekleister gibt mit Jod-Kaliumjodidlösung eine intensive Blaufärbung. Diese Reaktion ist sehr empfindlich; man kann damit auch noch sehr geringe Stärkemengen nachweisen.

3. Der hydrolytische Abbau der Stärke. Der Abbau der Stärkemoleküle unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser wird durch bestimmte Fermente bewirkt. Sehr rasch und verhältnismäßig leicht wird Stärkekleister auch durch verdünnte Mineralsäuren hydrolysiert. Bei dieser Reaktion entstehen zuerst *Dextrine*, dann bildet sich *Maltose* $C_{12}H_{22}O_{11}$ und schließlich *Glucose* $C_6H_{12}O_6$. Beim Abbau mit stärkespaltenden Fermenten (*Amylasen*) entsteht nur Maltose. Die weitere Aufspaltung zu Glucose ist nur mit Hilfe besonderer Enzyme (*Maltasen*) möglich. Dextrine werden durch Jod-Kaliumjodidlösung rotviolett gefärbt; Maltose und Glucose reagieren nicht mit Jodlösung. Man kann daher mit Hilfe der Jodreaktion den fortschreitenden hydrolytischen Abbau der Stärke verfolgen, wie wir an dem folgenden Versuch erkennen:

Versuch 37: 1 g Stärke wird mit etwa 10 cm³ kalter, konzentrierter Salzsäure verrührt und zwei bis drei Stunden stehengelassen. Zuerst bildet sich eine Gallerte, die sich später verflüssigt. Nun geben wir einige Tropfen Jod-Kaliumjodidlösung zu und stellen die Bildung von Dextrinen an der auftretenden rotvioletten Färbung fest.

Versuch 38: Wir versetzen etwa 50 cm³ dünnen Stärkekleister mit 1 cm³ konzentrierter Salzsäure und erhitzen in einem Becherglas zum Sieden. In Abständen von 2 min entnehmen wir 2 bis 3 cm³ Flüssigkeit, kühlen diese Proben gut ab und prüfen mit Jod-Kaliumjodidlösung. Wenn keine Farbreaktion mehr zu beobachten ist, lassen wir noch einige Minuten weitersieden und neutralisieren mit Natronlauge. Nun setzen wir Fehlingsche Lösung zu und erhitzen wieder zum Sieden; nach kurzer Zeit scheidet sich Kupfer(I)-oxyd aus. Die Reduktion wird durch die gebildete Maltose und Glucose hervorgerufen.

Große Bedeutung hat der *enzymatische Abbau der Stärke*. Die stärkespaltenden Enzyme (Amylasen) sind in der Natur sehr verbreitet, zum Beispiel sind sie in den Getreidekeimlingen (*Diastase*), im Mundspeichel und in den Sekreten der Bauchspeicheldrüse (*Ptyalin*) enthalten.

Bei der menschlichen Verdauung wird Stärke enzymatisch abgebaut. Getreidekörner, Kartoffeln, Hülsenfrüchte und viele andere Nahrungsmittel enthalten wasserunlösliche Stärke, die vom Körper nicht aufgenommen werden kann. Diese Stärke wird von den Enzymen der Verdauungsorgane zu wasserlöslicher Glucose abgebaut[1]).

Der Abbau beginnt schon im Munde beim Kauen der Speisen. Bei einer guten Durchmischung mit Mundspeichel spaltet das Enzym Ptyalin bereits einen Teil der Stärke in Maltose, wie wir in dem folgenden Versuch feststellen können.

Versuch 39: Wir kauen ein Stück Weißbrot (Hefegebäck) gründlich durch. Nach einiger Zeit stellen wir einen leicht süßlichen Geschmack fest.

Der Magensaft ist ohne Einfluß auf die Stärkeverdauung. Im Darm wirken die Ausscheidungen der Bauchspeichel- oder Pankreasdrüse und die Darmsekrete ein, in denen Bauchspeichelptyalin (*Pankreasdiastase*) als stärkespaltendes und *Maltase* als maltosespaltendes Enzym enthalten sind.

Das Endprodukt des Stärkeabbaus, die Glucose, wird durch die Darmwand aufgenommen und vom Körper in das hochmolekulare Polysaccharid *Glykogen* übergeführt oder zur Erzeugung von Wärmeenergie im Körper verbrannt.

Rohe, das heißt nicht zubereitete Stärke ist schlecht verdaulich und verläßt meist ungenützt den Darm, weil die natürlichen Stärkekörner von einem dünnen Häutchen umgeben sind, das von den Verdauungssäften des menschlichen Körpers nur sehr langsam angegriffen wird. Durch Backen und Kochen werden die Stärkehüllen gesprengt. Deshalb erhöhen diese Prozesse sehr die Verdaulichkeit auch der stärkehaltigen Nahrungsmittel.

Beim Stärkeabbau bilden sich zuerst Dextrine, die im Gegensatz zur Stärke in Wasser löslich sind. Die käuflichen Dextrine sind Gemische verschiedener Abbauprodukte und werden entweder durch Rösten von Stärke bei 200° C (*Röstdextrine*) oder durch vorsichtige Säurebehandlung (*Säuredextrine*) hergestellt. Die Dextrine, die auch als *Stärkegummi* bezeichnet werden, bilden mit Wasser stark klebende Flüssigkeiten. Sie werden vor allem in der Textilindustrie (zum Verdicken der Druckfarben und als Zusatz zu Appreturmitteln) und zum Gummieren, zum Beispiel von Briefmarken, verwendet. Dextrine bilden sich beim Backen in der Kruste der Backwaren und beim Rösten von Mehl.

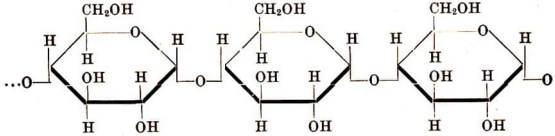
4. Konstitution der Stärke. Durch den Versuch 38 haben wir festgestellt, daß beim hydrolytischen Abbau der Stärke Verbindungen entstehen, die reduzierende Wirkung haben. Durch umfangreiche Untersuchungen gelang es nachzuweisen, daß die Endprodukte der Stärkehydrolyse immer Glucosemoleküle sind:

$$\underset{\substack{\text{Stärke}\\ \text{(unlöslich, nicht reduzierend)}}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + n\,H_2O \longrightarrow \underset{\substack{\text{Glucose}\\ \text{(löslich, reduzierend)}}}{n\,C_6H_{12}O_6}$$

Ferner konnte als Zwischenprodukt bei dieser Reaktion das Disaccharid Maltose isoliert werden. Die Moleküle der Stärke sind wahrscheinlich kettenförmig aus Glucose-Einheiten zusammengesetzt, die (wie bei der Maltose) durch Sauer-

[1]) Vgl. Lehrbuch der Biologie für das 11. Schuljahr, Anthropologie, Berlin 1957, S. 62.

stoffbrücken zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 der α-Glucosereste verknüpft sind. Für die Stärke ergibt sich demnach folgende Struktur:



Über die Länge dieser kettenförmigen Moleküle gehen die Ansichten weit auseinander. In der Fachliteratur werden für das Molekulargewicht der Stärke Zahlenwerte von rund 4000 bis 324000 genannt; das bedeutet, daß der Polymerisationsgrad n zwischen 25 und 2000 liegt.

5. Gewinnung und Verwendung der Stärke. Die Stärke wird industriell aus Kartoffeln, Mais, Weizen, Reis und anderen Pflanzenprodukten gewonnen. In Deutschland ist die Kartoffel, die zwischen 16 und 22% Stärke enthält, der wichtigste Rohstoff.

Die Kartoffeln werden in *Quirlbottichen* gewaschen und durch *Reibmaschinen* zerkleinert. Aus dem erhaltenen Brei wird das Fruchtwasser abgeschleudert. Dann werden die Stärkekörner durch *Bürstenmaschinen* herausgewaschen. Die abfließende *Rohstärkemilch* wird zunächst mittels feiner Siebe von den Zellfasern befreit und anschließend in langen Rinnen ausgewaschen, wobei sich die Stärke absetzt. Sie wird dann bis auf einen Wassergehalt von 20%, den Feuchtigkeitsgehalt lufttrockener Stärke, getrocknet.

Wir veranschaulichen die Stärkegewinnung durch den folgenden Versuch:

Versuch 40: Einige Kartoffeln werden geschält und zu einem Brei gerieben. Diesen Brei füllen wir in eine größere Flasche und setzen etwa das doppelte Volumen Wasser hinzu. Nun schütteln wir einige Minuten gut durch (dabei werden die Stärkekörner aus den zerissenen Zellwänden ausgewaschen), seihen durch ein Tuch und behandeln den Rückstand nochmals in gleicher Weise (Ausschütteln mit Wasser und seihen). Aus der abgeseihten Flüssigkeit setzt sich bald die Stärke ab; wir dekantieren die Flüssigkeit und reinigen die Stärke durch mehrmaliges Waschen und Dekantieren. Zuletzt lassen wir die Stärke in einem flachen Gefäß an der Luft trocknen.

Die Kartoffelstärke wird zur Herstellung von Stärkezucker, Puddingpulvern und Gebäck verwendet, ferner als Klebemittel und in der Textilindustrie als Appreturmittel.

6. Die Gärungsindustrie. a) *Allgemeines.* Die Gärungsindustrie umfaßt alle Betriebe, die sowohl *äthanolhaltige Getränke* als auch *Spiritus* durch Hefegärung zuckerhaltiger Lösungen herstellen. Die Produkte der Gärungsindustrie werden — soweit sie Genußzwecken dienen — in nichtdestillierte und destillierte äthanolhaltige Getränke eingeteilt. Zu der erstgenannten Gruppe zählt man diejenigen Getränke, die unmittelbar durch Hefegärung entstanden sind; zum Beispiel Bier mit einem Äthanolgehalt von 3 bis 6%, Wein mit einem Äthanolgehalt von 7 bis 10% und Champagner mit 8 bis 9% Äthanolgehalt. Zu der zweiten Gruppe gehören zum Beispiel Weinbrand und Kornbranntweine mit einem Äthanolgehalt von meist 30 bis 50% und Rum und Arrak mit einem Äthanolgehalt von meist 40 bis 60%.

Likör ist entweder ein mit Zucker und aromatischen Stoffen versetzter Branntwein oder eine zuckerhaltige Mischung von Äthanol und Wasser mit Fruchtsäften, Pflanzenauszügen oder künstlichen Essenzen. Der Äthanolgehalt beträgt 30% und mehr.

Von den Verfahren der Gärungsindustrie behandeln wir die *Bierbrauerei* und die *Spiritusbrennerei*.

b) *Bierbrauerei*. Bier wird durch Hefegärung aus Malz, Hopfen und Wasser gewonnen. Es enthält Äthanol, Kohlendioxyd und Extraktstoffe. Der technische Vorgang der Bierbrauerei gliedert sich in drei Abschnitte, die *Malzbereitung*, die Herstellung der vergärbaren *Würze* und den eigentlichen *Gärprozeß*.

Bei der *Malzbereitung* werden im Getreidekorn durch einen Keimprozeß, das *Malzen*, diastatische Enzyme entwickelt. Als Ausgangsmaterial wird meist Gerste verwendet, die zunächst gesiebt, dann gewaschen und zwei bis drei Tage in 15 bis 20° C warmem Wasser eingeweicht wird. Wenn die Gerste genügend gequollen ist, läßt man das überschüssige Wasser abtropfen.

Bei 10 bis 20° C beginnt der Keimling zu wachsen; es entsteht Diastase, die aus dem Keimling in den Mehlkörper des Getreidekorns übergeht und dort die Stärke zu verzuckern und zu lösen beginnt.

In modernen Betrieben wird das Malzen in großen Trommeln durchgeführt, die sich langsam drehen, während gleichzeitig kühle, feuchte Luft hindurchströmt. Die gekeimte Gerste, die als „*Grünmalz*" bezeichnet wird, enthält genügend Diastase.

Der Keimprozeß wird durch das *Darren* unterbrochen, da bei weiterer Keimung zuviel Stärke verbraucht wird. Durch Erhitzen auf 70 bis 110° C wird der Keimling abgetötet; gleichzeitig entstehen *Karamel* und *Röstaroma*. Während des Darrens fallen die meisten Wurzelkeime ab. Der Rest der Keime wird, da er schlechte Geschmacksstoffe enthält, nach dem Darren in besonderen Apparaten durch Bürsten und Sieben entfernt. Das von Wurzelkeimen befreite *Darrmalz* wird einige Wochen gelagert. Dabei wird etwas Feuchtigkeit aufgenommen, wodurch die folgende Zerkleinerung in Schrotmühlen erleichtert wird.

Die *Herstellung der Würze*, das „*Maischen*"[1]), ist der nächste Arbeitsgang. Im *Maischbottich* wird Malzschrot, das heißt grob gemahlenes Malz, mit warmem Wasser verrührt. Dabei werden die schon vorhandenen Zucker und andere lösliche Stoffe ausgelaugt. Gleichzeitig wird die noch nicht umgewandelte Stärke durch die Diastase zu Zucker und Dextrinen hydrolisiert, am besten bei 60 bis 68° C. Man steigert dann die Temperatur von 50 auf 75° C. Über 70° C wirkt nur noch das Enzym, das Stärke in Dextrine überführt. Dextrine sind unvergärbar und bleiben deshalb im Bier als nährender Extrakt erhalten.

Nach dem Abbau der Stärke wird filtriert und der Rückstand (die „*Treber*") mit heißem Wasser ausgewaschen. Die aus den Filtervorrichtungen (*Läuterbottich*, *Filterpresse*) ablaufende klare Lösung (*Würze*) wird durch zweistündiges Kochen (Abb. 36) sterilisiert und etwas kon-

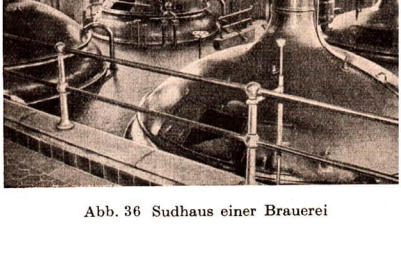


Abb. 36 Sudhaus einer Brauerei

[1]) Das Wort Maische ist verwandt mit „mischen".

zentriert. Ferner werden die Enzyme zerstört und Eiweißstoffe ausgefällt. Gleichzeitig wird Hopfen[1]) zugesetzt.

Nach Beendigung des Kochens seiht man ab und kühlt die Würze in den *Kühlschiffen*. Das sind flache, eiserne Behälter, in denen auf 60° C abgekühlt wird, wobei sich die beim Kochen entstandenen Niederschläge absetzen. Die folgende Kühlung auf Gärtemperatur (15° C) wird mit Hilfe von besonders konstruierten Kühlern (*Flächenberieselungskühler*, Abb. 37) sehr rasch durchgeführt, da sich sonst in der

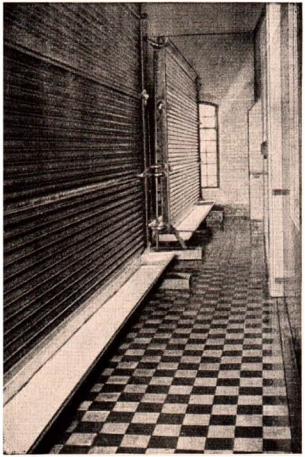


Abb. 37 Flächenberieselungskühler

Die etwa 60° C warme Würze fließt von oben auf beiden Außenseiten des Kühlers herab, wird dabei durch kaltes Wasser in den waagerechten Kühlrohren schnell auf Gärtemperatur (15° C) abgekühlt und sammelt sich am unteren Ende des Kühlers in einer Rinne.

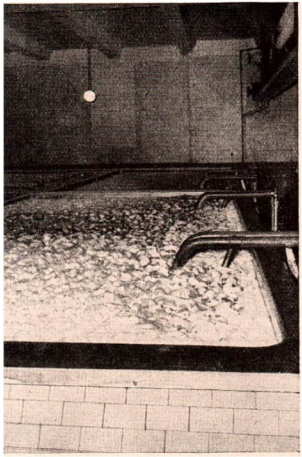


Abb. 38 Gärbottiche

Nach Zusatz von Hefe gärt die Würze zehn bis zwölf Tage in den Gärpfannen. Durch Kühlschlangen im Innern der Behälter wird die Gärtemperatur konstant gehalten.

Würze zwischen 20° C und 50° C schädliche Spaltpilze entwickeln. Bei der Berieselung nimmt die Würze Luftsauerstoff auf, der (bei der anschließenden Gärung) für die Entwicklung der Hefe benötigt wird.

Die Gärung. Die abgekühlte Würze fließt nun in *Gärbottiche* (Abb. 38) (30 bis 400 hl Fassungsvermögen), die aus Eichenholz, Aluminium oder Beton[2]) bestehen. Der Verlauf der Gärung ist neben anderen Bedingungen von der Qualität der Hefe abhängig, die in Form eines dicken Breies (0,3 bis 0,5 l je hl Würze) der Würze zu-

[1]) Der Hopfenzusatz macht das Bier haltbarer und verleiht ihm ein bestimmtes Aroma und einen leicht bitteren Geschmack.

[2]) Die Betonbehälter sind innen mit besonderen Massen überzogen.

gesetzt wird. Darauf setzt die *Hauptgärung* ein, die 10 bis 12 Tage dauert. Die Hefe, die sich während dieser Zeit auf das 3- bis 4fache der Ausgangsmenge vermehrt hat, kann nach Trennung von unbrauchbaren Anteilen einige Male verwendet werden. Durch Kühlvorrichtungen (z. B. Kühlschlangen) wird die Gärtemperatur konstant gehalten. Sie beträgt für „*untergärige Biere*" 5 bis 8° C (langsame Gärung; die Hefe setzt sich am Boden der Gärbottiche ab) und bei „*obergärigen Bieren*" 15 bis 22° C (stürmisch verlaufende Gärung, durch die die Hefe in Schwebe gehalten wird).

Nach beendeter Hauptgärung wird die Flüssigkeit („*Jungbier*") vorsichtig von der Hefe abgehebert und in großen Lagerfässern bei 0 bis 3° C entweder 3 bis 6 Wochen (*Schankbiere*) oder 2 bis 3 Monate (*Lagerbiere*) gelagert. Während dieser Zeit werden durch die Nachgärung noch Zucker in Äthanol umgewandelt. Gleichzeitig werden Geschmacksstoffe gebildet. Das trinkreife Bier wird mittels Druckluft durch Filter gepreßt und in kleinere Fässer oder Flaschen abgezogen.

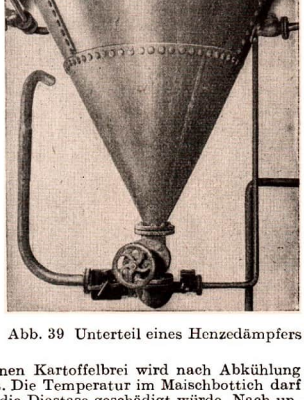


Abb. 39 Unterteil eines Henzedämpfers

c) *Spiritusbrennerei.* Spiritus wird bei uns meist aus Kartoffelstärke hergestellt, die zuerst in Zucker und dann weiter in Äthanol umgewandelt wird. Die Spiritusbrennerei gliedert sich in vier Teilprozesse: *Malzbereitung, Maischen, Gärung* und *Destillation.*

Bei der *Malzbereitung* wird durch längere Keimzeit „*Langmalz*" hergestellt, dessen Blattkeim 0,5 bis 1,5 cm länger als das Gerstenkorn ist. Dieses Malz wird im Unterschied zu der Bierbrauerei nicht gedarrt, sondern als Grünmalz zerquetscht oder unter Wasserzusatz verrieben.

Maischen: Die Malzenzyme verzuckern die Stärke der Kartoffel. Dazu müssen die Stärkekörner erst durch Kochen aufgeschlossen werden, weil sie in rohem Zustand von der Diastase zu langsam angegriffen werden.

Das Kochen erfolgt meist im *Henzedämpfer* (Abb. 39), einem Druckkessel mit 2 bis 6 m³ Fassungsvermögen, in dem die Kartoffeln mit gespanntem Dampf bei 120 bis 130° C behandelt werden.

Nach Beendigung des Dämpfprozesses wird der Kesselinhalt in den *Maischbottich* abgeblasen, der aus einer gußeisernen, bedeckten Schale mit Rührwerk und Kühlvorrichtung besteht. Dem entstandenen Kartoffelbrei wird nach Abkühlung frisches, gequetschtes Grünmalz zugesetzt. Die Temperatur im Maischbottich darf 60 bis 62° C nicht übersteigen, weil sonst die Diastase geschädigt würde. Nach ungefähr einer Stunde ist die Stärke verzuckert.

Die *Gärung* wird in geschlossenen eisernen *Gärkesseln* durchgeführt. Sie verläuft bei 20 bis 30° C und dauert zwei bis drei Tage. Bei dieser Gärungstemperatur wird aber die Hefe geschädigt und kann nicht weiter verwendet werden. Jedem neuen Gäransatz muß deshalb neu gezüchtete Hefe zugesetzt werden.

Die diastatischen Enzyme[1]) aus dem Malz verwandeln während des Gärprozesses die noch vorhandenen Dextrine in vergärbaren Zucker, so daß nur 2 bis 4% von den gelösten Kohlenhydraten nicht vergoren werden. Insgesamt erhält man aus 100 kg wasserfreier Stärke statt der theoretischen Menge von 71,6 l Äthanol Ausbeuten von höchstens 63 l Äthanol.

[1]) Die Brennerei-Maischen dürfen vor der Gärung nicht aufgekocht werden (Unterschied von der Bierbrauerei!).

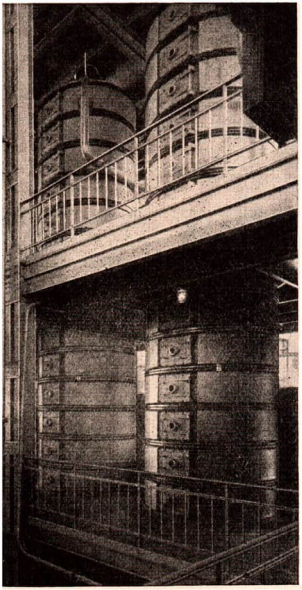


Abb. 40 Destillierkolonnen in einer Brennerei

In diesen Maischsäulen wird das Äthanol aus der vergorenen Maische ausgetrieben

Destillation: Aus der bei der Gärung erhaltenen wäßrigen Lösung wird das Äthanol durch wiederholte Destillation (*Rektifikation*) gewonnen.

Die vergorene Maische wird vorgewärmt, dann oben in die Destillierkolonne („*Maischsäule*") (Abb. 40) gepumpt, in der sie über Zwischenböden nach unten läuft. Gleichzeitig strömt von unten nach oben Dampf entgegen und treibt das Äthanol aus.

Bei diesem Prozeß entsteht der *Rohspiritus*, der neben Äthanol (86 bis 94%) auch Wasser, Fuselöle und andere Beimengungen enthält. Er ist in dieser Form für die meisten Verwendungszwecke unbrauchbar.

Die Begleitstoffe werden durch weitere Rektifikation von dem Rohspiritus getrennt. Als Hauptfraktion entsteht „*Reinsprit*" („*Primasprit*") mit etwa 95% Äthanol und 5% Wasser. Als Zwischenfraktion fällt ein Spiritus minderer Qualität, „*Sekundasprit*", an.

Technisch reines, wasserfreies Äthanol, das als Zusatz zu Motortreibstoffen und als chemischer Rohstoff verwendet wird, kann nicht durch Destillation des Wasser-Äthanol-Gemisches erhalten werden, da bei 78,15° C ein Gemisch von 95,59 Gewichts-% Äthanol und 4,41 Gewichts-% Wasser wie eine einheitliche Verbindung überdestilliert (*azeotropes Gemisch*). Dagegen siedet wasserfreies Äthanol erst bei 78,3° C. Setzt man dem Spiritus jedoch Benzol zu, so bildet sich ein neues azeotropisches Gemisch aus einem geringen Teil des Äthanols, dem gesamten Wasser und dem größten Teil des Benzols. Dieses Gemisch siedet schon bei 64,85° C. Es wird abdestilliert. Das zurückgebliebene, nunmehr wasserfreie Äthanol zieht man aus der Kolonne unten ab.

Zusammenfassung:

Stärke ($C_6H_{10}O_5)_n$ ist ein aus Glucoseresten aufgebautes Polysaccharid mit wechselnder Molekülgröße. Zur Stärkegewinnung werden stärkereiche Nahrungsmittel (Kartoffeln, Mais u. a.) verarbeitet. Stärke wird hauptsächlich in der Nahrungsmittelindustrie benötigt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder mit Hilfe von Enzymen (Amylasen) erfolgt Abbau der Stärke zu Zuckern (z. B. Verzuckerung von Stärke im Tier- und Pflanzenorganismus). Dieser Prozeß bildet die Grundlage der Stärkezucker-Gewinnung und der Gärungsindustrie. Die auf verschiedene Weise gewonnenen Zuckerlösungen liefern bei der Hefegärung entweder äthanolhaltige Getränke oder Äthanollösungen für die Spiritusgewinnung.

In der Bierbrauerei (Malzbereitung, Herstellung der Würze, Gärprozeß) werden Biere mit 3 bis 6% Äthanol hergestellt. Durch die Spiritusbrennerei (Malzbereitung, Maischen, Gärung, Destillation) erhält man einen Rohspiritus (86 bis 94%ig), der in der Raffination auf „Reinsprit" (95%ig) verarbeitet wird.

§ 6 Cellulose

1. Vorkommen und Eigenschaften. Das Polysaccharid *Cellulose* bildet die Gerüstsubstanz der meisten Pflanzen. Besonders reich an Cellulose sind die Gespinstfasern. Baumwolle ist nach Abtrennung der natürlichen Begleitstoffe und Verunreinigungen (z. B. Fette, Wachse) fast reine Cellulose, aber auch bei Flachs, Hanf, Jute und anderen Pflanzenfasern bildet dieses Polysaccharid den Hauptbestandteil.

Von großer Bedeutung ist die im Holz enthaltene Cellulose, die 50% der wasserfreien Substanz des Holzes ausmacht.

Cellulose ist in Wasser und verdünnten Alkalilaugen unlöslich und wird selbst von siedenden Laugen schwacher Konzentration in Abwesenheit von Luftsauerstoff nicht angegriffen. In starker kalter Natronlauge schrumpft die Cellulose der fadenförmigen Faserzellen in der Längsrichtung der Fäden stark zusammen. Wir wollen dieses Verhalten in dem folgenden Versuch kennenlernen:

Versuch 41: 4 m eines stärkeren Baumwollgarnes werden 30 min in einer 2%igen Natriumcarbonatlösung gekocht, der etwas „Fewa" zugesetzt wurde. Das so vorbehandelte Material legen wir 15 min in kalte 25%ige Natronlauge; dabei muß sich das Garn gut benetzen und darf auf keinen Fall auf der Lauge schwimmen. Anschließend wird das Material gründlich gespült, mit schwacher Äthansäure neutralisiert und getrocknet. Dann messen wir die Länge des Fadens. Wir stellen eine starke Verkürzung fest.

Läßt man 25%ige Natronlauge bei 5 bis 20° C auf stark gespanntes Cellulosematerial (Baumwollgarn oder Baumwollgewebe) einwirken, so erzielt man auf dem Fasermaterial einen schönen, waschbeständigen Glanz. Dieses Verfahren heißt „*Mercerisation*"[1]; es ist ein wichtiger Teilprozeß der Textilveredlung.

Cellulose reduziert Fehlingsche Lösung fast nicht. In ammoniakalischer Kupferhydroxydlösung (*Cuoxam*[2]), *Schweizers Reagenz*) löst sich Cellulose leicht auf.

Versuch 42: Wir lösen 5 g kristallisiertes Kupfersulfat in 100 cm³ destilliertem Wasser und fällen in der Kälte Kupfer(II)-hydroxyd durch Zugabe 10%iger Natronlauge (in der Hitze bildet sich schwarzbraunes Kupfer(II)-oxyd). Den hellblauen Niederschlag lassen wir absetzen und waschen ihn mit Wasser, das einige Male abgegossen und durch frisches ersetzt wird. Nun filtrieren wir und lösen das Kupfer(II)-hydroxyd in wenig konzentrierter Ammoniaklösung auf. Es bildet sich eine tiefblaue Lösung von komplexem Tetramminkupfer(II)-hydroxyd $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. In diese Lösung tragen wir etwas Cellulose (gebleichte Baumwolle, Zellwolle oder Filterpapier) ein und lassen sie einige Tage stehen. Dann gießen wir vorsichtig vom Ungelösten ab oder filtrieren über Glaswolle. Gießen wir etwas von der klaren Celluloselösung in überschüssige starke Salzsäure, so scheidet sich eine Cellulose ab, die nicht mehr ihre natürliche Faserstruktur besitzt. Sie wurde irrtümlicherweise als „*Hydratcellulose*" bezeichnet.

Cellulose wird, wie wir in dem folgenden Versuch beobachten, von konzentrierten und siedenden verdünnten Mineralsäuren (z. B. Schwefelsäure) bis zu dem Monosaccharid Glucose abgebaut.

Versuch 43: Wir verreiben 0,2 g Zellwolle (Watte) oder Filterpapierschnitzel mit 5 cm³ 70%iger Schwefelsäure etwa 2 bis 3 min in einer Reibschale

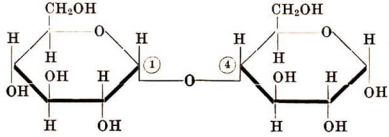
[1]) Das Verfahren ist nach dem Erfinder John Mercer (1844) benannt. Bei diesem Verfahren nimmt die Reißfestigkeit der behandelten Baumwolle zu; außerdem wird die Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe beträchtlich gesteigert.

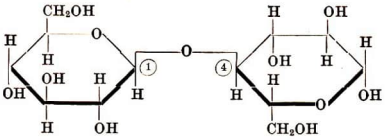
[2]) Die Bezeichnung Cuoxam ist abgeleitet von Kupfer (= **Cu**) **hydroxyd-ammoniak.**

(Vorsicht vor Säurespritzern beim Verreiben! Schutzbrille). Der Brei wird in einem Becherglas mit 25 cm³ Wasser verdünnt. Wir lassen ihn dann 10 bis 15 min sieden.
Anschließend kühlen wir die Lösung, neutralisieren mit Natronlauge (Vorsicht!), versetzen einen Teil der Flüssigkeit mit Fehlingscher Lösung und lassen wieder einige Minuten sieden. Es fällt Kupfer(I)-oxyd aus, weil durch den Säureabbau der Cellulose Glucose gebildet wurde.

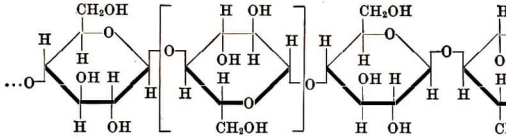
Cellulose wird durch bestimmte Mikroorganismen abgebaut. Ein solcher Prozeß erfolgt zum Beispiel durch cellulosespaltende Bakterien in den Verdauungsorganen vieler Tiere[1]). Ähnliche Vorgänge vollziehen sich auch bei der Humusbildung durch Vermoderung von Laub.

2. Die Struktur der Cellulose. Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ zerfällt ähnlich wie Stärke bei der Säurehydrolyse ausschließlich in Glucosemoleküle. Dem Zwischenprodukt Maltose beim Stärkeabbau entspricht das Disaccharid *Cellobiose* beim Abbau der Cellulose. Die Bausteine der Maltose sind α-Glucose-Moleküle; Cellobiose hingegen ist durch 1,4-Verknüpfung von zwei Molekülen β-Glucose entstanden.





Auf Grund verschiedener Untersuchungen steht fest, daß Cellulose fadenförmige Moleküle aus β-Glucosebausteinen bildet, die untereinander durch 1,4-Bindungen verknüpft sind. Demnach kann das Cellulosemolekül durch folgende Strukturformel veranschaulicht werden:



Der in Klammern gesetzte Grundkörper $(C_6H_{10}O_5)$ ist im Cellulosemolekül n-mal enthalten.

[1]) Im menschlichen Organismus findet lediglich im Dickdarm ein geringfügiger Aufschluß statt; deshalb ist Cellulose für den Menschen fast unverdaulich.

Die Untersuchungen haben auch ergeben, daß im Durchschnitt der Polymerisationsgrad n bei den natürlichen Cellulosen sehr hoch, bei den technischen Cellulosepräparaten verhältnismäßig niedrig ist; zum Beispiel:

	Polymerisationsgrad n
Ägyptische Baumwolle	3600
Ramie[1])	3400
Kupferkunstseide	450
Viscosekunstseide	250

Die fadenförmigen Cellulosemoleküle haben bei einem Polymerisationsgrad von n = 3000 eine Länge von 1,5 μ (0,0015 mm). Trotz ihrer Länge sind diese Moleküle nicht im Mikroskop sichtbar, weil die „Molekülfäden" sehr „dünn" sind.

3. Cellulosederivate. Aus der Strukturformel für die Cellulose erkennen wir, daß im „Grundkörper" drei Hydroxylgruppen vorhanden sind. Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ ist demnach, bezogen auf die Struktureinheit $(C_6H_{10}O_5)$, ein Triol (Verbindung mit drei Hydroxylgruppen). Wir können deshalb die Summenformel für die Cellulose auch $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ schreiben. Wenn diese Schreibweise berechtigt ist, so muß es zum Beispiel möglich sein, aus Cellulose Ester und Äther herzustellen. Im folgenden Versuch untersuchen wir die Möglichkeit, Celluloseester herzustellen.

Versuch 44: Wir mischen 10 cm³ konzentrierter Salpetersäure mit 20 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, drücken in diese Mischung 0,5 g Cellulose (reine Watte) und rühren drei Minuten lang mit einem Glasstab gut durch. Dann geben wir die veresterte Cellulose in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, rühren einige Male um und waschen in fließendem Wasser gründlich aus. Anschließend pressen wir erst mit der Hand, dann zwischen Fließpapier gut ab, zerfasern das zusammengeklumpte Material und lassen es an der Luft trocknen.
Wenn die veresterte Cellulose vollständig trocken ist, entzünden wir einen Teil. Die Cellulosenitrate verbrennen rasch unter sofortigem Aufflammen (Vorsicht!), während gewöhnliche Watte, die wir gleichzeitig anzünden, nur langsam abbrennt.

Aus dem Versuch erkennt man: Läßt man auf Cellulose eine Mischung von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure (*Nitriersäure*) einwirken, so entstehen je nach der Zusammensetzung dieses Gemisches verschiedene Cellulosenitrate, die fälschlich auch als „*Nitrocellulosen*" bezeichnet werden.

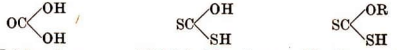
Cellulosenitrate bilden die Grundmasse aller rauchschwachen Pulver. Cellulosedinitrat $[C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_n$ wird als *Kollodiumwolle* bezeichnet. Es ist in einer Mischung von Äthoxyäthan und Äthanol leicht löslich. Die zähflüssige Lösung von Kollodiumwolle in diesem Gemisch heißt *Kollodium*; sie hinterläßt beim Verdunsten des Lösungsmittels ein biegsames, durchsichtiges Häutchen. Kollodiumwolle wird vor allem zur Herstellung von *Celluloid* verwendet, einer festen Lösung von Cellulosenitraten in Campher. Celluloid gehört zu den bekanntesten Kunststoffen; es wird trotz seiner leichten Brennbarkeit vielseitig, zum Beispiel zur Herstellung von Kinofilmen, verwendet.

[1]) Ramie ist der Bast einer subtropischen strauchartigen Nesselpflanze, die vor allem in der Volksrepublik China angebaut wird.

Auch durch Einwirkung von Äthansäureanhydrid auf Cellulose entstehen Ester, die Celluloseäthanate (*Celluloseacetate*). Man verfährt bei der Herstellung so, daß man Äthansäure und Äthansäureanhydrid (in Gegenwart von wenig Schwefelsäure als Katalysator) auf Cellulose einwirken läßt. Das entstandene Triäthanat, das auch „*primäre Acetylcellulose*" genannt wird, löst sich nur in Trichlormethan oder anderen, gleichfalls teuren Lösungsmitteln. Man führt deshalb das Triäthanat durch teilweise Verseifung in ein Diäthanat (*Cellit*) über, das zum Beispiel in einem Gemisch aus Äthanol und Benzol gut löslich ist. Cellit ist der Grundstoff für *Cellon*, eine plastische Masse, die zur Herstellung von schwer brennbaren Filmen (z. B. Schmal-, Roll-, Röntgenfilme) verwendet wird. Allerdings haben diese Sicherheitsfilme den Nachteil einer geringeren Festigkeit, weshalb Kinofilme noch immer aus Celluloid hergestellt werden. Der Hauptteil der Cellitproduktion wird zu Acetatkunstseide weiterverarbeitet.

Besonders große Bedeutung für die Industrie haben die *Natrium-Cellulosexanthogenate,* die 1892 entdeckt wurden.

Xanthogenate sind Estersalze der Dithiokohlensäure:



Kohlensäure Dithiokohlensäure Xanthogensäuren

Die allgemeine Formel für Xanthogensäuren[1]) zeigt, daß noch ein Atom Säurewasserstoff je Molekül enthalten ist. Dieser Wasserstoff kann durch Metall ersetzt werden. Es entstehen die Salze der Xanthogensäuren, die **Xanthogenate**, zum Beispiel ein Natriumxanthogenat:

Ersetzt man das allgemeine Radikal R durch Teilstücke des Cellulosemoleküls, so erhält man Cellulosexanthogensäure, deren Natriumsalz sich leicht in verdünnter Natronlauge löst. Die industrielle Anwendung dieses Salzes werden wir später kennenlernen [§ 6 (6)].

4. Die industrielle Gewinnung des Zellstoffs. *Zellstoff* besteht aus reiner Cellulose. Er wird hauptsächlich aus Holz und Stroh gewonnen. Der Aufschluß der Rohstoffe verläuft entweder in alkalischem (*Sulfat-* bzw. *Natronverfahren*) oder in saurem Medium (*Sulfitverfahren*). Von diesen beiden Verfahren wird gegenwärtig besonders das Sulfitverfahren angewandt.

a) *Sulfatverfahren* (Natronverfahren). Als Rohstoffe für die Herstellung von Zellwolle nach dem Sulfatverfahren werden Holz (Fichte, Kiefer, Buche u. a.) und Stroh verwendet.

Das zu verarbeitende Holz wird entrindet und in kleine Stücke gehackt. Stroh (in erster Linie von Winterroggen) wird gehäckselt. Stroh und Holz werden in eisernen Kochern drei bis sechs Stunden unter 7 bis 10 at Druck mit einer Lauge gekocht, die Alkaliverbindungen enthält. Dabei bleibt die Cellulose unverändert; Lignin, Harze und andere Bestandteile des Holzes beziehungsweise

[1]) Von xanthós (griech.) = gelb, weil bestimmte Xanthogenate gelbe Farbe aufweisen.

des Strohes werden gelöst. Dann wird die Lauge abgelassen. Der gewonnene Zellstoff wird gewaschen, in Bleichholländern mit Chlorwasser oder Hypochloriten gebleicht und wieder gewaschen.

Das Verfahren ist nur dann wirtschaftlich, wenn die verwendeten Alkalien möglichst restlos wiedergewonnen werden. Deshalb werden die abgelassene Kochlauge (*Schwarzlauge*) — soweit sie nicht unmittelbar wieder verwendet wird — und die ersten Waschwässer zur Trockne eingedampft. Man erhält eine schwarze Masse mit rund 50% brennbaren Stoffen, die man mit Natriumsulfat (deshalb „Sulfatverfahren") mischt. Diese Mischung wird in einem Schmelzofen erhitzt. Die organischen Bestandteile verbrennen und reduzieren das zugesetzte Sulfat zu Sulfid. Die abfließende Schmelze, die sich stark mit Natriumcarbonat angereichert hat, wird in Wasser gelöst und mit Calciumhydroxyd kaustifiziert:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\,NaOH + CaCO_3.$$

Als Nebenprodukte entstehen beim Sulfatverfahren Terpentinöl, Methanol, Propanon, Butanon. Der fertige Zellstoff (Sulfatzellstoff) eignet sich besonders gut für die Herstellung von Papier.

b) *Sulfitverfahren.* Beim Sulfitverfahren werden die Begleitstoffe der Cellulose durch Kochen mit Calciumhydrogensulfit-Lösung aus dem Holz entfernt. Stroh kann wegen seines hohen Kieselsäuregehaltes nicht nach dem Sulfitverfahren verarbeitet werden. Das zerkleinerte, sorgfältig entrindete Material wird in Siebtrommeln von groben Stücken und Holzmehl befreit.

Zur Herstellung der *Kochlauge* röstet man Schwefelkies oder brennt schwefelhaltige Gasreinigungsmasse unter ausreichender Luftzufuhr ab. Das entstehende Schwefeldioxyd wird in Betontürmen von 30 bis 35 m Höhe mit Kalkmilch oder Kalkstein [9; § 22] zu Calciumhydrogensulfit umgesetzt:

$$Ca(OH)_2 + 2\,SO_2 \longrightarrow Ca(HSO_3)_2,$$

$$CaCO_3 + 2\,SO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HSO_3)_2 + CO_2.$$

Die Lauge wird dann in die mit Holzspänen gefüllten, stehenden *Kocher* gepumpt.

Der Kochprozeß wird je nach der Zellstoff-Qualität unter Berücksichtigung der Holzart, der Laugenzusammensetzung und der Größe des Kochers bei bestimmten Temperaturen, unterschiedlichen Drücken und in verschieden langen Zeiträumen ausgeführt.

Nach dem Kochen werden die im Kessel befindlichen Gase, die noch verwendbares Schwefeldioxyd enthalten, entfernt. Dann wird die Kochlauge abgelassen und der Zellstoff entweder mittels Dampf aus dem Kessel ausgeblasen oder mit Wasser herausgespült. Darauf wird die Masse gereinigt, für Spezialzwecke gebleicht, entwässert und getrocknet. Am Ende des Prozesses liegt der Zellstoff in Form dicker Pappen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10% vor.

Je Tonne Zellstoff entstehen 10 m^3 Ablaugen, die noch nicht restlos verwertet werden können. 50% der Holzsubstanz ist in Form wasserlöslicher Produkte in den Laugen enthalten, darunter auch 1,5 bis 2% vergärbarer Zucker, der mit Hefe zu Äthanol („*Sulfitsprit*") vergoren wird. Für dieses Verfahren eignen sich aber nur die Ablaugen von Nadelholzkochungen; die Zucker aus Laubhölzern sind mit den gewöhnlichen Hefearten nicht vergärbar. Auch zur Hefegewinnung wird der Zuckergehalt der Ablaugen ausgenutzt. Durch Eindicken gewinnt man ferner Klebe- und Appreturmittel, Zellpech (zur Brikettierung von Steinkohlenklein und feinkörnigen Erzen) und andere Produkte. In manchen Fabriken wird die stark eingedickte Lauge unter dem Kessel verbrannt. Die weitaus größte Menge der Sulfitablaugen fließt ungenützt in die Flüsse und Seen.

Der Zellstoff ist ein wichtiges Halbfabrikat für die Kunstseiden-, Zellwoll- und Papierindustrie. Er dient ferner zur Erzeugung von Celluloseestern, Lacken, Appretur- und Klebemitteln sowie anderen Stoffen.

5. Holzverzuckerung. Bei der *Holzverzuckerung*, das heißt, bei der Hydrolyse der im Holz enthaltenen Cellulose, wird die Cellulose durch Abbau gelöst; Lignin bleibt zurück. Die Holzverzuckerung wird hauptsächlich nach zwei Verfahren durchgeführt, nach dem Bergius- und dem Scholler-Tornesch-Verfahren.

a) *Bergius-Verfahren.* Die Chemiker Willstätter und Zechmeister stellten 1913 fest, daß Cellulose durch 41%ige („überkonzentrierte") Salzsäure vollständig gespalten wird. Der entstehende „Holzzucker" besteht zum großen Teil aus wasserlöslichen Kohlenhydraten, die kaum süß schmecken und die mit verdünnten Säuren weiter zu Glucose hydrolysiert werden können.

Mit dem folgenden Versuch wird das Prinzip einer Holzverzuckerung angegeben:

Versuch 45: In eine 250 cm³ fassende Weithalsflasche, die mit einem Glasstopfen verschlossen werden kann, füllen wir 80 cm³ konzentrierte Salzsäure.
Die Öffnung der Flasche wird zunächst mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Glasrohr bis auf den Boden der Flasche führt. Durch das Glasrohr wird Chlorwasserstoff eingeleitet. Durch die zweite Bohrung schieben wir ein Glasrohr, das oberhalb des Stopfens in ein Calciumchloridrohr mündet und das zur Gasableitung dient.
Die Flasche stellen wir in eine Kältemischung (Eis und Natriumchlorid) und leiten dann Chlorwasserstoff, den wir aus Natriumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure herstellen, bis zur Sättigung ein. Dann entfernen wir den Gummistopfen, geben 10 g reine Watte in die Flasche, verschließen die Flasche mit dem Glasstopfen und schwenken sie um. (Dabei muß die Flasche in der Kältemischung bleiben.) Die Cellulose gelatiniert nach einiger Zeit, schließlich löst sie sich auf. Die Flasche mit der Reaktionsflüssigkeit bleibt in der Kältemischung, die eventuell zu erneuern ist, bis zum nächsten Tage stehen. Dann gießen wir den Flascheninhalt unter dem Abzug oder im Freien auf 0,5 kg zerkleinertes Eis. Wir erhalten eine farblose klare Flüssigkeit, mit der sich Reduktionsreaktionen ausführen lassen. Nach Zusatz von etwas Phenolphthalein neutralisieren wir mit Natronlauge und geben dann Fehlingsche Lösung, Nylanders Reagenz oder ammoniakalische Silbernitratlösung zu.

Bergius hat den in Versuch 45 gezeigten hydrolytischen Abbau der Cellulose mit Holz durchgeführt und zum industriellen Verfahren ausgebaut.

Will man bei der Holzverzuckerung (gärfähige) Glucose erzeugen, so müssen die bei der Holzverzuckerung erhaltenen löslichen Kohlenhydrate mit verdünnter Mineralsäure weiterbehandelt werden. Nach Entsäuerung der Glucoselösung durch Anionenaustausch [§ 3 (3)] kann diese mittels Hefe zu Äthanol vergoren werden.

b) *Scholler-Tornesch-Verfahren.* Die industrielle Umwandlung der Holz-Cellulose zu Zucker mit Hilfe von verdünnten Mineralsäuren ist von Scholler (Tornesch) entwickelt worden.

Man behandelt das zerkleinerte Holz mit verdünnter Schwefelsäure bei 180° C unter Druck. Dabei muß beachtet werden, daß die heiße Säure den Zucker nicht zersetzt. Deshalb wird die Reaktionsflüssigkeit durch das in einem turmartigen Gefäß aufgeschichtete Holz hindurchgedrückt. Man erhält 4- bis 5%ige Zucker-

lösungen, die zu Äthanol vergoren werden. Die zuerst anfallenden Lösungen werden zur Erzeugung von Futterhefe verwendet.

Beide Holzverzuckerungsverfahren ergänzen sich gegenseitig in bezug auf die Herstellung von Futtermitteln: Das Bergius-Verfahren liefert gut verdauliche, aber nicht vergärbare Zucker. Nach Scholler erhält man gärfähige Lösungen, die zu Futterhefe (Eiweiß) verarbeitet werden können.

Bei der Holzverzuckerung fallen Pentosen, Harze und Gerbstoffe als wichtige Nebenprodukte an, Lignin (rund 30% der Holztrockensubstanz) wird hauptsächlich verheizt.

6. Die Erzeugung von Kunstseide und Zellwolle. a) *Allgemeines.* Die Erzeugung von künstlichen Textilfasern wurde im Jahre 1880 von dem Franzosen Chardonnet mit der Herstellung der *Nitratkunstseide* eingeleitet. In den folgenden Jahren wurden dann in Europa auch bald noch andere Verfahren zur Kunstseidenherstellung entwickelt. Die Herstellung von Kunstseide nach dem *Viscoseverfahren* geht auf eine Entdeckung englischer Wissenschaftler im Jahre 1892 zurück. Deutsche Chemiker entwickelten das Verfahren zur Herstellung von *Kupferkunstseide.* Dennoch setzten sich die Kunstseiden aus Cellulose erst nach 1920 durch, als es gelungen war, die Qualität der Fasern so zu steigern, daß sie mit den Naturprodukten in den Wettbewerb treten konnten.

b) *Prinzip der industriellen Gewinnung.* Alle Verfahren zur Herstellung von Kunstseide aus Cellulose beruhen darauf, daß man das Ausgangsmaterial (Cellulose oder Celluloseester) auflöst und die so gewonnene Lösung durch feine Düsen aus Edelmetall oder Glas in ein Fällbad preßt (*Naßspinnverfahren*). Werden leichtflüchtige, organische Lösungsmittel angewendet, so kann man auch ohne Fällbad arbeiten; das Lösungsmittel wird durch erwärmte Luft verdampft und durch Abkühlung wieder zurückgewonnen (*Trockenspinnverfahren*). In beiden Fällen entstehen dünne Fäden, die weiter ausgezogen (gestreckt) und besonders nachbehandelt werden.

c) *Arten der Kunstseide.* Von den Cellulosekunstseiden erwähnen wir die für unsere Wirtschaft wichtigsten Arten:

1. *Kupferkunstseide* ist eine Hydratcellulose, bei deren Herstellung die Löslichkeit der Cellulose in Schweizers Reagenz angewandt wird. Man löst Baumwoll-Linters[1]), die man gewaschen, gebleicht und gemahlen hat, in Kesseln mit Rührwerk durch Zugabe von Schweizers Reagenz (Tetramminkupfer(II)-hydroxyd) auf. Die Weiterverarbeitung geschieht meist nach dem *Streckspinnverfahren.*

Dabei wird die Lösung aus weiten Kapillaren in strömendes warmes Wasser oder sehr verdünnte Alkalilaugen gepreßt; die Cellulose gerinnt langsam und wird in diesem Übergangsstadium durch Ausziehen auf dünne Fäden, die feiner als Naturseide sind, verstreckt. Die starke Streckung erfolgt durch das schneller strömende Wasser.

Die Kupferkunstseide unterscheidet sich (trotz der chemischen Verwandtschaft) deutlich von Baumwolle. Auffallend sind ihr starker Glanz und ihre erhöhte Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe. Nachteilig sind das große Quellvermögen und die geringe Reißfestigkeit dieser Kunstseide im nassen Zustand.

---

[1]) Linters sind kurze, unreife Baumwollfasern, die beim Entkernen an den Samen hängengeblieben sind; sie werden bei der Entölung der Samen gewonnen.

2. *Acetatkunstseide* ist meistens Cellulosediäthanat; nur für Spezialzwecke (Elektroindustrie) werden Fäden aus Cellulosetriäthanat hergestellt. Als Ausgangsmaterial wurden früher nur Baumwoll-Linters verwendet, gegenwärtig auch besonders gereinigter Zellstoff. Das Cellulosediäthanat wird als „sekundäre Acetylcellulose" aus dem Triäthanat gewonnen [§ 6 (3)]. Dann wird es zum Beispiel in einem Gemisch aus Äthanol und Benzol gelöst, so daß eine viscose Lösung entsteht. Diese Lösung wird fast ausschließlich nach dem Trockenspinnverfahren verarbeitet. Die dabei verdampften Lösungsmittel werden entweder durch Adsorption oder durch Tiefkühlung wiedergewonnen. Ebenso wird die Äthansäure, die bei der Esterbildung im Überschuß angewandt wird, zurückgewonnen. Die Acetatkunstseide ist verhältnismäßig teuer; trotzdem wird sie — infolge ihrer sehr guten Gebrauchseigenschaften (gute Naßreißfestigkeit, gute Quellfestigkeit) — vielseitig verwendet.

Acetatkunstseide ist ein Ester und daher empfindlich gegen Alkalien, die verseifend wirken. Ferner kann diese Faserart nicht mit den für Cellulosefasern üblichen Farbstoffen gefärbt werden. Beim Reinigen der Acetatkunstseiden muß man ihre Löslichkeit in Propanon und anderen organischen Flüssigkeiten beachten; die üblichen „Fleckenwasser" enthalten meist solche Verbindungen und können daher Löcher durch Auflösung des Gewebes verursachen.

3. *Viscosekunstseide* ist eine Hydratcellulose, bei deren Herstellung die Cellulose in das lösliche Natriumcellulosexanthogenat übergeführt wird. Viscosekunstseide wird gegenwärtig am meisten hergestellt. Das Rohmaterial ist der Zellstoff, der mit 18%iger Natronlauge getränkt wird. Dabei geht die Cellulose in Natroncellulose über. Die überschüssige Natronlauge wird abgepreßt; das Preßgut lockert man auf und läßt es zwei bis drei Tage liegen. Dabei werden die Ketten der Cellulosemoleküle verkürzt („*Reifung*"), das Material wird dadurch besser geeignet für die Weiterverarbeitung.

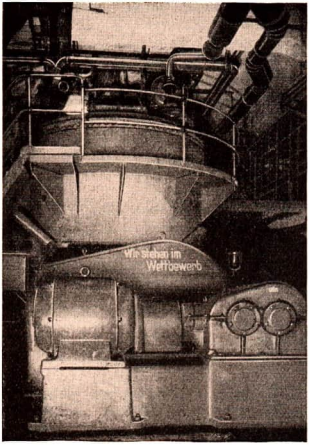


Abb. 41 Xanthogenatkneter im VEB Thüringisches Kunstfaserwerk „Wilhelm Pieck" in Schwarza

Die gereifte Masse wird in *Sulfidiertrommeln* oder *Knetmaschinen* mit Kohlenstoffdisulfid (Schwefelkohlenstoff CS_2) bei 20 bis 25° C zur Reaktion gebracht (Abb. 41). Im Verlaufe von zwei bis drei Stunden bildet sich aus der Alkalicellulose ein gelbrotes Natriumcellulosexanthogenat, das bei 15° C in 4%iger Natronlauge gelöst wird. Die Lösung von Natriumcellulosexanthogenat (*Viscose*) wird zur Abtrennung der nicht umgewandelten Cellulose filtriert. Anschließend wird

im Vakuum „entlüftet", das heißt, es werden die in der Lösung enthaltenen Luftbläschen entfernt. Diese Bläschen stören den Spinnprozeß (Abreißen des Fadens). Nun läßt man die Viscose etwa vier Tage bei 12 bis 15° C nachreifen. Dabei wird das Xanthogenat teilweise hydrolysiert; es entstehen basische Xanthogenate. Die Lösung „*altert*", wobei die Zähflüssigkeit zunimmt, wahrscheinlich infolge von Polymerisationsvorgängen.

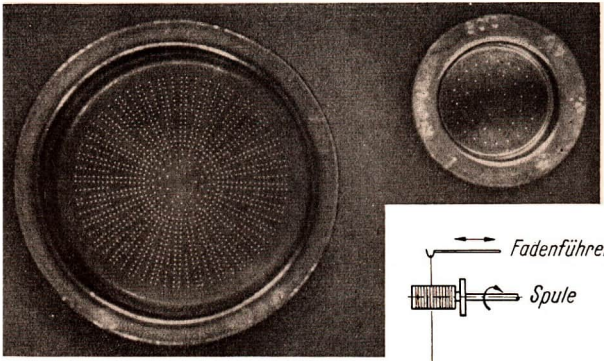


Abb. 42 Spinndüsen für Viscose
Die Viscosespinndüsen haben meist die Form eines zylindrischen Hütchens. Von den abgebildeten Düsen wird die größere zur Viscosezellwollherstellung, die kleinere zur Viscosekunstseidenherstellung verwendet.

Die Viscose hat erst jetzt die richtige *Spinnreife*, sie gelangt in den Spinnkessel und von dort mit Hilfe von Kolben- oder Zahnradpumpen in die *Spinndüsen* (Abb. 42 u. 43). Zwischen Pumpen und Düsen läuft die Spinnlösung durch *Filterkerzen*, in denen die letzten Reste ungelöster Stoffe zurückbleiben. So-

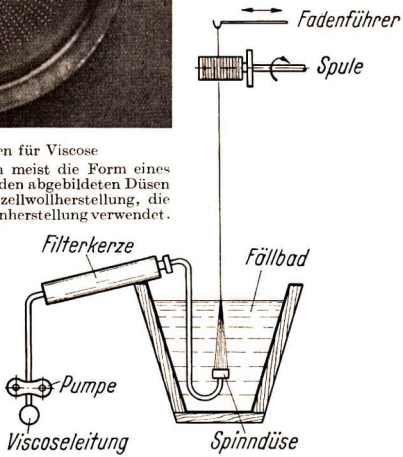


Abb. 43 Verspinnen der Viscose (schematisiert)
Die Viscose wird mit einer Pumpe über Filterkerzen durch die Spinndüsen ins Fällbad gepreßt. Der Faden aus regenerierter Cellulose wird über einen Fadenführer, der sich langsam über der Spule bewegt, gleichmäßig aufgespult.

bald die Viscose die feinen Öffnungen der Spinndüse verläßt und in das saure Spinnbad gelangt, wird der Ester zerlegt und Hydratcellulose (regenerierte Cellulose) als endloser Faden ausgeschieden.

Die Spinnbäder enthalten meistens verdünnte Schwefelsäure mit Salzzusätzen (Na_2SO_4, $ZnSO_4$). Die Kunstseide wird nachbehandelt; das heißt, der Faden wird entsäuert, entschwefelt, gewaschen, mit Seifenlösung behandelt („*aviviert*") und schließlich getrocknet.

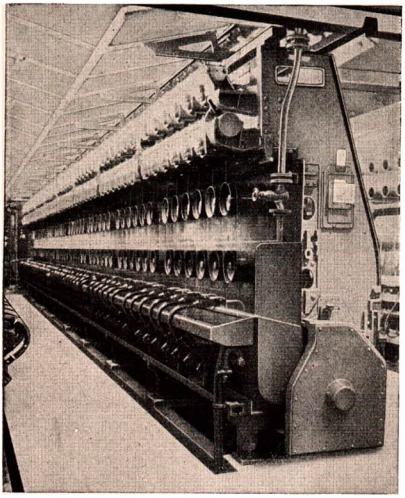


Abb. 44 Kunstseiden-Zentrifugenspinnmaschine

Der aus dem Fällbad austretende Cellulosefaden läuft über einen Spinnbadabstreifer zu zwei übereinander angeordneten Walzen, von denen die untere zur Regulierung der Fadendichte auf den Walzen schwenkbar ist. Zwischen diesem Walzenpaar wird der Faden gestreckt. Er läuft dann über ein darüberliegendes zweites Walzenpaar (verdeckt) und wird dabei durch herabrieselndes Wasser entsäuert. Das Waschwasser wird in Auffangwannen gesammelt, die wie der Fällbadtrog aus dem Kunststoff Ekadur hergestellt sind. Der entsäuerte Faden fällt auf der Rückseite der Maschine in eine rotierende Zentrifuge, den Spinntopf, und erhält hier eine leichte Drehung.

Die auf den Walzen oder Spulen parallel liegenden Einzelfäden werden anschließend zu einem *Kunstseidenzwirn* zusammengedreht. Beim Spinntopfverfahren (Abb. 44) werden die Kunstseidenfäden sofort gezwirnt, so daß dadurch ein Arbeitsgang eingespart wird. In dem modernsten DV-Verfahren (Direkt-Viscose-Verfahren) arbeitet man ohne wesentliche Vor- und Nachreife, wodurch Zeit und Material gespart werden.

d) *Zellwollen.* Im Gegensatz zur Kunstseide besteht die Zellwolle aus kurzen, etwa 3 bis 15 cm langen Fasern. Die Zellwolle ähnelt deshalb der Baumwolle beziehungsweise Schafwolle und wird wie diese auf den üblichen Spinnmaschinen zu Garn versponnen.

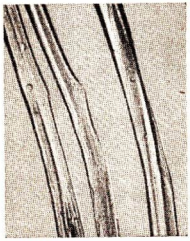
Zellwollfasern (Stapelfasern) werden ähnlich den Kunstseiden hergestellt. Nur die Düsen (Spinnbrausen) sind größer und enthalten viel mehr Löcher (bis zu 2000). Die Fäden werden nicht verzwirnt, sondern zu einem dicken Fadenstrang zusammengefaßt und dann zu Fasern von gewünschter Länge zerschnitten. Die Fasern werden gewaschen, ge-

bleicht und in einem Seifen- oder Ölbad gekräuselt. Schließlich wird in einer Zentrifuge die Hauptmenge des Wassers abgeschleudert und die Zellwolle in besonderen Apparaten getrocknet.

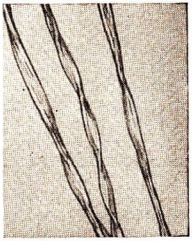
Die Zellwolle wird entweder unmittelbar oder vermischt mit anderen Textilfasern versponnen. Die mikroskopischen Faserbilder zeigen uns die Oberflächenbeschaffenheit von Kunst- und Naturfasern (Abb. 45).

Die Zellwollindustrie hat in den letzten Jahren einen großen Aufschwung genommen. Die Hauptmenge der Zellwolle wird nach dem Viscoseverfahren hergestellt. Daneben werden auch Acetatzellwolle (*Rhodiaspinnfaser*) und geringfügige Mengen Kupferzellwolle (*Cupramafaser*) erzeugt.

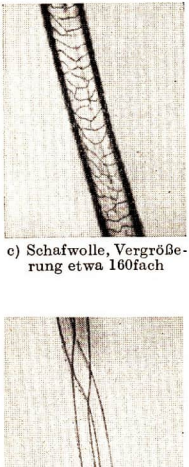
7. Papier. a) *Allgemeines.* Papier ist ein blattartiger Stoff, der durch Verfilzung von Fasern entsteht. Papier war bereits frühzeitig den Chinesen und Arabern bekannt. 1340 entstand die erste europäische Papiermühle in Fabriano (Italien). Die erste deutsche Papiermühle wurde 1389 in Nürnberg erbaut. Mit der Erfindung des Buchdrucks wuchs der Bedarf an Papier. Durch technische Neuerungen wurde im Laufe der nächsten Jahrhunderte die Papierherstellung erheblich verein-



a) Entbastete Rohseide, Vergrößerung etwa 310fach



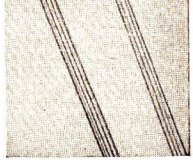
b) Ägyptische Baumwolle, Vergrößerung etwa 160fach



c) Schafwolle, Vergrößerung etwa 160fach

d) Sowjetische Schafwolle (Somolana) mit Markkanälen, Vergrößerung etwa 260fach

e) Kupferkunstseide, Vergrößerung etwa 160fach



f) Viscosezellwolle, Vergrößerung etwa 160fach.

Abb. 45 Mikrobilder von Natur- und Kunstfasern

facht. Besonders wichtig war die Erfindung des „Holländers", einer Maschine, mit deren Hilfe man rasch einen gleichmäßigen Faserbrei herstellen kann. Im Jahre 1799 wurde die erste Papierschüttelmaschine gebaut und damit die Grundlage für die vollständige Mechanisierung der Papiererzeugung geschaffen. Früher wurden in einer Papiermühle höchstens einige hundert Kilogramm Papier am Tage hergestellt; dagegen erzeugt eine neuzeitliche Maschine in der gleichen Zeit etwa 200 t. Die neuen Hochleistungspapiermaschinen stellen Zeitungspapiere bis zu einer Breite von 6 m her. Die Geschwindigkeit, mit der die Papierbahn durch die Maschine läuft, beträgt bis zu 25 km/Stunde.

b) *Rohstoffe für die Papierherstellung.* Wichtige Rohstoffe für die industrielle Gewinnung von Papier sind Holz und textile Abfälle (Lumpen); daneben werden auch Stroh, Bambusrohr und andere Materialien verwendet. Holz wird vielfach zu Zellstoff verarbeitet. Zur Erzeugung von billigem Papier verwendet man *Holzschliff*, der meist aus Fichtenholz, aber auch aus Tannenholz, Kiefernholz und anderen Holzarten hergestellt wird.

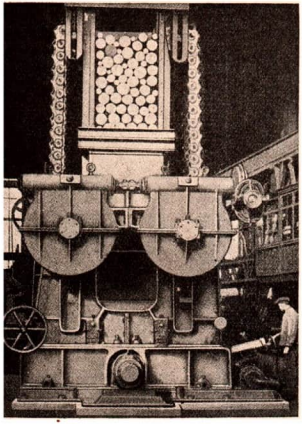


Abb. 46 Holzschliffstetigschleifer
Die entrindeten und passend gesägten Baumstämme werden durch zwei entgegengesetzt umlaufende endlose Anpreßketten nach unten auf einen teilweise in Wasser rotierenden Schleifstein gepreßt und zu Holzschliff zerrieben. (Der Schleifstein ist in der Mitte unter den Antriebsgehäusen für die Ketten eingebaut.)

Für die Herstellung des Holzschliffs werden Baumstämme in passende Stücke zersägt und sorgfältig entrindet. Das Holz wird gegen rotierende Schleifsteine (Natur- und Kunststeine) gepreßt (Abb. 46). Dabei wird mit Wasser gekühlt und der Faserbrei durch Wasserdruck fortgespült.

Der dünne Brei des Holzschliffs wird gereinigt und dann weiterverarbeitet.

Der Holzschliff enthält alle Bestandteile des Holzes, also auch das Lignin. Wegen seiner kurzen Fasern kann aus Holzschliff allein kein Papier hergestellt werden.

Lumpen, die heute nur noch selten zur Papierherstellung dienen, werden vom Schmutz befreit, dann in kleine Stücke geschnitten und anschließend mit Alkalien gekocht; dadurch werden die fettigen Bestandteile entfernt und die Farben möglichst weitgehend zerstört. Nach dem Kochen wird der Lumpenbrei in einem „*Holländer*" zu feinen Fasern gemahlen.

c) *Papierherstellung.* Die Rohmaterialien, hauptsächlich Holzschliff und Zellstoff, werden in einem „*Holländer*" (Abb. 47) gemischt und gemahlen.

Der Holländer ist ein länglicher Bottich, in dem der Brei aus den Rohmaterialien zirkuliert (Abb. 48) und durch Messer zerteilt wird.

Dem Faserbrei werden Stoffe zugemischt, die dem Papier bestimmte Eigenschaften geben (z. B. Glätte, Farbe, Tintenfestigkeit). Solche Zusätze sind Farbstoffe, Beschwerungsmittel, Glättungsmittel und Leim.

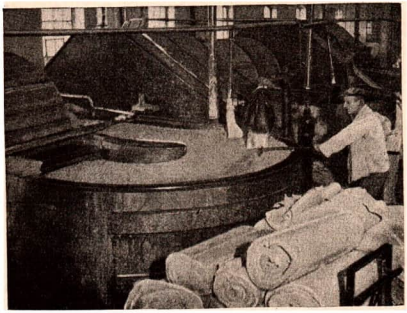


Abb. 47 Holländer in einer Papierfabrik

Das Papier wird geleimt, damit Tinte und Farben nicht verlaufen. Als Leim benutzt man Aluminiumsalze von Harzsäuren, die sich aus dem zugesetzten Aluminiumsulfat und harzsaurem Natrium bilden und die Fasern verkleben. Durch Füllstoffe wie Kaolin, Talkum, Schwerspat und andere wird dem Papier eine gleichmäßige Oberfläche verliehen. Als Farbzusatz dienen Anilinfarbstoffe.

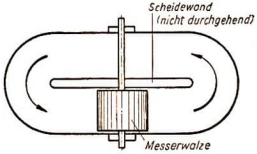


Abb. 48 Mahlholländer in schematischer Darstellung

Der Faserbrei gelangt auf ein endloses, sehr feinmaschiges Bronzedrahtgewebe, das um zwei Walzen läuft. Durch das siebartige Band tropft das Wasser ab. Durch leichtes Schütteln erreicht man gleichzeitig eine Verfilzung der Fasern. Auf dem Metalldrahtgewebe bleibt schließlich eine feuchte *Papierbahn* zurück, die von (mit Filz belegten) Walzen aufgenommen wird (Abb. 49, S. 70). Bei leichtem Druck wird das Papier weiter entwässert. Zum Trocknen wird die Papierbahn um viele mit Dampf geheizte Trommeln geführt. Schließlich gelangt die Papierbahn in den *Kalander* (Abb. 50, S. 70), in dem das Papier durch mehrere übereinandergelagerte, polierte Walzen mit sehr großem Druck geglättet (*satiniert*) wird. Am Ende der Maschine wird das Papier auf eine dünne Holzwalze aufgewickelt.

d) *Papiersorten*. Die verschiedenen Papiersorten werden nach ihrem Verwendungszweck (z. B. Schreib-, Druck-, Zeitungs-, Foto-, Filter-, Packpapier) oder nach bestimmten Eigenschaften (z. B. Seiden-, Glanz-, Krepp-, Buntpapier) benannt.

Zeitungspapier besteht zum großen Teil aus Holzschliff mit einem Zusatz von Zellstoff zur Verfestigung. Wegen des hohen Prozentsatzes an Holzschliff werden diese Papiere bald brüchig und vergilben rasch an der Luft.

Gute Papiere für Schreib- und Druckzwecke, Zigarettenpapier und andere dürfen daher keinen Holzschliff enthalten. Sie bestehen in der Hauptsache aus

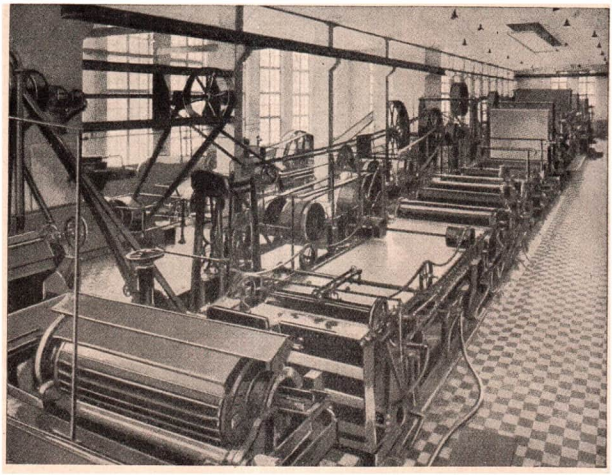


Abb. 49 Papiermaschine
Der Faserbrei wird zunächst von Sand, Faserzusammenballungen und anderen Verunreinigungen befreit und läuft dann auf das Schüttelsieb. Hier wird das Wasser weitgehend entfernt, so daß ein Faserband entsteht, das anschließend noch durch Walzen gepreßt, weiter entwässert, durch dampfgeheizte Trommeln getrocknet und durch polierte Walzen geglättet wird.

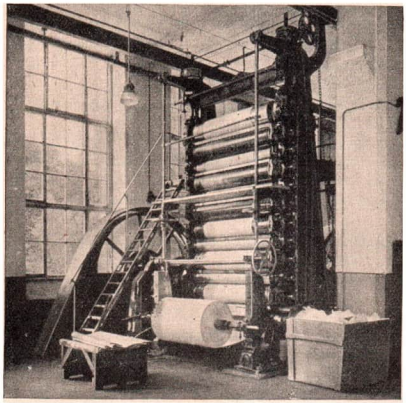


Abb. 50 Papierkalander
Die trockene Papierbahn wird im Kalander durch polierte Stahlwalzen unter hohem Druck geglättet.

Zellstoff, dem manchmal auch Leinen-, Baumwoll- oder andere Cellulosefasern zugesetzt werden. Da im Holzschliff immer Lignin vorhanden ist, gibt uns die Ligninprobe einen wichtigen Hinweis auf die Qualität des Papiers:

Versuch 46: Zu einigen Tropfen Aminobenzol (Anilin) $C_6H_5 \cdot NH_2$ in einem Reagenzglas geben wir etwa 1 cm³ konzentrierte Salzsäure und lösen das erstarrte Reaktionsprodukt durch Zugabe von wenig Wasser unter gleichzeitiger Erwärmung auf. Mit dieser Lösung bestreichen wir einen Holzspan und verschiedene Papiersorten. Der Holzspan und die ligninhaltigen Papiere werden intensiv gelb gefärbt.

Die holzschlifffreien Papiere gilben nicht nach. Die sehr widerstandsfähigen Papiere für Banknoten und Urkunden werden unter Zusatz von Textilfasern angefertigt.

Zusammenfassung:

Cellulose ist ein Polysaccharid $(C_6H_{10}O_5)_n$, das in der Pflanzenwelt weit verbreitet ist. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, gegen schwache Säuren und Alkalien sehr widerstandsfähig und wird durch starke Säuren hydrolysiert. Cellulose enthält — bezogen auf $C_6H_{10}O_5$ — drei Hydroxylgruppen und liefert wichtige Ester (Nitrate, Acetate, Natriumcellulosexanthogenate). Diese Ester sind Ausgangsstoffe für die Herstellung von Kunststoffen (Celluloid), rauchlosen Pulvern, Lacken, Kunstseiden und Zellwollen (Viscose-, Kupfer- und Acetatkunstfasern).

Die Cellulose (der Zellstoff) wird in der Industrie vor allem aus Holz und Stroh nach dem Sulfat- (Natron-) und dem Sulfitverfahren gewonnen. Dabei werden aus den Rohmaterialien Lignin und andere Stoffe herausgelöst.

Zur Holzverzuckerung wird die Cellulose des Holzes durch Säurehydrolyse in lösliche, verdauliche beziehungsweise vergärbare Kohlenhydrate umgewandelt (Bergius- und Scholler-Tornesch-Verfahren).

Zur Herstellung von Kunstseiden löst man Cellulose oder ihre Ester auf und preßt die Lösung in ein Fällbad (Naßspinnverfahren) oder in warme Luft (Trockenspinnverfahren). Zerschneidet man den aus den Spinndüsen kommenden Fadenstrang in kurze Stücke (3 bis 15 cm), so erhält man Zellwolle.

Besonders wichtig ist die Herstellung von Viscosekunstseide und Viscosezellwolle. Zellstoff wird mit 18%iger Natronlauge und anschließend mit Kohlendisulfid behandelt. Es bildet sich Natriumcellulosexanthogenat, das in verdünnter Natronlauge zu „Viscose" gelöst und dann versponnen wird.

Durch Zerschleifen von Holz in Gegenwart von Wasser entsteht Holzschliff, der viel Lignin enthält. Zur Gewinnung von Papier stellt man im Holländer aus Holzschliff, Zellstoff und anderen Zusätzen einen Faserbrei her, der in der Papiermaschine verfilzt, entwässert, getrocknet und geglättet wird. Gute Papiere enthalten keinen Holzschliff.

III. KAPITEL

Eiweißstoffe und Harnstoff

§ 7 Eiweißstoffe

1. Vorkommen und Zusammensetzung. Zu den wichtigsten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen gehören die *Eiweißstoffe*[1]) oder *Proteine*. Sie sind im Plasma aller lebenden pflanzlichen und tierischen Zellen als wichtigster Bestandteil enthalten. Eiweißstoffe sind auf das engste mit allen 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"[2]).

Der Name „Eiweiß" leitet sich von der Benennung der äußeren flüssigen Schicht des Hühnereies, dem Weißei, ab, dessen wichtigster Bestandteil Eiweiß genannt wurde.

Alle Eiweißstoffe enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, oft auch Schwefel. In dem folgenden Versuch weisen wir im Eiweiß Stickstoff und Schwefel nach der *Methode von Lassaigne* nach.

Versuch 47: Festes Eiweiß (Schafwolle, Horn, Federn) wird in einem trokkenen Reagenzglas mit einem erbsengroßen Stück Natrium erhitzt, das sorgfältig entrindet wurde. Nach anfänglich vorsichtigem Erwärmen erhitzen wir das Reagenzglas zur Rotglut, bis sich der Inhalt vollständig zersetzt hat. Das noch heiße Reagenzglas tauchen wir in ein kleines Becherglas mit 15 cm³ destilliertem Wasser, wobei das Reagenzglas zerspringt; der Inhalt löst sich auf. (Vorsicht! Mitunter enthält die Schmelze noch unverbrauchtes Natrium, das heftig mit dem Wasser reagiert!) Die Lösung wird filtriert und das Filtrat geteilt.

Eine Hälfte versetzen wir mit 10 Tropfen einer frisch bereiteten Eisen(II)-sulfatlösung, zwei Tropfen Eisen(III)-chloridlösung und 2 cm³ 10%iger Natronlauge, erhitzen zum Sieden (eine Minute lang sieden lassen), kühlen mit fließendem Wasser rasch ab und säuern mit verdünnter Salzsäure an. Ein tiefblauer Niederschlag von „Berliner Blau" weist die Anwesenheit von Stickstoff nach.

Zu der zweiten Hälfte des Filtrats geben wir Bleiacetatlösung, die mit dem Natriumsulfid, das aus dem Schwefel des Eiweißes und dem Natrium entstanden ist, unter Ausfällung von (schwarzbraunem) Blei(II)-sulfid reagiert.

---

[1]) Der Name „Eiweißstoffe" wird in der wissenschaftlichen Literatur nicht einheitlich gebraucht. Insbesondere in physiologischen Schriften lesen wir dafür oft „Eiweißkörper". In einigen Werken werden mit „Eiweißkörper" spezielle Eiweiße bezeichnet. Wir wollen im folgenden den in der organischen Chemie vorwiegend gebrauchten Ausdruck „Eiweißstoffe" anwenden.

[2]) Friedrich Engels: Herrn Eugen Dührings Umwälzung der Wissenschaft. Berlin: Dietz Verlag 1952, S. 97.

Der Reaktionsablauf beim Stickstoffnachweis im Eiweiß (Versuch 47) ist kompliziert. Er beruht im wesentlichen darauf, daß aus Natrium, Kohlenstoff und Stickstoff Natriumcyanid (NaCN) gebildet wird. Nach einer Reihe von Zwischenreaktionen werden die Cyanidionen in dem Komplex $[Fe(CN)_6]^{4-}$ nachgewiesen. In saurer Lösung entsteht durch Einwirkung von Fe^{3+}-Ionen *Berliner Blau* $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Beim Schwefelnachweis (Versuch 47) verbindet sich das Natrium mit dem Schwefel im Eiweiß zu Natriumsulfid (Na_2S). Die S^{2-}-Ionen werden mit Pb^{2+}-Ionen nachgewiesen:

$$Pb(CH_3 \cdot COO)_2 + Na_2S \longrightarrow PbS \downarrow + 2CH_3 \cdot COONa.$$

Die oben angeführten Elemente sind in den verschiedenen Eiweißstoffen nicht in gleicher Menge enthalten. Mit Hilfe der Elementaranalyse [11 II; § 10] wurden folgende durchschnittliche Prozentzahlen ermittelt:

Kohlenstoff	50	bis	55 %
Wasserstoff	6,5	bis	7,3 %
Sauerstoff	18	bis	28 %
Stickstoff	15	bis	18,7 %
Schwefel	0	bis	3,5 %.

Die qualitative und ungefähre quantitative Zusammensetzung der Eiweißstoffe geben aber 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 durch Hydrolyse von Proteinen mittels Bariumhydroxydlösung im Autoklaven nach, daß sich die Eiweißstoffe ausschließlich aus Verbindungen aufbauen, die Aminosäuren genannt werden. Dem deutschen Forscher Emil Fischer [§ 4 (9)] gelang es schließlich, aus dem komplizierten Gemisch, das bei der Eiweißhydrolyse entsteht, einzelne Aminosäuren zu isolieren. In der Folgezeit konnten etwa 27 verschiedene Aminosäuren als Bausteine der Eiweißstoffe ermittelt werden.

2. Aminosäuren. Die bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen entstehenden Aminosäuren bilden eine Gruppe der Carbonsäurederivate. Sie enthalten als charakteristischen Bestandteil die *Aminogruppe* $-NH_2$. Je nach der Stellung dieser Gruppe im Alkylrest der Carbonsäure unterscheidet man verschiedene Typen von Aminosäuren. Bei den durch Proteinhydrolyse erhaltenen Aminosäuren ist die Aminogruppe stets an das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom gebunden:

$$R \cdot \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} \cdot COOH.$$

2-Aminosäure

Da dieses Kohlenstoffatom (nach der Genfer Nomenklatur mit 2 beziffert) auch als α-Kohlenstoffatom bezeichnet wird [11 II; § 17 (9)], nennt man diese Aminosäuren auch *α-Aminosäuren*. Hierzu gehören zum Beispiel die Aminoäthansäure (*Glykokoll* oder *Glycin*) $H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH$ und die 2-Amino-4-methyl-

pentansäure (*Leucin*) $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$, ferner die 2-Aminopropansäure $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ (*Alanin* oder *α-Aminopropionsäure*) sowie die zwei schwefelhaltigen Aminosäuren *Cystein* $HS \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{NH_2}{\cdot}}{CH} \cdot COOH$ und

Cystin $HOOC \cdot \underset{\underset{NH_2}{\cdot}}{CH} \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{NH_2}{\cdot}}{CH} \cdot COOH$.

Erwähnt sei noch, daß neben vielen kettenförmigen Aminosäuren die Eiweißhydrolyse auch solche liefert, die ein cyclisches Radikal enthalten.

Jede Aminosäure kann auf Grund der im Molekül enthaltenen Carboxyl- und Aminogruppen sowohl sauer als auch basisch reagieren. So bilden die Aminosäuren mit Säuren Salze. Diese Salze enthalten die Aminosäuren im Kation, zum Beispiel:

$$\underset{\underset{COOH}{\cdot}}{\overset{\overset{R}{\cdot}}{CH} \cdot NH_2} + HCl \longrightarrow \left[\underset{\underset{COOH}{\cdot}}{\overset{\overset{R}{\cdot}}{CH} \cdot \overset{(+)}{N}H_3}\right]^{+} Cl^{-}.$$

Sie reagieren sauer, da die basischen Eigenschaften der Aminogruppe durch die Salzbildung aufgehoben werden.

Mit Alkalien entstehen aus den Aminosäuren Salze, die die Aminosäuren im Anion enthalten, zum Beispiel:

$$\underset{\underset{COOH}{\cdot}}{\overset{\overset{R}{\cdot}}{CH} \cdot NH_2} + NaOH \longrightarrow \left[\underset{\underset{COO}{\cdot}}{\overset{\overset{R}{\cdot}}{CH} \cdot \overset{(-)}{N}H_2}\right]^{-} Na^{+} + H_2O.$$

Diese Salze reagieren basisch, da die Carboxylgruppe durch die Salzbildung ihre sauren Eigenschaften verloren hat. Aminosäuren sind also amphoter. Sie werden deshalb als *Ampholyte* (*amphotere Elektrolyte*) bezeichnet.

In wäßrigen Lösungen der Aminosäuren ist im Aminosäuremolekül eine innere Salzbildung erfolgt:

$$R \cdot \underset{\underset{NH_3^{+}}{\cdot}}{CH} \cdot COO^{-}.$$

Diesen Verbindungen liegt ein zweifach wirkendes Ion zugrunde, das Anion und Kation zugleich ist.

3. Die Polypeptide. Wir fragen nun, wie die Aminosäuren im Eiweißmolekül miteinander verknüpft sind, das heißt, nach welchen Grundsätzen sich das Eiweißmolekül aus ihnen aufbaut.

Reagiert die Aminogruppe eines Aminosäuremoleküls unter Wasserabspaltung mit der Carboxylgruppe eines zweiten Aminosäuremoleküls, so entsteht eine neue Verbindung: ein *Dipeptid*, zum Beispiel

$$\underset{\text{Aminoäthansäure (Glycin)}}{H_2N \cdot CH_2CO \cdot OH + H \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Dipeptid}}{H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2COOH} + H_2O.$$

Die allgemeine Formel für ein Dipeptid lautet also:

$$R_1 \cdot CO \cdot NH \cdot R_2.$$

Man nennt diese Art der Bindung (—CO · NH—) *Peptidbindung* oder auch *Säureamidbindung*.

Die Peptidbindung ist aber nicht nur auf zwei Aminosäuremoleküle beschränkt. Man kann auch mehrere Aminosäuremoleküle auf diese Weise miteinander verbinden; es entstehen dann Tripeptide, Tetrapeptide, Pentapeptide oder allgemein: *Polypeptide*.

Emil Fischer gelang es, ein Polypeptid aus 18 Aminosäuremolekülen aufzubauen. Es zeigte sich, daß derartige relativ hochmolekulare Polypeptide in verschiedenen Beziehungen den Proteinen ähnlich sind. Da man außerdem bei der hydrolytischen Spaltung der Proteine einfache Peptide erhält, die in ihrem Aufbau und in ihren Eigenschaften mit den künstlich hergestellten Di- und Tripeptiden übereinstimmen, folgerte Emil Fischer, daß die Eiweißstoffe aus Polypeptidketten aufgebaut sind. Spätere Untersuchungen, die vor allem von dem sowjetischen Gelehrten N. D. Selinski[1]) (Abb. 51) durchgeführt wurden, ergaben, daß außer diesem Aufbau aus Polypeptidketten auch cyclische Strukturen vorliegen müssen.

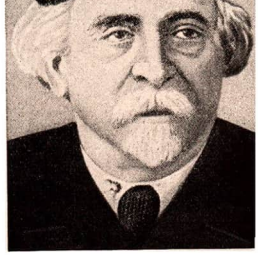


Abb. 51 N. D. Selinski

4. Größe und Mannigfaltigkeit der Eiweißmoleküle. Durch röntgenographische Untersuchungen von Eiweißstoffen stellte man fest, daß es Proteinmoleküle in den verschiedensten Formen gibt. So beobachtete man, daß die meisten Eiweißmoleküle eine Kugel- oder Ellipsoidform haben; auch langgestreckte Ketten (Faserstruktur) wurden ermittelt. Über die Größe der Eiweißmoleküle herrscht jedoch noch keine Klarheit. Aus der geringen Diffusionsfähigkeit und aus anderen Eigenschaften der Eiweißstoffe schloß man lediglich, daß die Moleküle sehr groß sind.

Die gebräuchlichen Methoden für die Bestimmung der Molekulargewichte [10; §10] können nicht angewandt werden. Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittlung der Dampfdichte oder der Siedepunktserhöhung liefern keine Ergebnisse, weil Eiweißstoffe beim Erhitzen gerinnen beziehungsweise zersetzt werden. Die Methode der Gefrierpunktserniedrigung ergibt so kleine Werte, daß sie nicht meßbar sind. Nur die Bestimmung mit Hilfe des osmotischen Drucks liefert unter Berücksichtigung gewisser Korrekturgrößen noch brauchbare Werte. Größere praktische Bedeutung besitzt die Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Stoffe, also auch der Eiweiße, mittels *Ultrazentrifuge*.

---

[1]) N. D. Selinski (1861 bis 1953) untersuchte vor allem cyclische Kohlenwasserstoffe. Er erzielte wichtige Ergebnisse bei der Umwandlung von kettenförmigen Kohlenwasserstoffen in ringförmige (und umgekehrt). Von großer Bedeutung sind ferner seine Beiträge zur Chemie des Erdöls und der Eiweißstoffe.

Die von Svedberg[1]) entwickelte Ultrazentrifuge[2]) erzeugt bei 60000 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 hochmolekularen Verbindungen aus ihren Lösungen ab. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen (Moleküle) absetzen, ist abhängig von der Teilchengröße und kann daher bei hochmolekularen Stoffen zur Molekulargewichtsbestimmung benutzt werden.

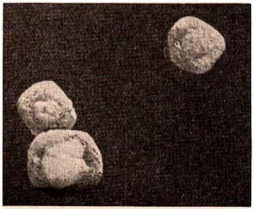


Abb. 52 Durch Salzfällung gereinigtes, Vaccinevirus (Pockenvirus) in 40000facher Vergrößerung

Unter Anwendung der Ultrazentrifuge ermittelte man zum Beispiel folgende Molekulargewichte:

Lactalbumin	17500
Pepsin	35500
Insulin	35100
Hämoglobin (Pferd)	69000.

Die größten Molekulargewichte sind bei den Viruseiweißarten festgestellt worden (Abb. 52), zum Beispiel:

Tabakmosaikvirus.....	43000000
Tollwutvirus	800000000
Seidenraupenvirus	900000000.

Bei allen diesen hohen Molekulargewichten ist noch nicht eindeutig nachgewiesen, ob sich die ermittelten Zahlen auf Einzelmoleküle oder auf Vereinigungen von Molekülen (*Molekülassoziationen*) beziehen. Es ist jedoch sicher, daß die Moleküle der Eiweißstoffe außerordentlich groß sind.

Beachtet man außerdem, daß sich die Eiweißstoffe aus einer Vielzahl von Aminosäuren aufbauen, die in einer Polypeptidkette in beliebiger Reihenfolge miteinander verbunden sein können, so ergibt sich eine sehr große Anzahl von Isomeriemöglichkeiten. Für ein einfaches Polypeptid aus nur vier verschiedenen Aminosäuren sind es schon 24. Mit steigender Zahl verschiedener Aminosäuren im Molekül wächst die Zahl der möglichen Isomeren stark an: Bei sechs verschiedenen Aminosäuren gibt es 720 Isomeriemöglichkeiten, bei zehn 3628000. Nimmt man an, ein Eiweißstoff sei aus zwanzig verschiedenen Aminosäuren aufgebaut, von denen jede nur einmal im Molekül vertreten ist, so können etwa $2{,}4 \cdot 10^{18}$ Isomere auftreten. Die natürlichen Eiweißmoleküle enthalten aber von den einzelnen Aminosäuren nicht nur je einen Rest, sondern wesentlich mehr, wodurch sich die Zahl der möglichen Isomeren nochmals erhöht. Wenn man weiter berücksichtigt, daß die Eiweißbausteine nicht nur durch die Säureamidbindung —CO · NH—, sondern auch durch die isomere Enolform[3]) —C(OH)=N— verknüpft sein können, und daß viele asymmetrische Kohlenstoffatome in den Eiweißmolekülen enthalten sind[4]), so kommen wir zu dem Schluß, daß die Zahl

[1]) Theodor Svedberg (geb. 1884), ein schwedischer Chemiker, führte grundlegende Untersuchungen über Kolloide durch.

[2]) Vgl. Lehrbuch der Physik für das 11. Schuljahr. Berlin 1955, S. 194.

[3]) Da die Doppelbindung durch die Silbe „en“ und die Hydroxylgruppe durch „ol“ bezeichnet wird, ergibt sich für —C(OH)=N— der Ausdruck „*Enolform*“ der Säureamidbindung.

[4]) Die Eiweißstoffe sind optisch aktiv, ihre Lösungen drehen die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach links.

der theoretisch möglichen Eiweißisomeren sehr groß ist. Aus bisherigen Untersuchungen geht jedoch hervor, daß nur ein verhältnismäßig geringer Teil der möglichen Isomeren in der Natur vorkommt.

5. Eigenschaften und Reaktionen der Eiweißstoffe. Die Eiweißstoffe zeigen auf Grund ihrer verschiedenartigen qualitativen und quantitativen Zusammensetzung auch in ihrem physikalischen Verhalten große Unterschiede. So gibt es wasserlösliche und wasserunlösliche Eiweißstoffe, ferner Eiweißstoffe, die nur in Neutralsalzlösungen (das heißt in wäßrigen Salzlösungen, die neutral reagieren) löslich sind.

Viele lösliche Eiweißstoffe lassen sich aus ihren Lösungen durch Salzzusatz leicht abscheiden („*aussalzen*"), andere dagegen schwer oder gar nicht. Dieses unterschiedliche Verhalten wird oft zur Trennung eines Gemisches verschiedener Proteine benutzt. Zum Aussalzen wird meistens Ammoniumsulfat verwendet. Durch allmähliche Steigerung der Salzkonzentration erreicht man eine fraktionierte Abscheidung der Eiweißstoffe:

Versuch 48: Wir lösen etwas Albumin in destilliertem Wasser auf oder verdünnen unter häufigem Rühren Eiklar (Weißei) mit der zwanzigfachen Menge 1%iger Natriumchloridlösung. Etwa 5 cm³ dieser Eiweißlösung werden mit festem Ammoniumsulfat gesättigt. Dabei wird Eiweiß ausgefällt. Setzen wir die Salzkonzentration herab, indem wir mit Wasser verdünnen, so löst sich das Eiweiß wieder auf.

Aus dem Versuch erkennen wir: Die Fällung der Eiweißstoffe durch Aussalzen (bei normaler Temperatur) ist ein reversibler Vorgang; die Eiweißstoffe werden also durch Aussalzen in der Kälte nicht verändert.

Läßt man dagegen Mineralsäuren, 96%iges Äthanol, Schwermetallsalze oder Tannin auf Eiweißlösung einwirken oder erhitzt sie zum Sieden, so *koagulieren* (gerinnen) die Eiweißstoffe (*Denaturierung* von Eiweiß). Dieser Vorgang ist nicht umkehrbar, er ist irreversibel.

Versuch 49: Wir erhitzen 5 cm³ der Eiweißlösung (aus Versuch 47) zum Sieden: Die Eiweißstoffe flocken aus. Sie können weder durch Abkühlen noch durch Verdünnen wieder gelöst werden.

Versuch 50: Je 5 cm³ Eiweißlösung werden mit der gleichen Menge 96%igem Äthanol beziehungsweise 10%iger Salpetersäure versetzt. In beiden Fällen werden die Eiweißstoffe irreversibel ausgefällt.

Versuch 51: Zu Eiweißlösungen geben wir salzsaure Quecksilber(II)-chlorid- beziehungsweise Kupfersulfatlösung. Beide Metallsalze fällen Eiweiß aus.

Die im Versuch 51 ausgeführte Ausfällung gelöster Proteine durch Schwermetallsalze ist wichtig als erste Hilfe bei bestimmten Metallsalzvergiftungen (z. B. mit Sublimat $HgCl_2$). Man gibt dem Vergifteten Milch zu trinken; das Milcheiweiß reagiert im Magen mit dem Quecksilbersalz unter Bildung einer wasserunlöslichen und daher nicht mehr gefährlichen Verbindung. Durch Brechmittel (schwache Seifenlösung oder eine 3%ige Kupfersulfatlösung) erreicht man eine rasche Entleerung des Magens.

Die Bildung unlöslicher und ziemlich widerstandsfähiger Metall-Eiweiß-Verbindungen wird beim Gerben des Leders ausgenutzt. Dabei werden die leichtfaulenden und zum Teil wasserlöslichen Proteine der Rohhaut in wasserunlösliche und beständige Verbindungen übergeführt, damit das Leder gegenüber Außeneinflüssen widerstandsfähiger wird. Für die Gerbung verwendet man von

den Metallsalzen fast ausschließlich basische Chrom(III)-salze (*Chromgerberei*) sowie Aluminiumsulfat beziehungsweise Kalium-Aluminiumsulfat (*Weißgerberei*) [11 I; § 13]. Bei den älteren Verfahren der *Lohgerberei* werden pflanzliche Gerbstoffe benutzt, die als wirksamen Bestandteil unter anderem *Tannin* enthalten, das ebenso wie Metallsalze Eiweiß aus seinen Lösungen fällt.

Eine weitere Eigenschaft der Eiweißstoffe lernen wir durch den folgenden Versuch kennen:

Versuch 52: Wir erhitzen etwas festes Eiweiß (Federn, Haare, Horn, Naturseide) in einem trockenen Reagenzglas und prüfen die sich entwickelnden übelriechenden Dämpfe mit feuchtem rotem Lackmuspapier.

Aus dem Versuch erkennt man: Eiweißstoffe werden beim Erhitzen zersetzt, wobei unter anderem Dämpfe von basischen Spaltprodukten auftreten.

Eiweißstoffe werden neben den angeführten Reaktionen auch durch bestimmte Farbreaktionen nachgewiesen, zum Beispiel durch die *Biuret-Reaktion* (Violettfärbung) und die *Xanthoprotein*[1]*-Reaktion* (Gelbfärbung). Wir führen dazu die folgenden Versuche durch.

Versuch 53: (Biuret-Reaktion). Wir geben zu 3 cm³ Eiweißlösung, die sich in einem Reagenzglas befinden, 3 cm³ 10%ige Natronlauge und versetzen diese Mischung tropfenweise mit einer 10%igen Kupfersulfatlösung, wobei wir nach jedem Tropfen das Reagenzglas gut schütteln. Es entsteht eine violette Färbung.

Versuch 54: Wir versetzen 6 cm³ Eiweißlösung mit 2 cm³ konzentrierter Salpetersäure. Es tritt sofort eine weiße Fällung auf. Beim Erwärmen färbt sich der Niederschlag schwachgelb (Xanthoprotein-Reaktion). Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, gießen wir die Säure vom Eiweiß ab und fügen bis zur alkalischen Reaktion 10%ige Ammoniaklösung zu, worauf die gelbe Farbe des Niederschlags nach Orange umschlägt.

Auch die Gelbfärbung der Haut bei Einwirkung von Salpetersäure beruht auf der Xanthoprotein-Reaktion.

Dieser Nachweis für Eiweißstoffe gelingt aber nur bei den Proteinen, die aromatische Aminosäuren, wie *Tyrosin* oder *Tryptophan*, als Bausteine enthalten, also solche, die bestimmte Kohlenstoffringe aufweisen.

6. Kolloide Lösungen. Bereits 1861 stellte Graham fest, daß wäßrige Extrakte pflanzlicher und tierischer Produkte nicht vollständig durch die Poren einer Pergamentmembran diffundieren. Es bleiben bestimmte Bestandteile zurück, die so groß sind, daß sie nicht durch die Pergamentmembran hindurchwandern können. Man bezeichnet den Zustand dieser Teilchen als „*kolloiden Zustand*"[2]). Der Kolloidzustand ist die wichtigste Aggregatform der Eiweißstoffe; ihre Lösungen bezeichnet man deshalb als *kolloide Lösungen*.

Die Teilchen einer kolloiden Lösung sind unter dem Mikroskop bei durchfallendem Licht auch bei stärkster Vergrößerung nicht sichtbar, sie müssen also kleiner als 10^{-5} cm sein. Im allgemeinen bezeichnet man eine Lösung als kolloid, deren Teilchengrößen zwischen 200 mμ und 1 mμ liegen.

Die Anwesenheit kolloider Teilchen kann durch Licht nachgewiesen werden, das seitlich zur Beobachtungsrichtung einfällt (*Tyndalleffekt*).

---

[1]) Von xanthós (griech.) = gelb.

[2]) Der Name wurde von kólla, dem griechischen Wort für Leim, abgeleitet. Graham erkannte den Leim als typischen Vertreter derartiger kolloider Stoffe.

Versuch 55: Wir füllen einen kleinen Glastrog mit einer Eiweißlösung; diese erscheint in der Durchsicht klar. Ein von der Seite her einfallender Lichtstrahl erscheint jedoch hell und trübe (Abb. 53).

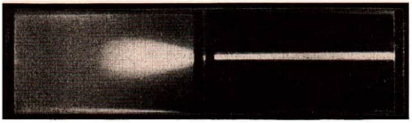


Abb. 53 Tyndallkegel
Ein paralleler Lichtstrahl (rechts) zeigt in einer kolloiden Lösung (links) den Tyndalleffekt

Teilchen, die kleiner als 1 mμ sind und ein niedriges Molekulargewicht besitzen, können durch Zusammentritt zu Moleküläggregaten den Kolloidzustand erreichen; sie zeigen dann den Tyndalleffekt. Ein Versuch soll dies bestätigen.

Versuch 56: Wir füllen in einen kleinen Glastrog (Versuch 55) eine 1%ige Lösung von Natriumthiosulfat und lassen einen seitlichen Lichtstrahl einfallen; es zeigt sich kein Tyndalleffekt, da die in der Lösung vorhandenen Ionen zu klein sind. Wir gießen nun einige Kubikzentimeter konzentrierte Salzsäure in die Thiosulfatlösung und rühren rasch um. Es wird ein Tyndallkegel sichtbar, da sich kolloider Schwefel gebildet hat. Nach einiger Zeit wird die Lösung trüb, schließlich scheidet sich Schwefel ab. Die abgeschiedenen (sehr kleinen) Schwefelmoleküle vereinigen sich zu immer größeren Teilchen. Dabei wird auch der kolloide Zustand durchlaufen.

Die bisher von den Wissenschaftlern gewonnenen Erkenntnisse besagen, daß unter geeigneten Bedingungen sämtliche Stoffe kolloide Lösungen bilden können.

Die Kolloide haben sowohl in der Natur als auch in der Industrie große Bedeutung. So sind zum Beispiel kolloid gelöste Eiweißstoffe entscheidend an den Lebensvorgängen beteiligt. Mit kolloiden Lösungen wird aber auch in der Seifenindustrie, in der Gerberei, in der Leimindustrie und in anderen Industrien gearbeitet.

7. Einteilung der Eiweißstoffe. Der Zusammensetzung nach teilt man die Eiweißstoffe in zwei Hauptgruppen ein: *Proteine* und *Proteide*. Die Proteine (*einfache Eiweißstoffe*) liefern bei ihrem vollständigen Abbau (Hydrolyse) nur 2-Aminosäuren (α-Aminosäuren); die Proteide enthalten außer dem reinen Eiweißbestandteil noch andere chemische Verbindungen (z. B. Kohlenhydrate, Phosphorsäure), die mehr oder weniger fest mit dem Eiweißbestandteil verknüpft sind.

A. Einfache Eiweißstoffe (*Proteine*). Die Proteine werden nach ihrem Verhalten gegenüber Wasser und Chemikalien in Gruppen eingeteilt. Solche Gruppen bilden zum Beispiel

a) die *Albumine*[1]), die in reinem Wasser gut löslich sind und durch Natriumchlorid, halbgesättigte Ammoniumsulfatlösung und Magnesiumsulfat nicht ausgesalzen werden; sie enthalten in verhältnismäßig großer Menge Schwefel und kristallisieren zum Teil gut. Wir finden Albumine zum Beispiel in der Milch (*Lactalbumin*), im Blut (*Serumalbumin*) und im Eiklar (*Ovalbumin*);

b) die *Globuline*, die in reinem Wasser (im Gegensatz zu den Albuminen) unlöslich, jedoch gut löslich in verdünnten Salzlösungen sind. Bei Zusatz von halbgesättigter Ammoniumsulfatlösung werden sie ausgesalzen. Zu den Globulinen gehören unter anderem das *Lactoglobulin* der Milch sowie die *Pflanzenglobuline* der Hülsenfrüchte;

c) die *Skleroproteine*[2]) oder *Gerüsteiweißstoffe*, die in Wasser und verdünnten Salzlösungen unlöslich sind und vor allem in der Kälte eine verhältnismäßig große Widerstandsfähigkeit gegen viele Chemikalien zeigen. Zu ihnen gehört das *Keratin* (*Hornstoff*), das den Hauptbestandteil der Haare, Wolle, Nägel, des Horns und der Epidermis bildet. Keratine sind reich an Schwefel und widerstandsfähig gegen verdünnte Säuren. Von verdünnten Alkalien werden sie in der Kälte nur langsam angegriffen. Heiße Alkalien lösen die Keratine — wie alle Eiweißstoffe — rasch auf.

Versuch 57: Wir erhitzen in einem kleinen Becherglas etwa 20 cm³ 10%ige Natronlauge zum Sieden und werfen in die kochende Flüssigkeit etwas weiße Schafwolle oder geschnittene weiße Federn. Die Keratine lösen sich rasch auf. Wir versetzen die klare Flüssigkeit mit Bleiacetatlösung, es fällt ein schwarzbrauner Niederschlag von Blei(II)-sulfid aus (Nachweis von Schwefel in den Keratinen).

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. Zusammengesetzte Eiweißstoffe (*Proteide*). Zu den Proteiden, bei denen das Eiweiß mehr oder weniger fest mit Phosphorsäure, Nucleinsäuren[3]), Farbstoffen oder Kohlenhydraten und anderen Stoffen verbunden ist, zählen auch die *Fermente*. Die Proteide kommen in der Natur weit häufiger als die Proteine vor. Nach der Art der Komponenten, die mit den Eiweißstoffen verknüpft sind, teilt man die Proteide in mehrere Untergruppen ein. Die wichtigsten sind folgende:

a) *Phosphorproteide* enthalten esterartig gebundene Phosphorsäure und sind in Wasser wenig, in Alkalien unter Salzbildung gut löslich. Die wichtigste Verbindung dieser Gruppe ist das *Casein*, das in der Kuhmilch als wasserlösliches Calciumsalz zu etwa 3% enthalten ist. Es wird durch Kochen nicht verändert, durch Säuren aber ausgefällt. Deshalb flockt Casein aus, wenn die Milch sauer wird.

b) Die *Nucleoproteide* bilden den Hauptbestandteil der Zellkerne[4]), sie finden sich aber auch im Plasma der Tier- und Pflanzenzellen. Sie bestehen aus Eiweißstoffen, die mit Nucleinsäuren verbunden sind, reagieren schwach sauer und lösen sich — ähnlich wie die Phosphorproteide — in schwachen Alkalien.

---

[1]) albus (lat.) = weiß.
[2]) sklerós (griech.) = hart.
[3]) Nucleinsäuren sind kompliziert aufgebaute Verbindungen, die neben heterocyclischen [11 II; § 2] Bestandteilen noch bestimmte Kohlenhydrate und Phosphorsäure enthalten.
[4]) nucleus (lat.) = Kern.

Wichtige Vertreter dieser Gruppe sind eine Reihe von *Virusarten*, zum Beispiel das *Tabakmosaikvirus*.

c) *Chromoproteide* sind Verbindungen von Proteinen mit Farbstoffen. *Hämoglobin* ist das Chromoproteid des Wirbeltierblutes; es enthält als Farbstoff eine Eisen(II)-verbindung, die als *Häm* bezeichnet wird.

d) *Glykoproteide* sind aus Eiweißstoffen und Kohlenhydraten aufgebaut; sie sind die am häufigsten vorkommenden Proteide. Zu ihnen gehören unter anderem die *Schleimstoffe*.

8. Aufbau und Abbau der Eiweißstoffe im Organismus. Bei den Lebensvorgängen werden ständig Eiweißstoffe abgebaut und neue Eiweißstoffe aufgebaut. Aber nur die Pflanzen bilden Eiweiß aus anorganischen Verbindungen. Menschen und Tiere nehmen Eiweißstoffe pflanzlicher oder tierischer Herkunft auf, bauen sie bis zu den einfachsten Bausteinen, den Aminosäuren, ab und bilden daraus ihre artspezifischen, körpereigenen Proteine und Proteide.

Der Abbau der körperfremden Eiweißstoffe erfolgt durch fermentative Spaltung im Verdauungstraktus der Lebewesen. Bei der Verdauung werden die Eiweißstoffe zu einfachen Verbindungen abgebaut, die dann von der Darmwand resorbiert und im Körper weiterverarbeitet werden.

Der menschliche Organismus benötigt aus der Vielzahl der Aminosäuren, die bei der Verdauung entstehen und anschließend aufgenommen werden, besonders notwendig bestimmte Verbindungen, die man als „*lebenswichtige*" *Aminosäuren* bezeichnet; enthält ein Nahrungseiweiß viel von diesen, so spricht man von einem biologisch hochwertigen Eiweiß. Fehlen lebenswichtige Aminosäuren, wie dies zum Beispiel bei manchen Pflanzeneiweißarten oder bei der Gelatine der Fall ist, dann sind diese Eiweißstoffe biologisch minderwertig.

9. Die biologische Eiweißerzeugung. Nach verschiedenen Methoden wird auf biologischem Weg (besonders für Futterzwecke) Eiweiß erzeugt. Technisch erprobt ist bereits die Gewinnung von Futterhefe aus Kohlenhydraten und mineralischen Salzen, wobei als Stickstofflieferanten hauptsächlich Ammoniumsalze in Frage kommen. Als Kohlenhydrate stehen Zuckerlösungen verschiedener Art zur Verfügung (Holzzucker, Sulfitcellulose-Ablaugen, Zuckerrübenmelasse u. a.). Dieser Prozeß ist eine Hefegärung, die aber so gelenkt wird, daß das Hefewachstum der Hauptprozeß ist. Während bei den ursprünglichen Verfahren nur Hexosen verwertet werden konnten, ist es jetzt auch gelungen, aus Pentosen durch Hefegärung Eiweiß zu erzeugen. Dieses Verfahren ist deswegen wichtig, weil Pentosen im Holzzucker, in den Sulfitablaugen und in den Vorhydrolysaten der Zellstoffabriken enthalten sind.

Außer Hefepilzen können noch verschiedene andere Pilzarten für die biologische Eiweißerzeugung verwendet werden. Diese Pilze erzeugen auch Amylasen (stärkespaltende Fermente), weshalb man Stärke ohne Zwischenhydrolyse direkt in einem Arbeitsgang in Myceleiweiß umwandeln kann. Das nach den genannten Verfahren gewonnene Eiweiß wird hauptsächlich als Futtermittel verwendet.

10. Die Eiweißsynthese. Seit den letzten Jahrzehnten steht auf dem Gebiet der Eiweißforschung das Problem der Synthese von lebendem Eiweiß im Vordergrund. Die Lösung dieser Aufgabe setzt genaue Kenntnisse von den Bedingungen, unter denen sich das Leben entwickelt, von den Lebensvorgängen und von der Natur der Eiweißstoffe voraus.

Durch intensive theoretische und experimentelle Forschungsarbeit wurden bereits viele Erkenntnisse auf diesen Gebieten gewonnen und man wird, da die Natur in allen ihren Gesetzmäßigkeiten erkennbar ist, im Laufe weiterer Untersuchungen auch ständig zu neuen Erkenntnissen gelangen.

Erst wenn die Zusammensetzung der Eiweißstoffe und alle Vorgänge und Bedingungen, die zur Entstehung von lebendem Eiweiß führen, genau bekannt sind und rekonstruiert werden können, wird es möglich sein, die große Aufgabe der Eiweißsynthese zu lösen.

Bis die Wissenschaft dieses Ziel erreicht, hat sie jedoch noch einen weiten Weg zurückzulegen. „Daß sie aber von heute auf morgen das leisten soll, was der Natur selbst unter sehr günstigen Umständen auf einzelnen Weltkörpern nach Millionen Jahren gelingt — das hieße ein Wunder verlangen"[1]) schreibt hierzu Friedrich Engels.

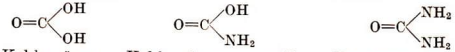
Zusammenfassung:

Die Eiweißstoffe sind auf das engste mit den Lebensprozessen verbunden. Sie sind hochmolekulare Verbindungen; ihre Bausteine sind 2-Aminosäuren (α-Aminosäuren).
Die 2-Aminosäuren sind untereinander mittels der Säureamidbindung (Peptidbindung) zu Polypeptiden verknüpft.
Die meisten Eiweißstoffe koagulieren durch Hitze, Säuren und konzentriertes Äthanol; manche Arten werden ausgesalzen; mit vielen Metallsalzen bilden die Eiweiße unlösliche Verbindungen. Die löslichen Eiweißstoffe treten als kolloide Lösungen auf.
Die Eiweißstoffe teilt man in einfache Eiweißstoffe oder Proteine (Albumine, Globuline, Skleroproteine u. a.) und zusammengesetzte Eiweißstoffe oder Proteide (Phosphor-, Nucleo-, Chromo-, Glykoproteide) ein.
Mit Hilfe von Fermenten werden in den Verdauungsorganen der Menschen die Eiweißstoffe über mehrere Zwischenstufen zu Aminosäuren abgebaut. Aus den Aminosäuren wird das körpereigene Eiweiß aufgebaut. Eiweiß wird industriell mit Hilfe von Hefepilzen aus Kohlenhydraten und anorganischen Salzen hergestellt.

§ 8 Harnstoff (Kohlensäurediamid, Carbamid)

1. Allgemeines. Der *Harnstoff* ist ein Endprodukt des Eiweißabbaus bei Menschen und Säugetieren. Man nimmt an, daß am Ende dieser noch nicht im einzelnen erforschten Umsetzungen die Aminogruppen der Aminosäuren in Form von Ammoniak abgespalten werden; dieser bildet (mit Hilfe von Fermenten) sofort mit Kohlendioxyd Harnstoff, der als Bestandteil des Harns ausgeschieden wird[2]).

Harnstoff $CO(NH_2)_2$ ist das *Diamid*[3]) der Kohlensäure.



Kohlensäure — Kohlensäuremonoamid (Carbamidsäure) — Kohlensäurediamid (Carbamid, Harnstoff)

[1]) Friedrich Engels: „Dialektik der Natur". Berlin: Dietz Verlag 1952, S. 211.
[2]) Vgl. Lehrbuch der Biologie für das 11. Schuljahr, Anthropologie. Berlin 1957, S. 66.
[3]) *Säureamide* sind Verbindungen, bei denen Hydroxylgruppen der Säuren durch Aminogruppen substituiert sind.

2. Darstellung von Harnstoff. Dem deutschen Chemiker F. Wöhler [11 II; § 1] gelang im Jahre 1828 die Synthese des Harnstoffs. Er mischte Lösungen von Ammoniumchlorid und Silbercyanat, filtrierte vom ausgefällten Silberchlorid ab und dampfte das Filtrat vorsichtig ein. Das zunächst gebildete und in Lösung befindliche Ammoniumcyanat lagert sich zum isomeren Harnstoff um. Bei der Temperatur des Eindampfens (etwa 100° C) verschiebt sich das Gleichgewicht weitgehend nach der Seite der Harnstoffbildung:

$$NH_4 \cdot CNO \rightleftharpoons CO(NH_2)_2.$$

Wir wollen nach einer ähnlichen Methode Harnstoff darstellen:

Versuch 58: 4 g Kaliumcyanat werden in 10 cm³ heißem Wasser und 6,5 g Ammoniumsulfat in 10 cm³ kaltem Wasser gelöst. Beide Lösungen gießen wir in eine flache Porzellanschale, rühren gut um und verdampfen das Wasser vorsichtig erst mit kleiner Flamme, den letzten Teil auf dem Wasserbad. Der Rückstand, der sich zum Teil am Rande der Schale abgesetzt hat, wird abgeschabt, mit Äthanol versetzt und das Ungelöste abfiltriert. Aus dem klaren Filtrat lassen wir das Äthanol verdunsten, es bleibt Harnstoff zurück.

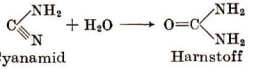
Die großtechnische Herstellung von Harnstoff wird in der Hauptsache nach folgendem Verfahren durchgeführt:

Ammoniak wird mit Kohlendioxyd im Autoklaven unter 100 bis 120 at Druck auf etwa 150° C erhitzt. Dabei bildet sich Ammoniumcarbamat und daraus unter Wasserabspaltung Harnstoff:

$$CO_2 + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\substack{\text{Ammoniumcarbamat} \\ \text{(Salz der Carbamidsäure)}}}{NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot NH_4},$$

$$NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot NH_4 \longrightarrow \underset{\text{Harnstoff}}{CO(NH_2)_2} + H_2O.$$

Im VEB Stickstoffwerk Piesteritz erzeugt man Harnstoff durch Wasseranlagerung an Cyanamid, das aus Kalkstickstoff gewonnen wird:



3. Eigenschaften. Harnstoff bildet prismenförmige Kristalle. Er schmilzt bei 132° C und ist in Wasser und Äthanol gut löslich; die Lösungen reagieren neutral. Beim Kochen mit Natronlauge wird Harnstoff hydrolytisch gespalten; dabei entweicht Ammoniak:

$$CO(NH_2)_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + 2NH_3 \uparrow.$$

Harnstoff ist eine sehr schwache Base und bildet mit Säuren Salze, die in wäßriger Lösung infolge Hydrolyse sauer reagieren. Harnstoffnitrat und -oxalat sind schwerlöslich.

Versuch 59: Wir versetzen 2 cm³ gesättigte Harnstofflösung mit 2 cm³ konzentrierter Salpetersäure. Es fällt schwerlösliches Harnstoffnitrat $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ aus. Wir wiederholen den Versuch mit konzentrierter Äthandisäure. Es entsteht eine Fällung von Harnstoffoxalat $[CO(NH_2)_2]_2 \cdot (COOH)_2$.

4. Verwendung des Harnstoffes. Harnstoff ist ein wichtiger Stickstoffdünger. In der Industrie dient er als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Aminoplasten. Einige Harnstoffderivate werden in der Medizin als Beruhigungsmittel oder Schlafmittel verwendet.

Zusammenfassung:

Harnstoff ist das Diamid der Kohlensäure; bei Menschen und Tieren ist er das wichtigste Endprodukt des Eiweißabbaues.
Industriell wird Harnstoff hauptsächlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlendioxyd bei 140° C und unter 100 at hergestellt.
Harnstoff ist ein wichtiger Stickstoffdünger und Rohstoff für die Herstellung von Aminoplasten und pharmazeutischen Präparaten.

IV. KAPITEL

Ringförmige Kohlenstoffverbindungen

§ 9 Benzol

1. Aromatische Verbindungen. Ähnlich wie das Methan (CH_4) als Grundstoff der aliphatischen Kohlenwasserstoffe [11 II; § 3] betrachtet werden kann, so ist auch das Benzol Ausgangspunkt einer Gruppe von Verbindungen, die als *aromatische* Verbindungen bezeichnet werden. Zu ihnen gehören außer dem Benzol die Benzolderivate und alle isocyclischen Verbindungen [11 II; § 2] mit Benzolcharakter. Die Bezeichnung „aromatisch" deutet an, daß viele dieser Stoffe einen angenehmen, charakteristischen Geruch haben. Sie wurde in einer Zeit gegeben, als man in Unkenntnis der Struktur einer Verbindung die Stoffe nach äußeren Merkmalen (z. B. Geruch) einteilte. Erst später erkannte man, daß sich zwar viele der aromatisch riechenden Stoffe vom Kohlenwasserstoff Benzol ableiten, daß aber zur Gruppe der aromatischen Verbindungen auch solche gehören, die geruchlos sind beziehungsweise unangenehm riechen.

2. Die Struktur des Benzols[1]**.** Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung haben für Benzol die Summenformel C_6H_6 ergeben. Vergleicht man diese Summenformel mit Formeln aliphatischer Kohlenwasserstoffe, so vermutet man, daß Benzol Mehrfachbindungen enthält und deshalb ähnlich reaktionsfähig ist wie eine ungesättigte aliphatische Verbindung.

Versuch 60: 3 cm³ Benzol werden mit 3 cm³ Bromwasser geschüttelt. Brom löst sich sofort im Benzol, aber die braune Farbe bleibt bestehen.

Aus dem Versuch erkennt man: Brom wird bei Zimmertemperatur entweder nicht oder nur sehr langsam an Benzol addiert. Benzol enthält also keine aktiven Mehrfachbindungen wie zum Beispiel Alkene [11 II; § 5] und Alkine [11 II; § 6]. Auch mit Baeyers Reagenz ergibt Benzol keine Reaktion.

Versuch 61: Wir versetzen 3 cm³ Benzol mit 3 cm³ Baeyers Reagenz [11 II; § 5] und schütteln. Die wäßrige Lösung trennt sich sofort vom Benzol; die violette Farbe bleibt.

Wir wiederholen die in Versuch 60 durchgeführte Reaktion, lassen aber Benzol mit Brom (nicht Bromwasser) reagieren und geben Eisenfeilspäne als Katalysator dazu.

Versuch 62: 2 cm³ Benzol werden in einem Reagenzglas mit 1 cm³ Brom (nicht Bromwasser!) versetzt und wenig grobe Eisenfeilspäne hinzugegeben.

---

[1]) Benzol wird nach der rationellen Nomenklatur mit Benzen bezeichnet.

Es setzt eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein. Falls die Reaktion nicht nach wenigen Sekunden beginnt, erwärmen wir das Gemisch vorsichtig über einer kleinen Flamme. (Wenn zuviel Eisenfeilspäne zugegeben wurden, bleibt die Bromwasserstoffbildung aus!) Wir prüfen das entweichende Gas mit feuchtem blauem Lackmuspapier; dann halten wir neben das Reagenzglas ein zweites, das einige Kubikzentimeter konzentrierte Ammoniaklösung enthält. Es bildet sich ein weißer Rauch von Ammoniumbromid.

Aus dem Versuch ergibt sich: In Gegenwart von Eisen reagiert Brom lebhaft mit Benzol unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Die Bildung von Bromwasserstoff zeigt, daß diese Reaktion keine Addition ist, sondern eine Substitution. Benzol verhält sich in diesem Falle ähnlich wie eine gesättigte Verbindung:

$$C_6H_6 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br + HBr\uparrow .$$

Durch weitere Versuche wurde festgestellt, daß es keine isomeren Monosubstitutionsprodukte des Benzols gibt; so ist zum Beispiel nur ein einziges Monobrombenzol $C_6H_5 \cdot Br$ bekannt. Dies bedeutet, daß alle sechs Wasserstoffatome im Benzolmolekül gleichwertig angeordnet sind, das heißt, Benzol muß entweder die Gruppe CH_2 zweimal, die Gruppe CH_2 dreimal oder die Gruppe CH sechsmal enthalten. Es können also für die Summenformel C_6H_6 die folgenden Formeln aufgestellt werden:

$$\text{I. } C_4(CH_3)_2 \qquad \text{II. } C_3(CH_2)_3 \qquad \text{III. } (CH)_6.$$

Wir wollen nun entscheiden, welche der drei Möglichkeiten der Wirklichkeit entspricht. Zu diesem Zweck betrachten wir die Disubstitutionsprodukte $C_6H_4X_2$ (X bedeutet einen einwertigen Substituenten, z. B. Brom).

Ist nun die Formel I richtig, so muß es die isomeren Disubstitutionsprodukte

$$C_4\begin{cases}CH_2X\\CH_2X\end{cases} \quad \text{und} \quad C_4\begin{cases}CHX_2\\CH_3\end{cases}$$

geben. Trifft der Aufbau nach Formel II zu, dann lauten die isomeren Disubstitutionsprodukte

$$C_3\begin{cases}CHX\\CHX,\\CH_2\end{cases} \quad C_3\begin{cases}CHX\\CH_2,\\CHX\end{cases} \quad C_3\begin{cases}CX_2\\CH_2\\CH_2\end{cases} \quad \text{und} \quad C_3\begin{cases}CH_2\\CX_2.\\CH_2\end{cases}$$

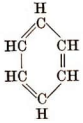
Es müßte also vier Isomere geben, beziehungsweise wegen der Gleichwertigkeit der CH_2-Gruppen zwei (die beiden ersten und die beiden letzten sind identisch).

Man kennt jedoch drei isomere Disubstitutionsprodukte des Benzols. Also ist die Darstellung in Formel III die wahrscheinliche: Jedes Kohlenstoffatom ist mit einem Wasserstoffatom verbunden.

Nach der Hypothese des deutschen Chemikers August Kekulé[1]) (Abb. 54) (1865) sind im Benzolmolekül (C_6H_6) die sechs CH-Gruppen zu einem Sechsring

[1]) August Kekulé von Stradonitz (1829 bis 1896) war seit 1865 Professor in Bonn. Er hat besonders die Valenzlehre ausgebaut und Untersuchungen über die Vierwertigkeit des Kohlenstoffes durchgeführt.

zusammengeschlossen. Da der Kohlenstoff vierwertig ist, muß dieser Ring drei Doppelbindungen enthalten:



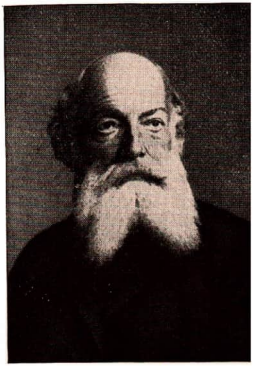


Abb. 54
August Kekulé von Stradonitz

Damit ist ein Modell der möglichen Atomordnung im Benzolmolekül gegeben. Aus diesem Modell aber ist nicht zu erkennen, warum sich Benzol bei bestimmten Reaktionen (Versuch 60 bis 62) wie eine gesättigte Verbindung verhält, denn nach diesem Formelbild sind drei Doppelbindungen im Benzolmolekül enthalten. Es wurden deshalb von verschiedenen Forschern andere Benzolformeln aufgestellt; aber auch mit diesen Formeln wird das Problem nicht in seiner Gesamtheit gelöst. Erst die heutige Wissenschaft hat die Fragen nach der Struktur des Benzols unter Anwendung der Elektronentheorie der Valenz geklärt.

Obgleich die Kekulésche Formel Mängel aufweist, wird sie doch allgemein noch angewendet, denn sie ist ein im großen und ganzen zutreffendes Modell von der Struktur des Benzols. Der Einfachheit halber läßt man beim Schreiben die Elementbezeichnung und die Doppelbindungen aus dem Formelbild weg und zeichnet dieses nur als Sechseck:

Benzol C_6H_6.

3. Die Gewinnung des Benzols. Fast das gesamte Benzol wird bei der trockenen Destillation (Hochtemperaturentgasung) der Steinkohlen [11 II; § 9] gewonnen, und zwar bei der Reinigung des Rohgases in Kokereien und Gaswerken und bei der Destillation des Steinkohlenteers.

a) *Bei der Reinigung des Rohgases in Kokereien und Gaswerken* wird das Benzol entweder durch Adsorption mit Aktivkohle oder durch Waschen des Rohgases mit Benzolwaschöl gewonnen. Als Waschöl eignet sich am besten Mittelöl [11 II; §§ 7, 9].

Die „Benzolwäsche" wird meist nach der Trockenreinigung (Entschwefelung) durchgeführt. Man erhält dann ein fast reines, schwefelfreies Benzol.

b) *Zur Gewinnung des Benzols durch Destillation des Steinkohlenteers* verwendet man den bei der Hochtemperaturentgasung der Steinkohlen entstehenden Teer, der sehr viele Verbindungen — darunter auch Benzol — enthält. Im Durchschnitt erhält man aus 2000 kg Steinkohle etwa 100 kg Teer. Die Aufbereitung des Teers

geschieht durch fraktionierte Destillation [11 II; § 7]. Man zerlegt im allgemeinen in folgende Fraktionen:

	Kp	ungefähre Menge
Leichtöl	bis 180° C	1 bis 2%
Mittelöl (Carbolöl)	180 bis 230° C	10 bis 12%
Schweröl	230 bis 270° C	8 bis 11%
Anthracenöl (Grünöl)	270 bis 360° C	15 bis 25%
Destillationsrückstand (Pech) . . .	über 360° C	etwa 55%

Das Benzol fällt vollständig im Leichtöl an. Die Rohfraktion wird nochmals fraktioniert destilliert. Dann werden die einzelnen Destillate durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und Waschen mit Natronlauge von Begleitstoffen befreit. Nach dieser Reinigung wird nochmals fraktioniert. Auf diese Weise gewinnt man sehr reines Benzol.

4. Eigenschaften und Verwendung des Benzols. Benzol ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Es ist fast unlöslich in Wasser.

Versuch 63: Wir versetzen 2 cm³ Benzol mit der gleichen Menge Wasser und schütteln. Es bildet sich eine trübe Mischung, aus der sich Benzol nach kurzer Zeit wieder abscheidet. Wir stellen daran fest, daß Benzol wasserunlöslich ist und eine geringere Dichte als Wasser hat.

Benzol löst sich gut in organischen Lösungsmitteln.

Versuch 64: Zu je 2 cm³ Benzol werden gleiche Mengen Äthanol beziehungsweise Äthoxyäthan gegeben. In beiden Fällen erhalten wir klare Lösungen, unabhängig vom Mischungsverhältnis.

Benzol ist selbst ein gutes Lösungsmittel für viele Stoffe, wie wir aus dem folgenden Versuch erkennen können:

Versuch 65: In drei Reagenzgläser geben wir je 3 cm³ Benzol und in das erste Reagenzglas einen kleinen Jodkristall, in das zweite ein erbsengroßes Stück Harz und in das dritte eine Messerspitze Fett. Wir schütteln die drei Reagenzgläser. Die festen Stoffe lösen sich (Harz erst nach einiger Zeit).

Benzol erstarrt bei +5,5° C und siedet bei 80,12° C; es ist leichter als Wasser (Versuch 63), bei 20° C wiegt 1 l Benzol 0,879 kg. Benzol ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme.

Versuch 66: Wir gießen 1 cm³ Benzol (nicht mehr!) in eine kleine Porzellanschale und entzünden die Flüssigkeit. Die Benzolflamme rußt sehr stark (Abzug!).

Aus den Versuchen 60 bis 62 erkannten wir, daß Benzol Halogene nur verhältnismäßig langsam addiert. Dagegen verläuft die Anlagerung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren (z. B. Nickel) ohne größere Schwierigkeiten. Benzol verhält sich in diesem Fall wie eine ungesättigte Verbindung.

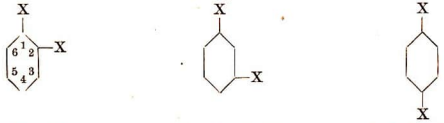
Im Gegensatz zu den ungesättigten aliphatischen Verbindungen [11 II; §§ 5, 6] addiert aber Benzol keine Säuren. Konzentrierte Schwefelsäure oder Salpetersäure wirken substituierend auf Benzol ein (ähnlich wie Brom in Gegenwart von Überträgern, Versuch 62). Dabei entstehen Benzolsulfonsäure beziehungsweise

Nitrobenzol [§ 12]. Benzol weist also auch Eigenschaften gesättigter Verbindungen auf.

Die chemischen Eigenschaften des Benzols stellen aber trotz seiner verschiedenen Reaktionsweise nicht die Summe bestimmter Eigenschaften gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe dar. Benzol muß von diesen als ein qualitativ anderer Stoff unterschieden werden.

Benzol ist ein wichtiges Lösungs- und Extraktionsmittel. Es dient zur Herstellung zahlreicher organischer Verbindungen, zum Beispiel von Farbstoffen und Pharmazeutika. Große Mengen Benzol werden (meist in Mischung mit Benzin und Äthanol) als Treibstoff für Kraftfahrzeuge verbraucht.

5. Die Substitutionsisomerie bei Benzolderivaten. Wir wissen, daß Monosubstitutionsprodukte des Benzols stets nur in einer Form auftreten und daß von den Disubstitutionsprodukten jeweils drei Isomere bekannt sind. Diese Tatsache wird durch die Kekulésche Ringformel bestätigt. Bei der Gleichwertigkeit aller sechs Kohlenstoffatome sind folgende Stellungen der zwei Substituenten X möglich:



1,2-(oder *ortho*-) Verbindung — 1,3-(oder *meta*-) Verbindung — 1,4-(oder *para*-) Verbindung

Zur Kennzeichnung der Isomeren gibt man die Stellung der Substituenten an, wobei die Kohlenstoffatome so beziffert werden, wie in der linken Strukturformel angegeben wurde. Die Stellungsangaben werden so gewählt, daß sich die kleinsten Zahlen ergeben.

Ein Dichlorbenzol nach Formel I wird deshalb immer als 1,2-Dichlorbenzol und niemals als 1,6-Dichlorbenzol bezeichnet werden, da beide Verbindungen auf Grund der Gleichwertigkeit der sechs Kohlenstoffatome identisch sind. Benutzt man die Bezeichnungen ortho-, meta- oder para- zur Charakterisierung der Stellung, so werden die Abkürzungen o-, m-, p- verwendet. Ein 1,3-Dichlorbenzol wird als m-Dichlorbenzol bezeichnet (sprich: Metadichlorbenzol).

Der einwertige Rest C_6H_5— des Benzols wird als Phenyl-, der zweiwertige $C_6H_4\!<$ als Phenylen bezeichnet. Chlorbenzol heißt demnach auch Phenylchlorid, und das 1,4-Dichlorbenzol bezeichnet man auch als p-Phenylendichlorid.

Zusammenfassung:

Die aromatischen Verbindungen, eine Gruppe der isocyclischen Verbindungen, leiten sich vom Benzol C_6H_6 ab. Aromatische Verbindungen nehmen eine Mittelstellung zwischen gesättigten Verbindungen und solchen mit aktiven Mehrfachbindungen ein.
Benzol wird aus dem Rohgas der Kokereien und Gaswerke, ferner aus Steinkohlenteer gewonnen. Es ist ein wichtiger Rohstoff für die chemische Industrie. Außerdem wird es als Lösungsmittel und als Kraftstoff verwendet.
Bei den Disubstitutionsprodukten unterscheidet man drei stellungsisomere Formen: 1,2-(ortho)-, 1,3-(meta)- und 1,4-(para)-Verbindungen.

§ 10 A. M. Butlerow, der Begründer der Strukturchemie

Wir haben bisher in der organischen Chemie eine Reihe grundlegender Verbindungstypen sowie deren physikalische und chemische Eigenschaften kennengelernt. Erst mit Hilfe der Strukturformel war es uns möglich, eine Verbindung eindeutig in eine der großen Gruppen der organischen Verbindungen einzuordnen und uns das Studium ihrer Eigenschaften zu erleichtern. 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.

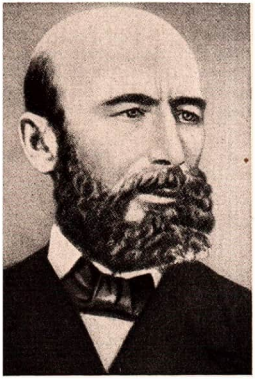


Abb. 55 A. M. Butlerow

A. M. Butlerow (Abb. 55) wurde am 25. August 1828 in Tschistopol im Gouvernement Kasan geboren. Mit 16 Jahren begann er an der Universität Kasan zu studieren. Bald wurden seine Lehrer, besonders N. N. Sinin [§ 12], auf ihn aufmerksam und übertrugen ihm selbständige experimentelle Arbeiten.

Nach Abschluß seines Studiums wurde Butlerow im Jahre 1850 in den Vorbereitungsdienst für Hochschullehrer übernommen. Er war von 1851 bis 1868 Professor an der Kasaner Universität. Dann übernahm er an der Universität in Petersburg (dem heutigen Leningrad) den Lehrstuhl für organische Chemie, den er bis zu seinem Tode innehatte.

Butlerow war Mitglied der Akademie der Wissenschaften zu Petersburg und zahlreicher wissenschaftlicher Gesellschaften. Neben der Lehr- und Forschungstätigkeit war seine Aufmerksamkeit besonders darauf gerichtet, breiten Kreisen des russischen Volkes Kenntnisse aus der Chemie zu vermitteln. Butlerow starb am 5. August 1886 in Butlerowka im Gouvernement Kasan.

Die Hauptperiode von Butlerows Schaffen fällt in die Zeit, in der im zaristischen Rußland der Kapitalismus beginnt, die feudalistische Gesellschaftsordnung zu erschüttern. Mit dem aufstrebenden Kapitalismus war ein großer Aufschwung der Naturwissenschaften verbunden. In diese Zeit fallen die hervorragenden Arbeiten des Biologen Timirjasew, der Chemiker Mendelejew und Butlerow sowie des Physiologen Setschenow. Durch Butlerows Arbeiten, insbesondere durch seine Strukturtheorie, wurde die Entwicklung der organischen Chemie entscheidend beeinflußt.

In den Jahren zwischen 1830 und 1860 wurde der Bruch zwischen den rückständigen Theorien und den vorwärtsweisenden experimentellen Erkenntnissen in der organischen Chemie immer tiefer. Neue Theorien entstanden, vor allem über den Aufbau der organischen Verbindungen; doch wurden keine entscheidenden Fortschritte erzielt. Ein großer Teil der Forscher vertrat die Anschauungen Ch. Gerhardts, der behauptete, daß man aus den chemischen Reaktionen einer Verbindung keine Schlüsse auf den tatsächlichen Aufbau ihrer Moleküle ziehen könne. Deshalb benutzten Gerhardt und die Vertreter seiner Theorie für dieselbe Verbindung je nach deren Reaktion verschiedene symbolisierende Formeln. Auch die Entdeckung der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs durch Kekulé bedeutete noch keinen Bruch mit

Gerhardts Theorie. Die Aufstellung von Konstitutionsformeln durch Couper ergab ebenfalls noch keine Strukturtheorie. Erst Butlerow widerlegte durch seine Theorie über die Struktur der organischen Verbindungen die agnostizistische Auffassung Gerhardts.

Butlerow ging bei der Aufstellung seiner Theorie vom Experiment aus. Entscheidend war die Entdeckung isomerer Verbindungen [11 II; § 3 (5)], woraus der russische Gelehrte folgerte, daß jede Verbindung eine innere Struktur aufweist, daß also jede Verbindung ein Ganzes ist, in dem die Atome geordnet vorhanden sind. Nur so konnte man das verschiedene chemische Verhalten isomerer Verbindungen begründen.

Während einer Deutschlandreise formulierte Butlerow 1861 die Grundgedanken seiner Strukturtheorie auf einem Kongreß deutscher Naturforscher und Ärzte in Speyer. Der junge russische Gelehrte, der im Gegensatz zu Gerhardt davon überzeugt war, daß die Atome existieren und daß die Struktur der Moleküle erkennbar ist, definierte den Begriff „*chemische Struktur*" folgendermaßen:

> „Ausgehend von dem Gedanken, daß jedes zu einem Stoff gehörende Atom an der Bildung des Stoffes teilnimmt und hierbei durch eine bestimmte Menge ihm eigener chemischer Kraft (Affinität) wirkt, definiere ich als chemische Struktur die Verteilung der Wirkung dieser Kraft, auf Grund deren die chemischen Atome mittelbar oder unmittelbar einander beeinflussen und sich zu einem Molekül vereinigen."

Kennzeichnend für Butlerows Arbeitsweise war die enge Verbindung von Theorie und Praxis. Butlerow führte zahlreiche Synthesen wie die des 2-Methylpropans (Isobutan), tertiärer Alkanole und des 2-Methylpropens (Isobutylen) durch, die dieselbe große Bedeutung wie die kühnen Vorhersagen Mendelejews haben. Auf Grund seiner Theorie hatte Butlerow die Existenz dieser Verbindungen vorausgesagt; mit den Synthesen lieferte er einen glänzenden Beweis für die Richtigkeit seiner Theorie. Als Ergebnis seiner Forschungen gab Butlerow schließlich eine umfassende Erklärung für die Natur eines Stoffes:

> „Die chemische Natur des zusammengesetzten Teilchens wird durch die Natur der elementaren Bestandteile, durch deren Menge und chemische Struktur bestimmt."

Butlerow schrieb also jedem Molekül eine bestimmte chemische Struktur zu, aus der auch Aussagen über die chemischen Eigenschaften abgeleitet werden können. Jedem Molekül entspricht eine rationelle Formel.

Die materialistische Strukturtheorie Butlerows leitete eine neue Etappe in der organischen Chemie ein. Butlerows Theorie trug dazu bei, daß sich unsere Kenntnisse vom Aufbau der Stoffe bedeutend vertieften. Ergebnisse chemischer Forschung, wie Isomerie und homologe Reihen, konnten mit dieser Theorie erklärt werden. Butlerow sah zum Beispiel in quantitativen Veränderungen der Struktur isomerer Stoffe, also Veränderungen in der Ordnung der gegenseitigen Verbindung der Atome in den Molekülen, die Ursache für die qualitativen Unterschiede dieser Stoffe.

Auch die Erscheinung der Tautomerie [§ 4 (2)] erklärte Butlerow mit Hilfe seiner Theorie. Er sah die Entstehung eines neuen Gebietes der organischen Chemie, der Stereochemie [§ 4 (6)], voraus, deren grundlegende Erscheinungen

ebenfalls mit Hilfe der Strukturtheorie begründet werden konnten. Durch die Strukturtheorie können wir von bekannten Eigenschaften einer Verbindung auf die Struktur schließen und umgekehrt von der Struktur auf die chemischen Eigenschaften.

Butlerows Lehre von der Struktur der organischen Verbindungen bildet noch heute das Fundament der theoretischen organischen Chemie. Butlerow selbst betonte, daß sich seine auf unwiderlegbaren Tatsachen beruhende Theorie mit der Anhäufung neuer Tatsachen weiterentwickeln werde. Im Verlaufe eines Jahrhunderts haben die Chemiker aller Nationen ein ungeheures Material auf dem Gebiete der organischen Chemie zusammengetragen, das die Strukturtheorie Butlerows bestätigt und erweitert hat.

§ 11 Benzolderivate

1. Die Homologen des Benzols. Ähnlich wie bei den Grundverbindungen der Kettenkohlenwasserstoffe [11 II; § 3] werden auch vom Benzol homologe Verbindungen abgeleitet. Ersetzt man zum Beispiel im Benzolmolekül ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe $—CH_3$, so erhält man Methylbenzol (*Toluol*)[1] ($C_6H_5 \cdot CH_3$):

Methylbenzol

In dieser Verbindung ist der aromatische Benzolring mit dem aliphatischen Kohlenwasserstoff Methan verbunden. Man bezeichnet bei solchen Stoffen den Benzolring als Kern und die substituierenden aliphatischen Reste (Alkyle) als Seitenketten. Die Substitution von Wasserstoffatomen durch Alkyle ändert die chemischen Eigenschaften der Verbindung. Wir stellen das durch den folgenden Versuch fest.

Versuch 67: 2 cm³ Methylbenzol werden mit der gleichen Menge von Baeyers Reagenz versetzt und unter dauerndem Schütteln erhitzt. Der violette Farbton der Lösung verschwindet; braunes Mangan(IV)-oxydhydrat flockt aus (vgl. Versuch 61).

Aus dem Versuch erkennt man: Methylbenzol hat andere chemische Eigenschaften als Benzol. Benzol reagiert nicht mit Baeyers Reagenz. Im Methylbenzol wird mit diesem Reagenz die Seitenkette ($—CH_3$) zu einer Carboxylgruppe —COOH oxydiert. Aus Methylbenzol entsteht Benzolcarbonsäure (*Benzoesäure*):

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + 3O \longrightarrow \underset{\substack{\text{Benzolcarbonsäure} \\ \text{(Benzoesäure)}}}{C_6H_5 \cdot COOH} + H_2O.$$

Auch gegenüber Brom verhält sich Methylbenzol anders als Benzol [§ 9].

[1]) Der Name ist von Tolubalsam abgeleitet, aus dem Toluol isoliert wurde. Die rationelle Bezeichnung für Toluol lautet Toluen.

Versuch 68: Wir geben zu etwa 3 cm³ Methylbenzol 2 cm³ Bromwasser und schütteln kräftig. Erhitzen wir anschließend zum Sieden, so wird die Lösung entfärbt.

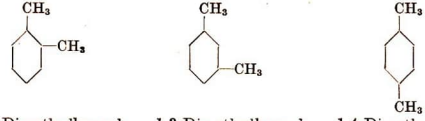
Genauere Untersuchungen zeigen, daß Brom mit der Seitenkette des Methylbenzols reagiert; die Reaktion wird durch helles Sonnenlicht beschleunigt:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{Benzylbromid}^{1)}}{C_6H_5 \cdot CH_2Br} + HBr.$$

Methylbenzol findet sich neben Benzol und anderen Verbindungen im Leichtöl [§ 9 (3)]; es wird durch Destillation abgetrennt.

Methylbenzol (Toluol) ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die benzolähnlich riecht, leicht entzündlich ist und mit rußender Flamme brennt. Sie wird zur Herstellung von Farbstoffen und Sprengmitteln verwendet, dient als Lösungsmittel und als klopffester Treibstoff für Ottomotoren (Octanzahl OZ = 90 [11 II; § 7])

Treten in einem Benzolmolekül an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen Methylgruppen, so erhält man Dimethylbenzole (*Xylole*) $C_6H_4(CH_3)_2$. Wie wir wissen, treten die Disubstitutionsprodukte des Benzols stets in drei isomeren Formen auf. Der Aufbau der drei isomeren Dimethylbenzole wird durch folgende Strukturbilder wiedergegeben:



1,2-Dimethylbenzol (o-Xylol) 1,3-Dimethylbenzol (m-Xylol) 1,4-Dimethylbenzol (p-Xylol)

Die drei Isomeren werden gemeinsam aus dem Steinkohlenteer durch Fraktionierung des Leichtöls gewonnen. Da ihre Siedepunkte (144° C, 139° C und 138° C) sehr dicht beieinander liegen, ist die Trennung der drei Isomeren voneinander sehr schwierig. In der Industrie verwendet man deshalb immer ein Gemisch aller drei Isomeren.

Die Dimethylbenzole sind farblose Flüssigkeiten, die in vielen Eigenschaften (z. B. Geruch, Brennbarkeit) dem Benzol ähneln.

Die Dimethylbenzole werden als Lösungsmittel und zur Herstellung von Farbstoffen und Riechstoffen verwendet. Auf Grund ihrer hohen Octanzahl (OZ = 100) dienen sie als Beimischungen zu Treibstoffen für Flugzeuge.

2. Benzolsulfonsäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H$. Die *Sulfonsäuren* bilden wie die Carbonsäuren [11 II; § 17] eine Gruppe der organischen Säuren. Als Kennzeichen der Carbonsäuren hatten wir die funktionelle Gruppe —COOH kennengelernt. Die Sulfonsäuren enthalten die funktionelle Gruppe $—SO_3H$ (auch $—SO_2OH$ geschrieben), die als *Sulfonsäuregruppe* bezeichnet wird. Das Schwefelatom dieser Gruppe ist unmittelbar an ein Kohlenstoffatom der organischen Verbindung gebunden.

---

[1]) Die Gruppe $C_6H_5CH_2$— bezeichnet man als Benzylgruppe.

Die Sulfonsäuren, besonders ihre Natriumsalze, lösen sich meist leicht in Wasser. Es ist möglich, wasserunlösliche organische Stoffe durch Einführung der Sulfonsäuregruppe in lösliche Verbindungen überzuführen. Diese Tatsache wird in der Farbstoffindustrie angewandt. Ein Teil der Farbstoffe sind lösliche Natriumsalze der entsprechenden Sulfonsäuren (Natriumsulfonate).

Die einfachste aromatische Sulfonsäure ist die Benzolsulfonsäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H$; sie entsteht durch Einwirkung konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf Benzol. Dieser Prozeß wird als *Sulfonierung* oder *Sulfurierung* bezeichnet. Wir führen ihn in dem folgenden Versuch durch:

Versuch 69: In einem Reagenzglas werden 2 cm³ konzentrierte Schwefelsäure mit sechs Tropfen Benzol gemischt und unter Schütteln vorsichtig erwärmt, bis sich alles Benzol gelöst hat. (Vorsicht! Schutzbrille tragen!) Nach einiger Zeit gießen wir 0,5 cm³ der Lösung in etwa 5 cm³ Wasser. Entsteht dabei eine klare Lösung, so ist die Sulfonierung beendet. Andernfalls müssen wir noch einige Zeit erwärmen.

Aus dem Versuch ergibt sich: Konzentrierte Schwefelsäure reagiert in der Wärme mit Benzol:

$$\underset{\substack{\text{Benzol}\\ \text{(wasserunlöslich)}}}{C_6H_5 \cdot H} + \underset{}{HO \cdot SO_3H} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Benzolsulfonsäure}\\ \text{(wasserlöslich)}}}{C_6H_5 \cdot SO_3H} + H_2O.$$

Bei der Sulfonierung entsteht Wasser. Dieses Wasser verdünnt die Schwefelsäure. Sinkt die Konzentration der Schwefelsäure unter 65%, so kommt die Reaktion zum Stillstand. Es wird also nur ein Teil der Säure für die Sulfonierung ausgenützt.

Nach der Sulfonierung wird die Benzolsulfonsäure von der überschüssigen Schwefelsäure abgetrennt, zum Beispiel durch Zugabe von festem Natriumchlorid bis zur Sättigung; dabei fällt kristallines Natriumbenzolsulfonat aus.

Die Bildung von Natriumbenzolsulfonat verläuft nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot SO_3H + NaCl \longrightarrow C_6H_5 \cdot SO_3Na + HCl.$$

Die Sulfonsäuren sind in einigen Eigenschaften den Carbonsäuren ähnlich. So kann man die Hydroxylgruppe der Sulfonsäuregruppe wie die Hydroxylgruppe der Carboxylgruppe zum Beispiel durch Halogene und Aminogruppen ersetzen. Dabei bilden sich unter anderem die Sulfonsäureamide aromatischer Verbindungen, die *Sulfonamide* ($R \cdot SO_2 \cdot NH_2$).

Die Sulfonamide sind Verbindungen, deren Derivate als Heilmittel gegen bestimmte Kokkeninfektionen angewendet werden. Pharmazeutika dieser Art sind zum Beispiel *Prontosil*, *Globucid* und *Sulfapyridin*.

3. Phenol (Hydroxybenzol, $C_6H_5 \cdot OH$). Phenole sind aromatische Hydroxylverbindungen, deren Hydroxylgruppen unmittelbar an Kohlenstoffatome des Benzolringes (des aromatischen Kernes) gebunden sind. Der einfachste und für die Industrie wichtigste Vertreter dieser Gruppe ist das Phenol ($C_6H_5 \cdot OH$).

Phenol bildet farblose Nadeln, die eigenartig riechen und bei 41° C schmelzen. An der Luft färben sie sich nach einiger Zeit rötlich. In einem Liter Wasser werden bei 15° C 82 g Phenol gelöst.

Phenol kann als tertiärer Alkohol aufgefaßt werden, denn drei Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms, an das die Hydroxylgruppe gebunden ist, sind durch andere Kohlenstoffatome abgesättigt:

Trotz dieser strukturellen Ähnlichkeit unterscheidet sich Phenol in seinem Verhalten von den aliphatischen Hydroxylverbindungen. Phenol besitzt einen stärker sauren Charakter als die Alkanole. Diese reagieren nur mit metallischem Natrium (nicht aber mit Natronlauge) unter Bildung von Metallalkoxyden (Alkoholate). Dagegen bildet Phenol mit Alkalilaugen die den Metallalkoxyden analogen Phenolate. Im Vergleich zu den Carbonsäuren ist Phenol eine sehr schwache Säure; bereits durch Kohlendioxyd werden Phenolate in wäßriger Lösung zerlegt.

Phenol bildet mit Eisen(III)-chloridlösung ein komplexes Salz, das sich mit violetter Farbe löst. Diese Reaktion kann zum Nachweis von Phenol verwendet werden. Wir führen sie in dem folgenden Versuch aus.

Versuch 71: Etwa 3 cm³ einer 1%igen Phenollösung werden mit zwei bis drei Tropfen einer 10%igen Eisen(III)-chloridlösung versetzt; die Lösung wird violett gefärbt.

Phenol wird nach verschiedenen Verfahren gewonnen. Wir besprechen davon die Phenolgewinnung aus dem Steinkohlenteer und aus Braunkohlenprodukten.

a) *Aus dem Steinkohlenteer* durch fraktionierte Destillation. Phenol (Kp = 181,4° C) findet sich sowohl im Leicht- als auch im Mittelöl. Mit Natronlauge wird das Phenol in das gut wasserlösliche Natriumphenolat übergeführt und herausgelöst:

$$C_6H_5 \cdot OH + NaOH \longrightarrow \underset{\text{Natriumphenolat}}{C_6H_5 \cdot ONa} + H_2O.$$

Die Phenolatlösung wird in Vakuumverdampfern konzentriert; anschließend leitet man Kohlendioxyd ein, wodurch Phenol ausgefällt wird:

$$2C_6H_5 \cdot ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Phenol}}{2C_6H_5 \cdot OH} \downarrow + Na_2CO_3.$$

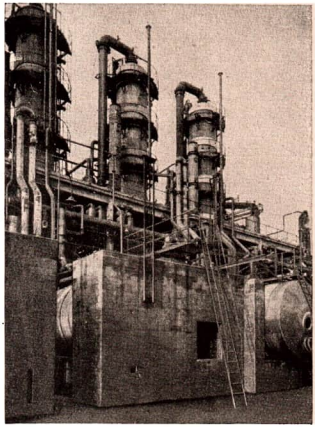


Abb. 56 Phenoldestillationsanlage

Versuch 70: Wir lösen 1 g Phenol in 3 cm³ Benzol; es bildet sich eine klare, meist bräunliche Lösung, die ungefähr dem Leichtöl entspricht. Dann fügen wir 3 cm³ 10%ige Natronlauge hinzu und schütteln etwa eine Minute lang kräftig, wobei das Phenol in Natriumphenolat (wasserlöslich) übergeführt wird. Anschließend trennen wir im Scheidetrichter die wäßrige Schicht ab, die das Natriumphenolat enthält, und leiten Kohlendioxyd ein: Phenol wird ausgeschieden und trübt die Lösung.

b) Auch *aus* den *bei der Schwelung der Braunkohle* [11 II; § 9] *anfallenden Produkten*, insbesondere aus dem *Schwelteer*, dem *Mittelöl* und dem *Schwelwasser*, ebenso aus *Hydrierölen* [11 II; § 9] und *phenolhaltigen Abwässern*, wird Phenol gewonnen. Die letztgenannte Rohstoffquelle für Phenol wurde bei der Lösung des für die Schwel- und Hydrierwerke in unserer Republik so entscheidenden Abwasserproblems erschlossen. Neben dem bereits beschriebenen Natronlaugeverfahren werden *Extraktionsverfahren* angewendet, bei denen verschiedene Lösungsmittel benutzt werden.

Das Phenol, das 1834 von dem deutschen Chemiker *Runge* im Steinkohlenteer entdeckt wurde, verwendete man zuerst nur für die Farbstoffsynthese, zur Desinfektion und Holzkonservierung. Im ersten Weltkrieg wurde es vorübergehend zu einem weltbedeutenden chemischen Rohstoff, da es der Ausgangsstoff für die Herstellung von 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure) [§ 12 (2)], einem hochexplosiven Sprengstoff, wurde. Die Bedeutung des Phenols für die organisch-chemische Industrie wächst seit einigen Jahren ständig an. Der unaufhörlich steigende Phenolbedarf für die Erzeugung von *Phenoplasten* [§ 16 (2)] und vor allem für die Erzeugung vollsynthetischer *Polyamidfasern*, zum Beispiel *Perlon* [§ 16 (5)], die in Deutschland auf Phenolbasis erfolgt, machte das Phenol zu einem der wichtigsten Grundstoffe.

Trotz der Bedeutung, die das Phenol für unsere Volkswirtschaft hat, gehen noch große Mengen in Industrieabwässern verloren.

In der Deutschen Demokratischen Republik wird Phenol fast ausschließlich auf Braunkohlenbasis gewonnen, vor allem in der Großanlage des VEB Kombinat Espenhain. Die vordringlichste Aufgabe, die den Wissenschaftlern und Technikern auf dem Gebiet der Braunkohlenchemie gestellt wurde, ist die ständige Erhöhung der Phenolgewinnung, damit auch dadurch die Herstellung von Massenbedarfsartikeln gesteigert werden kann.

4. Die Homologen des Phenols. Ersetzt man im Phenolmolekül ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe, so erhält man die Kresole $C_6H_4\begin{smallmatrix}CH_3\\OH\end{smallmatrix}$. Als Disubstitutionsprodukte können sie in drei isomeren Formen auftreten:

2-(o-)Kresol

3-(m-)Kresol

4-(p-)Kresol

Alle drei Isomere sind im Steinkohlenteer enthalten. Sie werden als Gemisch gewonnen, das nur sehr schwierig getrennt werden kann. Man stellt deshalb die reinen 1-, 2- oder 3-Verbindungen synthetisch her.

Die Kresole werden zur Herstellung von Riechstoffen, Farbstoffen und von organischen Werkstoffen verwendet. Kresole dienen ferner als Desinfektionsmittel. Ihre Lösung in Seifenwasser heißt „*Lysol*".

5. Dihydroxybenzole. Auf Grund der Stellungsisomerie gibt es drei Dihydroxybenzole der Summenformel $C_6H_4(OH)_2$:

1,2-Dihydroxybenzol
Brenzcatechin

1,3-Dihydroxybenzol
Resorcin

1,4-Dihydroxybenzol
Hydrochinon

Brenzcatechin bildet wasserlösliche Kristalle, die in alkalischer Lösung stark reduzierend wirken, und zwar auf ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte, auf Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen. Wegen seines Reduktionsvermögens wird Brenzcatechin als Entwicklerflüssigkeit in der Photographie verwendet [11 I; § 22].

Versuch 72: Wir versetzen ammoniakalische Silbernitratlösung mit etwas wäßriger Brenzcatechinlösung; es fällt schwarzes Silber aus.

Wie die meisten Hydroxyderivate des Benzols bildet auch Brenzcatechin mit Eisen(III)-chlorid eine lösliche komplexe Verbindung von charakteristischer Farbe.

Versuch 73: Wir lösen einige Brenzcatechin-Kristalle in 2 cm³ Wasser und setzen 2 bis 3 Tropfen Eisen(III)-chloridlösung zu. Die Lösung wird smaragdgrün, bei Zusatz von konzentrierter Natriumacetatlösung blaurot. Auch geringe Mengen von Natriumcarbonat- oder Ammoniaklösung bewirken den gleichen Farbumschlag.

Resorcin verhält sich ähnlich wie Brenzcatechin, reduziert aber nicht so stark. Es dient vor allem zur Herstellung von Farbstoffen. Resorcin bildet mit Eisen(III)-chlorid ein charakteristisch violett gefärbtes Komplexsalz.

Versuch 74: Sehr wenig Resorcin wird in 2 bis 3 cm³ Wasser gelöst. Dazu geben wir ein bis zwei Tropfen 10%iger Eisen(III)-chloridlösung. Es entsteht eine violette Lösung, die durch Natriumacetat entfärbt wird.

Hydrochinon, das 1,4-Dihydroxybenzol, ergibt mit Eisen(III)-chlorid im Gegensatz zu den Farbreaktionen des 1,2- und 1,3-Dihydroxybenzols ein gelbes Komplexsalz.

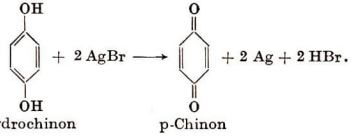
Versuch 75: Wir versetzen eine nicht zu schwache wäßrige Hydrochinonlösung mit einigen Tropfen einer 10%igen Eisen(III)-chloridlösung; es bildet sich eine gelbe lösliche Komplexverbindung.

Hydrochinon kristallisiert in farblosen, wasserlöslichen Nadeln. Es wirkt ähnlich dem Brenzcatechin stark reduzierend und wird deshalb oft als Entwickler in der Photographie angewendet.

Wir veranschaulichen den Vorgang des „Entwickelns" in der Photographie durch den folgenden Versuch.

Versuch 76: 2 cm³ Kaliumbromidlösung werden mit etwa zehn Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Es fällt Silberbromid aus. Nun fügen wir eine Messerspitze Hydrochinon zu und machen die Flüssigkeit durch Zugabe von 1 cm³ Natriumcarbonatlösung alkalisch. Nach kurzer Zeit färbt sich der ursprünglich gelbliche Niederschlag dunkel, Silberbromid wurde zu Silber reduziert.

Im photographischen Entwicklungsbad wird Hydrochinon (da es reduzierend wirkt) zu p-Chinon oxydiert:



Im p-Chinon sind die Doppelbindungen besonders charakteristisch angeordnet; man spricht von einer *chinoiden Bindung*:

Diese Bindung tritt nicht nur im p-Chinon, sondern in vielen organischen Verbindungen auf; sehr häufig findet man sie bei organischen Farbstoffen [§ 14].

6. Aromatische Alkohole. Wir haben die kernsubstituierten, aromatischen Hydroxylverbindungen, die Phenole, kennengelernt. Bei diesen Stoffen wurden Wasserstoffatome der Kerne aromatischer Verbindungen durch Hydroxylgruppen substituiert. Führt man jedoch die Hydroxylgruppe in die Seitenkette ein, so erhält man Verbindungen mit Eigenschaften, wie sie uns von den Alkanolen [11 II; § 12] bekannt sind.

Der einfachste Vertreter dieser Gruppe ist der Benzylalkohol (*Phenylmethanol*) $C_6H_5 \cdot CH_2OH$. Er kann als Methanol aufgefaßt werden, bei dem ein Wasserstoffatom durch die Phenylgruppe C_6H_5— ersetzt ist.

Benzylalkohol riecht (im Gegensatz zu den isomeren Kresolen) angenehm; er kommt in verschiedenen ätherischen Ölen vor. Man erhält Benzylalkohol durch Verseifung der entsprechenden Monohalogenverbindung. Wir führen dazu den folgenden Versuch durch:

Versuch 77: Ein Gemisch von 1 cm³ Benzylchlorid ($C_6H_5 \cdot CH_2Cl$) mit 10 cm³ äthanolischer Natronlauge wird einige Zeit in einem Reagenzglas erwärmt; dabei bildet sich Benzylalkohol. Die Reaktion ist beendet, wenn beim Eingießen einer kleinen Flüssigkeitsmenge in reichlich Wasser kein Benzylchlorid abgeschieden wird.

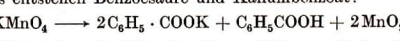
Benzylalkohol ist eine farblose, in kaltem Wasser nur schwach lösliche Flüssigkeit, die durch Oxydation in Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$ übergeht. Benzylalkohol verhält sich in diesem Falle wie die primären Alkanole, die bei der Oxydation Alkanale liefern [11 II; § 15].

7. Benzaldehyd (Phenyl-methanal). Das erste Oxydationsprodukt des Benzylalkohols ist der Benzaldehyd, C_6H_5CHO.

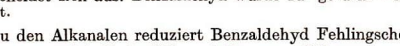
Industriell wird diese Verbindung durch katalytische Oxydation von Methylbenzol (Toluol) mit Luft hergestellt:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + O_2 \xrightarrow{\text{Katalysator}} C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + H_2O.$$

Auch die Verseifung von Benzalchlorid[1]) (aus Methylbenzol und Chlor hergestellt) mit Kalkmilch liefert Benzaldehyd:



$$\underset{\text{Toluol}}{C_6H_5 \cdot CH_3} + 2Cl_2 \xrightarrow{\text{Siedehitze}} \underset{\text{Benzalchlorid}}{C_6H_5 \cdot CHCl_2} + 2HCl,$$



$$C_6H_5 \cdot CHCl_2 + H_2O \xrightarrow{+\text{ Kalkmilch}} \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}} + 2HCl.$$

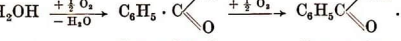
Benzaldehyd kommt in den Bittermandeln und den Kernen von Aprikosen Pfirsichen und anderen Früchten vor (Geruch der Bittermandeln!). Aus diesem Grunde bezeichnet man den Benzaldehyd auch als „*echtes Bittermandelöl*".

Benzaldehyd ist eine farblose, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeit. Er kann schon durch Luftsauerstoff oxydiert werden. Dabei entsteht Benzoesäure:

$$C_6H_5 \cdot CHO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5 \cdot COOH}.$$

Versuch 78: Wir streichen auf einer Glasplatte einige Tropfen Benzaldehyd mit einem Glasstab breit und lassen Luft auf den dünnen Flüssigkeitsfilm einwirken. Nach einigen Stunden (spätestens am nächsten Tag) haben sich Kristalle von Benzoesäure gebildet.

Die Oxydation von Benzaldehyd kann auch mit Kaliumpermanganat durchgeführt werden. Es entstehen Benzoesäure und Kaliumbenzoat:



$$3C_6H_5 \cdot CHO + 2KMnO_4 \longrightarrow 2C_6H_5 \cdot COOK + C_6H_5COOH + 2MnO_2 + H_2O.$$

Versuch 79: Wir mischen fünf Tropfen Benzaldehyd mit 3 cm³ 10%iger Kaliumpermanganatlösung und erhitzen zum Sieden. Nach kurzer Zeit ist der Bittermandelgeruch nicht mehr festzustellen. Braunes Mangan(IV)-oxydhydrat scheidet sich aus. Benzaldehyd wurde zur geruchlosen Benzoesäure oxydiert.

Im Gegensatz zu den Alkanalen reduziert Benzaldehyd Fehlingsche Lösung nicht, reduziert aber ammoniakalische Silbersalzlösung zu Silber, wie man leicht durch einen Reagenzglasversuch nachweisen kann.

Benzaldehyd wird in der chemischen Industrie vor allem zur Herstellung von Farbstoffen verwendet.

8. Benzoesäure (Benzolcarbonsäure). Benzoesäure, C_6H_5COOH, entsteht bei der Oxydation des Benzaldehyds (Versuch 79); sie ist also das zweite Oxydationsprodukt des Benzylalkohols:

$$\underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5 \cdot CH_2OH} \xrightarrow[-H_2O]{+\frac{1}{2}O_2} \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}} \xrightarrow{+\frac{1}{2}O_2} \underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5C\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}}.$$

[1]) Die Gruppe $C_6H_5CH=$ heißt „*Benzal-*", die Verbindung $C_6H_5CHCl_2$ also Benzalchlorid.

Benzoesäure ist die einfachste aromatische Monocarbonsäure. Wir finden sie in manchen Balsamarten (z. B. im Perubalsam); ferner bildet sie als Ester einen wichtigen Bestandteil des Benzoeharzes.

Benzoesäure bildet farblose, geruchlose Kristalle, die bei 121,7° C schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen aber schon bei 100° C sublimieren. In Wasser ist sie nur wenig löslich, aber gut in Äthanol und Äthoxyäthan.

Versuch 80: Wir geben in drei Reagenzgläser je etwa 0,5 g Benzoesäure, übergießen mit 3 cm³ Wasser beziehungsweise Äthanol oder Äthoxyäthan und schütteln. Benzoesäure ist in Wasser nicht merklich löslich, dagegen gut in Äthanol und Äthoxyäthan.

Die Salze und Ester der Benzoesäure heißen *Benzoate*. Die Alkalibenzoate sind gut in Wasser löslich.

Versuch 81: Wir übergießen etwa 0,5 g Benzoesäure mit 2 cm³ Wasser, fügen 3 cm³ 10%ige Natronlauge hinzu und schütteln. Es entsteht Natriumbenzoat, das in Wasser leicht löslich ist. Versetzen wir die klare Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich Benzoesäure aus.

Benzoesäure wird vor allem für die Herstellung von Farbstoffen verwendet. Die Ester der Benzoesäure sind angenehm riechende Flüssigkeiten, die als Fruchtaromen und Duftstoffe verwendet werden.

Von den *Derivaten der Benzoesäure* erwähnen wir die 2-Hydroxybenzolcarbonsäure:

Ihr Methylester findet sich als Glucosid in den Blättern der Weide (Salix); auf Grund dieses Vorkommens wurde die 2-Hydroxybenzolcarbonsäure *Salicylsäure* genannt.

Zur industriellen Darstellung von Salicylsäure läßt man auf Natriumphenolat $C_6H_5 \cdot ONa$ zuerst bei gewöhnlicher Temperatur Kohlendioxyd unter Druck einwirken und erhitzt dann auf 120 bis 140° C. Dabei bildet sich über noch nicht genau erforschte Zwischenprodukte das Natriumsalicylat

$$C_6H_5ONa + CO_2 \longrightarrow C_6H_4\begin{cases} COONa \\ OH \end{cases}.$$

Natriumsalicylat

Salicylsäure kristallisiert in farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser nur schwer löslich sind. Sie ist eine stärkere Säure als die Benzoesäure, da die Carboxylgruppe durch die benachbarte Hydroxylgruppe aktiviert wird.

Beim Erhitzen wird Kohlendioxyd abgespalten, wodurch Phenol entsteht.

$$C_6H_4\begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} \longrightarrow C_6H_5 \cdot OH + CO_2.$$

Versuch 82: Wir erhitzen eine Messerspitze Salicylsäure vorsichtig in einem Reagenzglas. Die Säure schmilzt und sublimiert, wobei sich am oberen kalten Teil des Glases feine Nadeln absetzen. Bei stärkerem Erhitzen wird Phenol gebildet, das wir am Geruch erkennen.

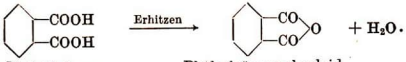
Salicylsäure wird vor allem zur Herstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln angewendet.

9. Mehrbasische Benzolcarbonsäuren.

Es gibt drei stellungsisomere Benzoldicarbonsäuren, von denen wir nur die o-Verbindung behandeln wollen:

o-Benzoldicarbonsäure, Phthalsäure

Phthalsäure bildet farblose Kristalle. Beim Erhitzen wird Wasser abgespalten wobei sich Phthalsäureanhydrid bildet.



Phthalsäure Phthalsäureanhydrid

Versuch 83: Wir verteilen eine Messerspitze Phthalsäure gleichmäßig auf dem Boden einer kleinen flachen Porzellanschale, bedecken diese mit einem Uhrglas und erhitzen die Schale langsam auf einem Sandbad. Phthalsäureanhydrid sublimiert in langen Nadeln.

Versuch 84: Wir übergießen das Phthalsäureanhydrid aus Versuch 83 mit 3 cm³ 10%iger Natronlauge. Dabei entsteht lösliches Natriumphthalat. Säuert man die klare Lösung des Natriumphthalats mit etwas konzentrierter Salzsäure an, so scheidet sich die schwerlösliche Phthalsäure aus.

Phthalsäureanhydrid ist der Ausgangsstoff für eine Gruppe von Farbstoffen, die *Phthaleine*.

Zusammenfassung:

Die für die chemische Industrie wichtigen Homologen des Benzols sind Methylbenzol (Toluol) $C_6H_5 \cdot CH_3$ und die Dimethylbenzole (Xylole) $C_6H_4(CH_3)_2$; sie werden durch fraktionierte Destillation aus dem Leichtöl des Steinkohlenteers gewonnen.
Bei der Sulfonierung von Benzol bildet sich Benzolsulfonsäure $C_6H_5 \cdot SO_3H$. Durch die Einführung der Sulfonsäuregruppe $—SO_3H$ werden bestimmte organische Stoffe wasserlöslich.
Phenol, $C_6H_5 \cdot OH$, wird entweder aus Steinkohlenteer, Braunkohlenprodukten oder durch Synthese gewonnen. In seinen Eigenschaften unterscheidet sich Phenol von den Alkanolen. Es wird vor allem als Rohstoff für industrielle Synthesen verwendet (Phenoplaste, Perlon, Sprengmittel u. a.).
Kresole $C_6H_4\langle^{OH}_{CH_3}$ sind Homologe des Phenols, die ähnlich wie Phenol verwendet werden.
Die Dihydroxybenzole (Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon) wirken reduzierend und werden zum Teil als Entwickler in der Photographie verwendet; Dihydroxybenzole bilden Zwischenprodukte für die Herstellung bestimmter Farb- und Kunststoffe.

Benzylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2OH$, zeigt im Gegensatz zum Phenol die typischen Eigenschaften eines Alkanols.
Benzaldehyd, $C_6H_5 \cdot CHO$, der in seinen Eigenschaften den Alkanalen ähnelt, entsteht durch Oxydation von Benzylalkohol. Benzaldehyd wird zur Herstellung bestimmter Farbstoffe verwendet.
Benzoesäure, $C_6H_5 \cdot COOH$, findet in der Farbstoffindustrie Verwendung.
Phthalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, ist eine Benzoldicarbonsäure. Sie liefert beim Erhitzen Phthalsäureanhydrid, $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$, das zur Herstellung bestimmter Farbstoffe benötigt wird.

§ 12 Aromatische Stickstoffverbindungen

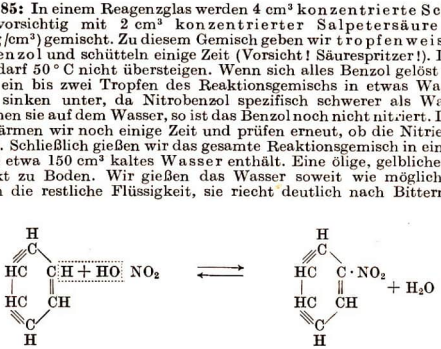
Aromatische Verbindungen können verhältnismäßig leicht *nitriert* werden, das heißt, sie können in ihrem Molekül eine oder mehrere Nitrogruppen ($-NO_2$) aufnehmen.

Die Nitrierung ist (ebenso wie die Sulfonierung) charakteristisch für aromatische Verbindungen. Sie wird mit einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure (Dichte = 1,40 g/cm³) und konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt (*Nitriergemisch*); die Schwefelsäure bindet das bei der Nitrierung entstehende Wasser; dadurch wird die Bildung von Nitroverbindungen gefördert. Wir behandeln nun einige aromatische Nitroverbindungen und ihre wichtigsten Derivate.

1. Nitrobenzol, $C_6H_5 \cdot NO_2$, ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die auch in Dampfform giftig ist. Sie riecht stark nach Bittermandeln.

Wir nitrieren im folgenden Versuch Benzol:

Versuch 85: In einem Reagenzglas werden 4 cm³ konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig mit 2 cm³ konzentrierter Salpetersäure (Dichte = 1,40 g/cm³) gemischt. Zu diesem Gemisch geben wir tropfenweise knapp 1 cm³ Benzol und schütteln einige Zeit (Vorsicht! Säurespritzer!). Die Temperatur darf 50 °C nicht übersteigen. Wenn sich alles Benzol gelöst hat, gießen wir ein bis zwei Tropfen des Reaktionsgemischs in etwas Wasser. Die Tropfen sinken unter, da Nitrobenzol spezifisch schwerer als Wasser ist; schwimmen sie auf dem Wasser, so ist das Benzol noch nicht nitriert. In diesem Fall erwärmen wir noch einige Zeit und prüfen erneut, ob die Nitrierung beendet ist. Schließlich gießen wir das gesamte Reaktionsgemisch in ein Becherglas, das etwa 150 cm³ kaltes Wasser enthält. Eine ölige, gelbliche Flüssigkeit sinkt zu Boden. Wir gießen das Wasser soweit wie möglich ab und schütteln die restliche Flüssigkeit, sie riecht deutlich nach Bittermandeln.



oder

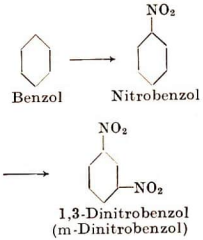
$$C_6H_6 + HNO_3 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O$$

Benzol + Salpetersäure ⇌ Nitrobenzol + Wasser

Die industrielle Darstellung von Nitrobenzol erfolgt nach dem im Versuch 85 gekennzeichneten Prinzip.

In einem gußeisernen, wassergekühlten Zylinder mit einem Rührwerk werden von unten kontinuierlich Nitriersäure und Benzol eingeleitet, oben fließt ein Gemisch von Nitrobenzol und Schwefelsäure ab (Abb. 57 bis 59). Die Salpetersäure setzt sich bei der Nitrierung restlos um.

Will man mehrere Nitrogruppen in das Benzolmolekül einführen, so muß man rauchende Salpetersäure anwenden. Dabei erhält man vorwiegend 1,3-Dinitrobenzol.



Noch leichter als Benzol kann man Methylbenzol (*Toluol*) $C_6H_5 \cdot CH_3$ nitrieren, denn diese Verbindung enthält eine Methylgruppe, die die Einführung weiterer Gruppen — in diesem Falle der Nitrogruppe — erleichtert. Man erhält hauptsächlich 2- beziehungsweise 4-Nitrotoluol:

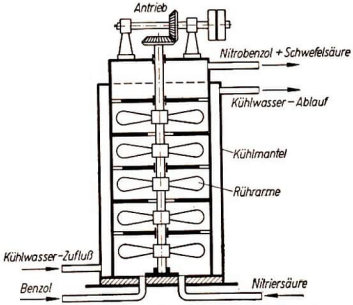


Abb. 57 Benzolnitrierungsanlage in schematischer Darstellung

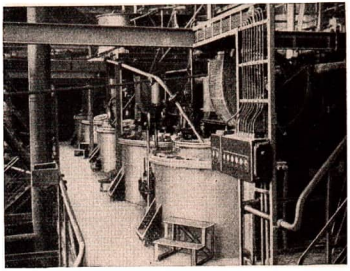


Abb. 58 Benzolnitrierungsanlage

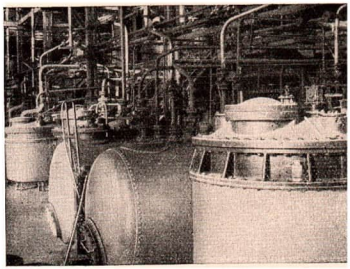
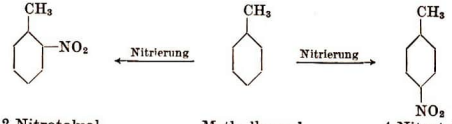
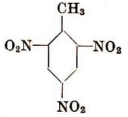


Abb. 59 Trennungsbottiche für die Reaktionsprodukte der Benzolnitrierung



2-Nitrotoluol (o-Nitrotoluol) flüssig — Methylbenzol (Toluol) — 4-Nitrotoluol (p-Nitrotoluol) fest

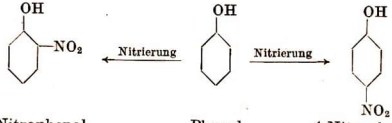
Bei der weiteren Nitrierung geht sowohl die ortho- als auch die para-Form in das 2,4,6-Trinitrotoluol über:



2,4,6-Trinitrotoluol

Nitrobenzol wird ebenso wie 2- und 4-Nitrotoluol zur Herstellung von Farbstoffen verwendet; 2,4,6-Trinitrotoluol (*Trotyl*) bildet kleine, weiße bis blaßgelbe Nadeln. Es ist ein gegen Schlag und Stoß verhältnismäßig unempfindlicher Sprengstoff.

2. 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure), $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ähnlich dem Toluol wird Phenol verhältnismäßig leicht nitriert. Schon bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure entsteht ein Gemisch von 2- und 4-Nitrophenol (o- und p-Nitrophenol):

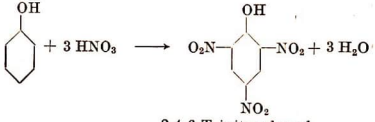


2-Nitrophenol (gelb) — Phenol — 4-Nitrophenol (farblos, bildet aber farbige Salze)

Wir führen die Nitrierung in dem folgenden Versuch durch.

Versuch 86: Eine wäßrige Lösung von Phenol wird mit verdünnter Salpetersäure (10%ig) versetzt und erwärmt. Es entsteht neben 4-Nitrophenol auch 2-Nitrophenol, das der Lösung eine gelbe Farbe verleiht.

Läßt man stärkere Salpetersäure im Überschuß auf Phenol einwirken, so entsteht 2,4,6-Trinitrophenol:



2,4,6-Trinitrophenol

Kernsubstituierte Hydroxylderivate organischer Verbindungen besitzen Säurecharakter. Im Gegensatz zum Phenol (C_6H_5OH), das nur schwach sauer reagiert [§ 11 (3)], ist 2,4,6-Trinitrophenol eine verhältnismäßig starke Säure, weil die sauren Eigenschaften der Hydroxylgruppe durch die Nitrogruppen verstärkt werden. Da die wäßrige Lösung von 2,4,6-Trinitrophenol einen sehr bitteren Geschmack besitzt, nennt man diese Verbindung auch *Pikrinsäure*[1]), ihre Salze heißen *Pikrate*.

2,4,6-Trinitrophenol bildet hellgelbe Blättchen, die sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen. Trockene Pikrinsäure und viele Pikrate explodieren durch rasches Erhitzen oder durch Schlag; man benutzt sie deshalb als Sprengstoffe.

Abb. 60 N. N. Sinin

3. Aminobenzol (Anilin). Aminobenzol $C_6H_5 \cdot NH_2$ wurde 1826 erstmalig von dem deutschen Chemiker Unverdorben durch trockene Destillation von Indigo hergestellt.

Nach der portugiesischen Bezeichnung „anil" für Indigo gab Fritsche um 1840 der Verbindung den Namen „*Anilin*". 1834 entdeckte der deutsche Forscher Runge das Anilin im Steinkohlenteer, und 1841 gelang dem russischen Chemiker Sinin[2]) (Abb. 60) die erste Synthese von Aminobenzol durch Reduktion von Nitrobenzol.

Versuch 87: 2 cm³ Nitrobenzol werden in einem kleinen Kolben mit 10 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach und nach werden etwa 3,5 g Zinkpulver (oder 6 g Zinnpulver) in kleinen Anteilen zugesetzt. Nach jeder Zugabe müssen wir das Kölbchen schütteln und mit Wasser kühlen. Wenn das Reaktionsgemisch nicht mehr nach Bittermandeln riecht, ist die Reduktion des Nitrobenzols beendet. Nach Zusatz von etwa 20 cm³ warmem Wasser wird filtriert, falls die Flüssigkeit nicht klar ist, und dem Filtrat Lauge zugesetzt. Es fällt Zinkhydroxyd (Zinnhydroxyd) aus, das sich jedoch im Laugenüberschuß löst. Gleichzeitig wird Aminobenzol ausgeschieden, wodurch die Lösung getrübt wird.
Zur Abtrennung des Aminobenzols wird mit 5 cm³ Äthoxyäthan gut durchgeschüttelt und die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gegeben. Die beiden Flüssigkeitsschichten werden getrennt; die obere Schicht (das Äthoxyäthan) lassen wir auf einem Uhrglas verdunsten. Es bleibt Aminobenzol zurück (Geruch!).

Aminobenzol ist eine leicht ölige, farblose Flüssigkeit, die sich bald an der Luft bräunt und bei −6,2° C erstarrt. In Wasser ist es wenig löslich (bei 18° C

[1]) pikrós (griech.) = bitter.
[2]) N. N. Sinin (1812 bis 1880) gehört zu den Pionieren der modernen organischen Chemie. Durch seine Synthesen von Aminobenzol und 1-Aminonaphthalin wurde er zum Begründer der Anilinfarbenindustrie. Sinin ist der Gründer der Kasaner Schule der organischen Chemie, aus der bedeutende Chemiker wie zum Beispiel Butlerow und Markownikow hervorgingen.

3,6 Teile in 100 Teilen Wasser); es ist aber mit vielen organischen Lösungsmitteln unbegrenzt mischbar, wie wir durch Versuche feststellen können.

Der Nachweis von Aminobenzol erfolgt mit Hilfe von Farbreaktionen.

Versuch 88: Eine Messerspitze von frischem Chlorkalk wird mit etwa 4 cm³ kaltem Wasser aufgeschlämmt und mit 2 cm³ wäßriger Aminobenzollösung versetzt. Wir beobachten eine Violettfärbung.

Versuch 89: Wir lösen drei Tropfen Aminobenzol in 3 cm³ 10%iger Schwefelsäure und setzen etwas 10%ige Kaliumdichromatlösung zu. Je nach den Reaktionsbedingungen erhält man einen bräunlichen, grünen, blauen, meist aber schwarzen Niederschlag. Bei Zugabe von etwas Kupfersulfatlösung entsteht eine schwarze Verbindung („Anilinschwarz").

Die Aminogruppe begünstigt die Einführung weiterer Substituenten (z. B. Halogene) in das Aminobenzolmolekül.

Aminobenzol gehört zu den wichtigsten Zwischenprodukten der organisch-chemischen Industrie; es wird vor allem zur Herstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln verwendet.

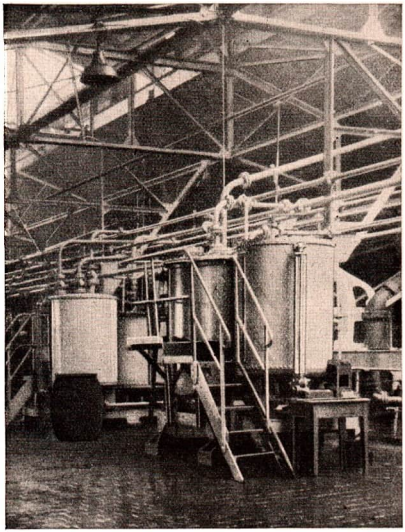
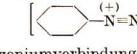


Abb. 61 Diazotierungshalle

6. Diazoniumsalze, Azoverbindungen. Die primären aromatischen Amine, zum Beispiel das Aminobenzol, werden zur Herstellung der *Diazoniumsalze* verwendet (Abb. 61), die außerordentlich reaktionsfähig sind und deshalb in der organisch-chemischen Industrie als Zwischenprodukte, zum Beispiel für die Farbstoffherstellung, große Bedeutung haben. Die Herstellung von Diazoniumsalzen nennt man *Diazotierung*. Dabei entstehen Verbindungen wie zum Beispiel das



$\left[C_6H_5-\overset{(+)}{N}\equiv N\right]^+ Cl^-$ Phenyldiazoniumchlorid[1]).

[1]) Die Diazoniumverbindungen sind den Ammoniumverbindungen, zum Beispiel $(NH_4)^+Cl^-$, analog. In den Molekülen beider Verbindungstypen, ebenso in den Molekülen bestimmter Farbstoffe, tritt koordinativ vierwertiger Stickstoff auf $\left(=\overset{(+)}{N}=\right)$.

Zu den industriell wichtigen Reaktionen der Diazoniumsalze gehört die *Kupplungsreaktion* mit aromatischen Aminen, Phenolen und einigen anderen Verbindungen. Dabei entstehen die *Azoverbindungen* mit der charakteristischen *Azo-Gruppe* —N=N—; die beiden freien Wertigkeiten der Azogruppe werden durch organische Radikale (z. B. Phenyl) abgesättigt. Ein Beispiel für eine einfache Azoverbindung ist das Azobenzol C_6H_5—N=N—C_6H_5, eine gut kristallisierende organische Verbindung. Alle aromatischen Azoverbindungen sind intensiv gefärbt. Viele von ihnen dienen als Farbstoffe: sie werden als Azofarbstoffe bezeichnet.

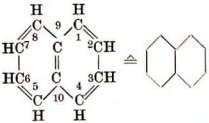
Zusammenfassung:

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, entsteht durch Nitrierung von Benzol; es bildet den Ausgangsstoff für Aminobenzol (Anilin) $C_6H_5 \cdot NH_2$. Beide Benzolderivate sind giftig.
Aminobenzol reagiert schwach basisch und bildet mit Säuren Salze. Industriell wird Aminobenzol aus Nitrobenzol durch Reduktion hergestellt.
Aus primären aromatischen Aminen werden die für die Industrie wichtigen Diazoniumsalze hergestellt, deren Reaktion mit aromatischen Aminen und Phenolen (Kupplung) besonders wichtig ist. Sie ergeben die Azoverbindungen (R_1—N=N—R_2).

§ 13 Polycyclische Verbindungen

Neben den Stoffen, in deren Molekül nur ein Benzolring enthalten ist, gibt es viele, die aus mehreren Benzolringen aufgebaut sind (polycyclische Verbindungen). Ist eine polycyclische Verbindung so aufgebaut, daß Kohlenstoffatome gleichzeitig mehreren Ringen angehören, so spricht man von einem kondensierten System.

1. Naphthalin. Wir behandeln nun das Naphthalin[1]), $C_{10}H_8$, dessen Strukturformel meist wie folgt angegeben wird:



≙ $C_{10}H_8$.

Naphthalin wird bei der Destillation des Steinkohlenteers [11 II; § 9] gewonnen. Es ist mit etwa 6% überwiegend im Mittelöl enthalten. Naphthalin ist bei Zimmertemperatur fest; es wird durch Abkühlen der Mittelölfraktion des Steinkohlenteers gewonnen. Durch Pressen und Schleudern wird es von den Begleitstoffen befreit, anschließend raffiniert und sublimiert.

Naphthalin kristallisiert in glänzenden, farblosen Blättchen und besitzt einen eigenartigen Geruch. Es schmilzt bei 80,4° C, siedet bei 217,9° C und ist in Wasser unlöslich; dagegen löst es sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln.

[1]) Die rationelle Bezeichnung Naphthalen ist in Deutschland noch nicht gebräuchlich.

Versuch 90: Wir versetzen je 5 cm³ Wasser, Benzol und Äthoxyäthan mit je einer Messerspitze Naphthalin und schütteln. Die Probe im Wasser bleibt ungelöst.

Naphthalin zeigt ähnliche chemische Reaktionen wie Benzol. So wirken zum Beispiel Halogene substituierend.

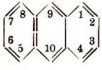
Naphthalin sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen; seine Dämpfe brennen mit leuchtender, stark rußender Flamme.

Versuch 91: Wir erhitzen etwas Naphthalin einige Minuten vorsichtig in einem bedeckten Porzellantiegel mit kleiner Flamme und lassen dann abkühlen. Das Sublimat hat sich in Form von Kristallblättchen am Tiegeldeckel abgeschieden.

Versuch 92: Wir erhitzen eine kleine Probe Naphthalin kräftig in einem offenen Porzellantiegel. Nach kurzer Zeit entzünden sich die entstandenen Dämpfe. (Da die Flamme sehr rußt, führen wir diesen Versuch unter dem Abzug durch.)

Naphthalin ist ein wichtiger Rohstoff zur Herstellung von Farbstoffen [§ 14]. Außerdem wird es als Konservierungsmittel für Felle und Holz verwendet.

2. Anthracen. Anthracen, $C_{14}H_{10}$, ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit drei kondensierten Benzolringen:



$\triangleq C_{14}H_{10}$.

Es ist zu etwa 0,5 bis 1,5% im Steinkohlenteer enthalten und wird aus der letzten Fraktion der Teerdestillation, dem *Anthracenöl*, durch Abkühlen abgeschieden.

Anthracen kristallisiert in farblosen Blättchen, die bei 216° C schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und löst sich nur wenig in Äthanol und Äthoxyäthan.

Anthracen ist ein wichtiger Grundstoff für die Synthese von Farbstoffen [§ 14] (z. B. von Alizarin und zahlreichen Indanthrenfarbstoffen).

§ 14 Organische Farbstoffe

1. Geschichtlicher Überblick. Schon im frühen Altertum verstand man es, Textilien zu färben. Man verwendete hierfür *natürliche organische Farbstoffe* aus dem Tier- und Pflanzenreich. Zu diesen Farbstoffen gehören zum Beispiel der aus den Blättern tropischer Pflanzen (Indigofera tinctoria und Indigo lygtostachia) stammende *natürliche Indigo*, das *Krapprot* (Alizarin), das aus der Krappwurzel gewonnen wurde, Farbstoffe aus farbigen Hölzern (Blau-, Gelb-, Rotholz) und verschiedene Flechtenfarbstoffe (Lackmus, Orseille). Aus dem Tierreich stammen die scharlachrote *Cochenille* (aus mehreren Schildlausarten hergestellt) und der *Purpur*, der aus der Purpurschnecke gewonnen wurde.

Bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts hinein war man für die Färbung von Textilien auf solche natürlichen Farbstoffe angewiesen, dann aber wurden diese durch die synthetischen Farbstoffe zunehmend verdrängt. Die natürlichen Farbstoffe haben heute für die Textilfärberei keine Bedeutung mehr.

Die Grundlage für die Erzeugung synthetischer Farbstoffe war die Synthese des Anilins (Aminobenzol) durch Sinin [§ 12 (3)] und die Erforschung dieser Verbindung durch A. W. Hofmann[1]) (Abb. 62) 1843 bis 1845.

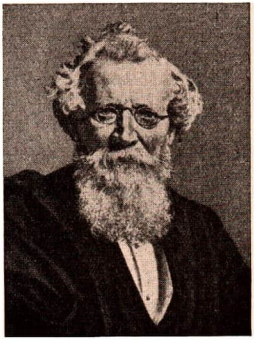


Abb. 62 August Wilhelm Hofmann

Der erste synthetische Farbstoff wurde 1856 von dem achtzehnjährigen englischen Studenten William Henry Perkin hergestellt. Dieser wollte aus Anilin synthetisch Chinin gewinnen, erhielt aber bei seinen Versuchen kein Chinin, sondern einen violetten Farbstoff (*Mauvein*). 1859 gelang dem Franzosen Verguin in Lyon die Herstellung des kirschroten *Fuchsins*. Die Zahl der Entdeckungen synthetischer Farbstoffe nahm zu, besonders als man mit Hilfe der Strukturtheorie [§ 10] das Problem wissenschaftlich bearbeiten konnte. 1883 gelang Adolf von Baeyer die Strukturaufklärung und die erste Synthese des Indigos. Sein Verfahren war aber industriell noch nicht durchführbar. Erst auf Grund der Arbeiten von Heumann (1890) gelang nach Überwindung technischer Schwierigkeiten um die Jahrhundertwende die praktische Durchführung der Indigosynthese im großtechnischen Verfahren. 1893 entdeckte man die besonders waschechten *Schwefelfarbstoffe*. Seit 1901 kennt man die *Indanthrenfarbstoffe*.

Die Erzeugung synthetischer Farbstoffe hat in dieser Zeit zur Entstehung einer großen chemischen Industrie wesentlich beigetragen.

Die große Bedeutung, die die Farbstoffsynthesen für den Fortschritt der Menschheit besitzen, veranlaßte Friedrich Engels, als Beispiel für die Erkennbarkeit der Welt und ihrer Gesetzmäßigkeiten, eine Farbstoffsynthese anzuführen. Er schreibt in seiner Kritik an der These Kants von der Unerkennbarkeit der Welt und den unerkennbaren „Dingen an sich": „Die im pflanzlichen und tierischen Körper erzeugten chemischen Stoffe blieben solche ‚Dinge an sich', bis die organische Chemie sie einen nach dem anderen darzustellen anfing; damit wurde das ‚Ding an sich' ein Ding für uns, wie z. B. der Farbstoff des Krapps, das Alizarin, das wir nicht mehr auf dem Felde in den Krappwurzeln wachsen lassen, sondern aus Kohlenteer weit wohlfeiler und einfacher herstellen[2])".

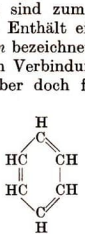
2. Konstitution und Farbe. Mit der Erforschung von Farbstoffsynthesen in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts begann man auch die Zusammen-

[1]) August Wilhelm Hofmann (1818 bis 1892) war ein Schüler Liebigs. Nachdem er von 1845 bis 1864 am College of Chemistry in London einen Lehrstuhl innehatte, erhielt er 1864 zunächst in Bonn, ab 1865 in Berlin eine Professur für Chemie. Seine umfassenden Arbeiten, vor allem die über Amine, das Anilin und seine Derivate sowie über das Rosanilin und dessen Abkömmlinge, waren von grundlegender Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie, insbesondere für die Entwicklung von Farbstoffen aus Destillationsprodukten des Steinkohlenteers („*Teerfarben*").

[2]) Friedrich Engels: Ludwig Feuerbach und der Ausgang der klassischen deutschen Philosophie. Berlin: Dietz Verlag 1946, S. 18.

hänge zwischen Farbigkeit (d. h. Lichtabsorption) und Konstitution organischer Verbindungen zu studieren. Diese Forschungsarbeiten, die noch nicht abgeschlossen sind, haben zu aufschlußreichen Einzelergebnissen geführt, von denen einige erläutert werden sollen.

Die Farbigkeit organischer Verbindungen wird durch bestimmte Atomgruppen (*Chromophore*) bewirkt, die ungesättigt sind und Licht bestimmter Frequenzen absorbieren. Solche Chromophore sind zum Beispiel —N=N—, =C=N—, —N=O, =C=O und =C=C=. Enthält eine organische Verbindung solche Gruppen, so wird sie als *Chromogen* bezeichnet. Ein Chromogen muß noch nicht unbedingt farbig sein. Wir kennen Verbindungen, die zwar Chromophore enthalten, also Chromogene sind, aber doch farblos erscheinen, zum Beispiel Benzol:



Genaue Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß solche Stoffe auch Licht absorbieren, aber nur im ultravioletten Teil des Spektrums. In dem Maße, wie die Zahl der ungesättigten Stellen im Molekül größer wird, rückt der Absorptionsbereich in das Gebiet der längeren (sichtbaren) Wellen (etwa 400 bis 760 mμ), das heißt, die Verbindung ist farbig. Man könnte also einen Farbstoff herstellen, indem man in das Molekül einer Verbindung so viel Doppelbindungen einführt, bis die Verbindung farbig erscheint.

Für die industriellen Farbstoffsynthesen ist dieses Verfahren im allgemeinen zu kompliziert. Man führt deshalb meist farbverstärkende Gruppen (*Auxochrome*[1])) in das Molekül eines Chromogens ein, von denen die Hydroxyl- und die Aminogruppe am wichtigsten sind. Durch Auxochrome kann ein farbloses Chromogen farbig werden, ein farbiges wird seinen Farbton ändern.

Man kann jedoch nicht mit jeder farbigen Verbindung färben, und nicht jede färbende Verbindung ist auch ein in der Praxis verwendbarer Farbstoff. Farbstoffe dürfen weder durch Licht- noch durch Wascheinwirkung ihren Farbton ändern, das heißt, sie müssen lichtecht und waschecht sein.

Für die Färbepraxis ist es häufig notwendig, der Verbindung Salzcharakter zu verleihen, das heißt, sie in den ionoiden Zustand überzuführen. Dadurch erhält man besonders farbkräftige Stoffe [vgl. Rosanilin, Abschnitt 4].

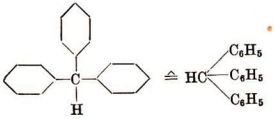
3. Einteilung der Farbstoffe. Die Wissenschaftler untergliedern die große Zahl der organischen Farbstoffe nach der chemischen Zusammensetzung. In der Färberei teilt man die Farbstoffe dagegen nach den Gesichtspunkten ihrer Verwendung ein. Diese Einteilung berücksichtigt zum Beispiel das Verhalten der Farbstoffe gegenüber bestimmten Gespinstfasern oder die Methode, mit der die Farbstoffe auf Fasern aufgebracht und fixiert werden.

Wir werden im folgenden die wissenschaftliche Systematik anwenden und Vertreter der vier großen Farbstoffgruppen (Triphenylmethan-, Azo-, Anthra-

[1]) Auxochrom bedeutet Farbhelfer, von auxilium (lat.) = Hilfe.

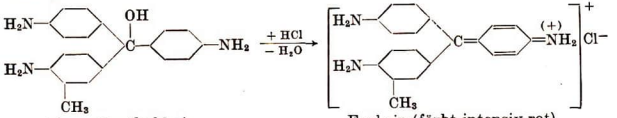
chinon- und Indigofarbstoffe) besprechen. Die angeführten sind aber nur ein kleiner Teil einer großen Zahl organischer Farbstoffgruppen.

4. Triphenylmethanfarbstoffe. Die Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe wird vom Triphenylmethan, einer farblosen, kristallinen Verbindung, abgeleitet und gliedert sich in die *Rosanilin-* und die *Phthaleinfarbstoffe.*



Triphenylmethan

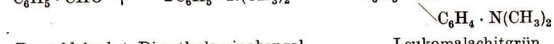
a) *Rosanilinfarbstoffe.* Durch Oxydation eines Gemisches von Aminobenzol, 2-Aminotoluol $C_6H_4(CH_3)NH_2$ (o-Toluidin) und 4-Aminotoluol (p-Toluidin) entsteht *Rosanilin.* Wirkt auf Rosanilin Salzsäure ein, so erhält man den Farbstoff *Fuchsin:*



Rosanilin (farblos) Fuchsin (färbt intensiv rot)

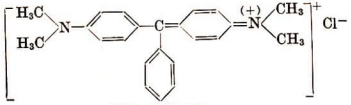
Fuchsin bildet Kristalle, die grünlich glänzen und sich in Wasser mit tief kirschroter Farbe lösen. Wir haben diesen Farbstoff bei der Herstellung von Schiffs Reagenz (fuchsinschweflige Säure, [11 II; § 15]) verwendet. Fuchsin färbt tierische Fasern (Wolle, Naturseide) mit einem leuchtenden Farbton an.

Ein weiterer Farbstoff der Rosanilingruppe ist das *Malachitgrün,* das aus Benzaldehyd und Dimethylaminobenzol (Dimethylanilin) $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ hergestellt wird:



Benzaldehyd + Dimethylaminobenzol Leukomalachitgrün

Oxydiert man Leukomalachitgrün in saurer Lösung mit Blei(IV)-oxyd, so erhält man den Farbstoff *Malachitgrün*:

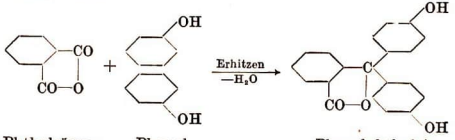


Malachitgrün

Er bildet ähnlich wie Fuchsin metallisch glänzende Kristalle.

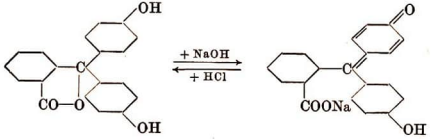
Versuch 93: In einem Reagenzglas werden 6 Tropfen Benzaldehyd mit 12 Tropfen Dimethylaminobenzol und einem erbsengroßen Stück wasserfreiem Zinkchlorid gemischt. Dann erwärmen wir 5 bis 10 min vorsichtig, bis die Masse bräunlich wird. Darauf lassen wir abkühlen. Der nunmehr steifgewordenen Masse werden etwa 5 cm³ Wasser (mit 4 bis 5 Tropfen Salzsäure angesäuert) und eine Messerspitze Blei(IV)-oxyd zugesetzt; dann wird einige Zeit geschüttelt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch etwa 10 min stehengelassen und anschließend filtriert. Sieht das Filtrat nicht grün, sondern gelb aus, so war der Salzsäurezusatz zu reichlich. In diesem Fall wird ein Filtrierpapier mit einigen Tropfen des Filtrats befeuchtet und dieses über eine geöffnete Ammoniakflasche gehalten. Die Ammoniakdämpfe neutralisieren die überschüssige Säure; der Farbton schlägt nach Grün um.

b) *Phthaleinfarbstoffe.* Die Phthaleinfarbstoffe entstehen durch Kondensation aus Phthalsäureanhydrid und Phenolen. Der einfachste Vertreter ist der Indikatorfarbstoff *Phenolphthalein*:



Phthalsäure-anhydrid Phenol Phenolphthalein

Phenolphthalein ist eine farblose feste Verbindung, die unlöslich in Wasser, aber gut löslich in Methanol oder Äthanol ist. Phenolphthalein ist kein Textilfarbstoff, besitzt aber Bedeutung als Indikator. Durch Zugabe von Natronlauge (oder anderen Alkalien) bildet sich ein wasserlösliches, rotes Salz:



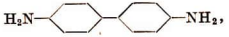
Auch das *Fluorescein* gehört zu den Phthaleinfarbstoffen. Es entsteht durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 1,3-Dihydroxybenzol (Resorcin) auf etwa 180 °C. Fluorescein ist ein braunroter, fester Stoff, der in Spuren in verdünnten alkalischen Lösungen eine intensive gelbgrüne Fluorescenz hervorruft.

Löst man Fluorescein in Äthansäure (Eisessig) und läßt dann Brom einwirken, so entsteht *Tetrabromfluorescein*, dessen Natriumsalz (*Eosin*) der Farbstoff der roten Tinte ist. Eosin wird auch zum Färben von Wolle, Naturseide und Baumwolle verwendet.

5. Azofarbstoffe. Die Azofarbstoffe sind dadurch gekennzeichnet, daß sie die Azogruppe —N=N— als Chromophor enthalten. Azofarben werden durch Diazotierung primärer aromatischer Amine und Kupplung der entstandenen Diazoniumsalze mit aromatischen Aminen und Phenolen hergestellt [§ 12 (6)].

In den Farbenfabriken werden nicht nur Monoaminoverbindungen (z. B. Aminobenzol), sondern auch primäre aromatische Diamine als Ausgangsstoffe

benutzt. Eine wichtige Verbindung dieser Art ist das **Benzidin** (4,4′-Diaminodiphenyl)



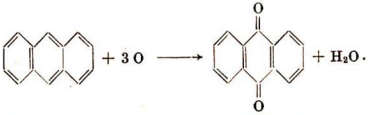
das nach Behandlung mit salpetriger Säure (*Tetrazotierung*) zu *Disazofarbstoffen* gekuppelt wird:

$$R_1 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot R_2.$$

Die Benzidinfarbstoffe sind wichtige Farbstoffe zum Färben von Baumwolle und anderen Cellulosefasern.

Zu den Azofarbstoffen gehören unter anderem auch die *Naphthol-AS-Entwicklungsfarbstoffe*[1]), die hervorragend wasch- und lichtecht sind. Sie werden zum Beispiel zur Färbung der Gewebe für rote Bettinlette und rotes Fahnentuch verwendet. Auch gelbe, grüne, blaue, braune und schwarze Färbungen lassen sich mit Hilfe der Naphthol-AS-Farbstoffe herstellen.

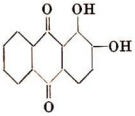
6. Anthrachinonfarbstoffe. Der Grundkörper der *Anthrachinonfarbstoffe*, das **Anthrachinon**, wird aus Anthracen durch Oxydation hergestellt:



Anthracen (farblos) — Anthrachinon (schwach gelb)

Die Oxydation erfolgt entweder mittels eines Gemisches von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder auf katalytischem Wege mit Luftsauerstoff.

Der älteste Anthrachinonfarbstoff ist das in der Krappwurzel vorkommende *Alizarin* (1,2-Dihydroxyanthrachinon):



Das industriell gewonnene Produkt ist ein lehmgelber Stoff, der mit Metallbeizen verschieden gefärbte Farblacke bildet.

Besonders echte Färbungen ergeben die *Anthrachinon-Küpenfarbstoffe*. Die ersten Verbindungen dieser Gruppe wurden bereits 1901 durch deutsche Chemiker entdeckt.

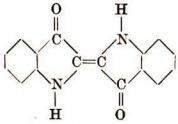
Ein wichtiger Vertreter der Anthrachinon-Küpenfarbstoffe ist das *Indanthren*, das später einer Klasse von Echtfarben den Namen gab.

[1]) Als Entwicklungsfarbstoffe bezeichnet man Farbstoffe, die erst auf der Faser erzeugt werden. Zur Herstellung von Naphthol-AS-Färbungen wird das Fasermaterial mit Naphthollösung getränkt und dann in ein Bad eingebracht, das ein Diazoniumsalz enthält; durch Kupplung entsteht ein Azofarbstoff.

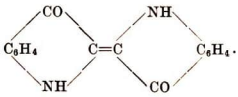
Anthrachinon-Küpenfarbstoffe werden in beträchtlicher Zahl und mit sehr guten Eigenschaften (licht-, wasch-, wetter-, schweiß-, bügel-, koch-, bleichecht usw.) hergestellt.

Die Bezeichnung „Indanthrenfarbstoffe" wurde später auch auf andere besonders echte Küpenfarbstoffe ausgedehnt, selbst wenn diese keine Anthrachinonabkömmlinge sind.

7. Indigo und indigoide Farbstoffe. *Indigo* ist ein Farbstoff, der bereits seit Jahrtausenden zur Blaufärbung von Stoffen angewandt wird. Er ist ein Küpenfarbstoff, dessen chemische Zusammensetzung durch die folgende Strukturformel charakterisiert wird:



oder anders geschrieben



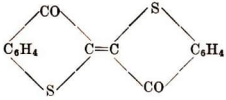
Die industrielle Synthese wird zum Beispiel durch das folgende Schema wiedergegeben:

Steinkohlenteer
↓ Destillation
Benzol C_6H_6
↓ Nitrierung ($+ HNO_3 + H_2SO_4$)
Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$
↓ Reduktion ($+ Fe + HCl$)
Aminobenzol $C_6H_5 \cdot NH_2$
↓ Kondensation (mit Chloräthansäure $Cl \cdot CH_2 \cdot COOH$)
Phenylamino-äthansäure
$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$
↓ Schmelze (mit Natriumamid $NaNH_2$)
Indoxyl $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} CH_2$
↓ Oxydation (mit Luft)
Indigo $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} C=C \begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix} C_6H_4$

Indigo ist ein wasserunlöslicher Stoff. Die im Laboratorium häufig verwendete „*Indigolösung*" ist eine wäßrige Lösung von Indigodisulfonsäure; diese Verbindung kann aber wegen ihrer schlechten Lichtechtheit nicht zum Färben von Textilien verwendet werden.

Ersetzt man im Indigomolekül Wasserstoffatome der Benzolringe durch Halogene, so erhält man Farbstoffe mit guten Eigenschaften und schönen Farbtönen.

Substituiert man im Indigo die beiden NH-Gruppen durch Schwefelatome, so erhält man das *Thioindigo*:



Thioindigo

Thioindigo war der erste rote Küpenfarbstoff.

Wir haben in den vorhergehenden Abschnitten einige Vertreter der wichtigsten Farbstoffklassen kennengelernt. Wir werden nun sehen, wie man die Farbstoffe zum Färben der Fasern verwendet.

8. Die textile Färberei. Die Textilfasern werden nach verschiedenen Methoden gefärbt. Die Anwendung eines bestimmten Verfahrens richtet sich vor allem nach der Art des Fasermaterials (z. B. Cellulose, Eiweiß) sowie nach der Natur des Farbstoffs.

Schafwolle, Naturseide und andere verwandte Fasern reagieren als Eiweißstoffe amphoter. Sie können daher sowohl basische Farbstoffe (enthalten Aminogruppen) als auch saure (enthalten phenolische Hydroxylgruppen beziehungsweise Sulfonsäuregruppen) chemisch binden. Beim Färben von Baumwolle, Leinen, Viscosekunstfasern und anderen Cellulosefasern werden die Farbstoffe vom Fasermaterial nicht chemisch gebunden, sondern durch zwischenmolekulare Kräfte festgehalten. Nach der *substantiven Färbemethode* behandelt man zum Beispiel Baumwolle mit einer heißen (meist siedenden) wäßrigen Farbstofflösung, der Salze (Natriumchlorid, Natriumsulfat) und andere Stoffe zugesetzt sind.

Beim *Färben mit Küpenfarbstoffen* wird der unlösliche Farbstoff im alkalischen Färbebad (*Küpe*) reduziert und in eine lösliche Verbindung übergeführt. Mit dieser Lösung werden die Fasern getränkt; durch Oxydation mit Luftsauerstoff entsteht auf der Faser wieder der wasserunlösliche Farbstoff.

Eine dritte, wichtige Färbemethode besteht darin, daß man auf die Faser (vor allem Cellulosefasern) eine *Beize* aufträgt, die sowohl mit der Faser als auch mit dem Farbstoff eine feste Verbindung eingeht. Man läßt auf die Faser eine Lösung von Salzen schwacher Basen (z. B. Aluminiumacetat, Aluminiumsulfat, Eisen- und Chromsalze) einwirken und behandelt anschließend das Fasergut mit überhitztem Wasserdampf. Die Salze werden hydrolytisch gespalten und als basische Verbindungen auf der Faser fixiert. Man färbt dann mit Farbstoffen, die mit der Beize unlösliche Komplexsalze bilden. Auf der Faser entstehen außerordentlich beständige Farblacke.

Besonders echte Färbungen erzielt man, wenn die endgültigen Farbstoffe unmittelbar auf der Faser erzeugt werden (Entwicklungsfarbstoffe [§ 14 (5)]).

Zusammenfassung:

Die Erzeugung synthetischer organischer Farbstoffe begann vor etwa hundert Jahren. Die natürlichen Farbstoffe (Indigo, Krapprot, Cochenille, Purpur) haben für die textile Färberei keine Bedeutung mehr.

Wichtig für die Entwicklung neuer Farbstoffe sind die Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution (Chromophor, Chromogen, Auxochrom, Salzbildung bzw. ionoider Zustand usw.).

In der wissenschaftlichen Systematik werden die Farbstoffe nach den Grundverbindungen klassifiziert. Wir haben Triphenylmethan- (Rosanilin- und Phthaleinfarbstoffe), Azo-, Anthrachinon- und indigoide Farbstoffe kennengelernt.

Die praktische Einteilung der Farbstoffe erfolgt nach der Verwendbarkeit zum Färben der verschiedenen Faserarten und nach den verschiedenen Fixierungsverfahren.

X. KAPITEL

Organische Werkstoffe

§ 15 Kautschuk

1. Natürlicher Kautschuk. a) *Konstitution des natürlichen Kautschuks.* Der in der Natur vorkommende Kautschuk[1]) (*Naturkautschuk*) ist ein hochmolekularer Stoff, der in feiner Verteilung (Emulsion) im Milchsaft verschiedener (meist tropischer) Gewächse vorkommt, zum Beispiel im Milchsaft des Kautschukbaumes (hevea brasiliensis). Der Grundkörper des Naturkautschuks ist das Methylbutadien (*Isopren*) von der Zusammensetzung C_5H_8 und der Struktur $CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}—CH = CH_2$. Die Isoprenmoleküle sind im Kautschukmolekül kettenförmig miteinander verknüpft:

$$\cdots CH_2—\overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH—CH_2—CH_2—\overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH—CH_2—CH_2—\overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH—CH_2 \cdots$$

Kautschuk ist keine einheitliche Verbindung mit gleichbleibendem Polymerisationsgrad, sondern (ähnlich wie Stärke [§ 5] und Cellulose [§ 6]) ein Gemisch verschieden langer Molekülketten. Die Frage nach der Größe dieser Ketten läßt sich nur ungefähr beantworten. Man hat Werte für das Molekulargewicht des Kautschuks ermittelt, die zwischen 70000 und 340000 schwanken. Ein Molekül des Naturkautschuks besteht etwa aus 1000 bis 5000 Methylbutadienmolekülen.

b) *Gewinnung des Naturkautschuks.* Der Naturkautschuk wird aus der Kautschukmilch (*Latex*) durch Gerinnung (Koagulation) erhalten. Ursprünglich gewann man die Kautschukmilch ausschließlich durch Anritzen der Rinde des im Urwaldgebiet des Amazonasstromes wild wachsenden Kautschukbaumes (Abb. 63). Gegen Ende des 19. Jahrhunderts legte man in anderen tropischen Regengebieten große Kautschukplantagen an, deren Produktion ständig stieg und die von Wildkautschuk bald wesentlich übertraf.

Seit einigen Jahren wird in der Sowjetunion Kautschuk aus bestimmten Löwenzahnarten gewonnen. So speichert *Taraxacum kok-saghys* den Kautschuk

---

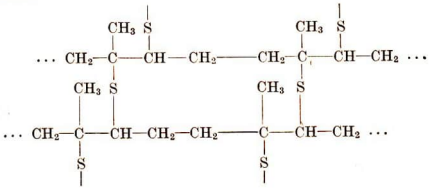
[1]) Der Name entspricht den indianischen Wörtern kau-utschu = fließendes Holz oder cahutchu (caa = Holz, o-chu = rinnen, Tränen) = rinnendes, tränendes Holz.

in den Wurzeln und liefert etwa 150 bis 200 kg reinen Kautschuk je Hektar.

c) *Eigenschaften und Verarbeitung des Kautschuks.* Kautschuk ist ein Stoff von besonders hoher Elastizität, der in der Kälte hart und spröde, in der Wärme jedoch plastisch wird. Bei höherer Temperatur bildet er eine weiche, klebrige Masse, die schließlich unter Zersetzung schmilzt. Außerdem verliert der reine Kautschuk durch Einwirkung von Luftsauerstoff seine Elastizität. Durch diese Eigenschaften wird die Verwendung des Kautschuks stark eingeschränkt.

Abb. 63 Anzapfen eines Kautschukbaumes in einer Kautschukplantage

Vermischt man Kautschuk mit Schwefel und erhitzt das Gemisch auf etwa 130 °C, so erhält man eine neue Verbindung, die nicht mehr die nachteiligen Eigenschaften (Temperatur- und Sauerstoffempfindlichkeit) des reinen Kautschuks hat; sie ist erheblich elastischer, aber nicht mehr verformbar. Durch die Schwefelbehandlung entsteht der wertvolle *Gummi.* Im Gummi sind die langen Kautschukmoleküle durch Schwefelatome brückenartig miteinander verknüpft, wobei die Doppelbindungen aufgerichtet wurden:



Aus der strukturellen Anordnung der Atome geht hervor, daß die langen Kautschukmoleküle nicht mehr beliebig verschoben werden können; der vulkanisierte Kautschuk ist also nicht mehr plastisch. In dem Maße wie die Vernetzung zunimmt, also die Zahl der Schwefelbrücken größer wird, sinkt auch die Elastizität, dagegen nehmen Festigkeit und Beständigkeit zu.

Setzt man dem Kautschuk vor der Vulkanisation bis 5% Schwefel zu, so erhält man *Weichgummi*, enthält er 15 bis 30% Schwefel, nennt man ihn Hartgummi.

Zur Vulkanisation von Kautschuk werden zwei Verfahren angewandt, die *Heiß-* und die *Kaltvulkanisation*.

Zur *Heißvulkanisation* erwärmt man den Rohkautschuk bis er weich wird und mischt ihn durch Kneten mit Schwefel und verschiedenen Zusatzstoffen (z. B. Vulkanisationsbeschleunigern, Weichmachern, qualitätsverbessernden Füllstoffen, z. B. Gasruß [11 11; § 3], Streckmitteln, Farbstoffen).

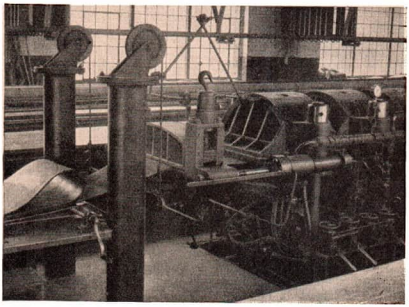


Abb. 64 Vulkanisierpresse für Transportbänder aus Gummi

Die beigemengten Katalysatoren ermöglichen die Vulkanisation bei nicht zu hohen Temperaturen; dadurch werden die Eigenschaften der Gummiwaren verbessert. Die durchgeknetete warme Masse wird durch Pressen oder Spritzen geformt und in luftdicht verschlossenen Kesseln (Abb. 64) auf etwa 130 °C erhitzt. Die Vulkanisationszeiten richten sich nach der Dicke und dem Schwefelgehalt der Erzeugnisse.

Die Kaltvulkanisation wird nur bei dünnwandigen Gummiwaren (Handschuhe, Fingerlinge usw.) angewendet. Man taucht die vorgeformten Waren einige Minuten in eine Lösung, die aus 5% Dischwefeldichlorid (Chlorschwefel, S_2Cl_2) und 95% Kohlenstoffdisulfid (CS_2) besteht. Auch diese Vulkanisation wird durch Katalysatoren beschleunigt.

Altgummi kann aufgearbeitet (regeneriert) werden. Dazu wird er maschinell zerkleinert. Dann werden durch verschiedene Zusätze die vernetzten Moleküle bei erhöhter Temperatur aufgespalten. Man erhält schließlich ein Produkt, das zwar nicht die Plastizität des frischen Rohkautschuks besitzt, das aber diesem als Füllmittel zugesetzt werden kann.

2. Synthetischer Kautschuk. Die Versuche, Kautschuk synthetisch herzustellen, wurden bereits in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts begonnen, führten aber erst im dritten Jahrzehnt unseres Jahrhunderts zu industriell anwendbaren, wirtschaftlichen Verfahren. Die technische Entwicklung begann in Deutschland mit den Arbeiten F. Hofmanns (Abb. 65) und in der Sowjetunion mit den Untersuchungen S. W. Lebedews

Abb. 65 F. Hofmann

(vgl. S. 122). Das gesamte Verfahren, das man als *Bunasynthese* bezeichnet, wird entscheidend von den jeweils vorhandenen Rohstoffen bestimmt (Kohle, Kartoffeln, Erdöl).

Wir behandeln zunächst die Bunasynthese, wie sie in Deutschland durchgeführt wird, und geben dann einen Überblick über die Produktion synthetischen Kautschuks in der Sowjetunion.

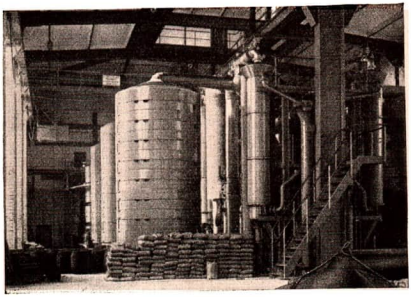


Abb. 66 Butadienöfen

In diesen Apparaten wird aus dem Butandiol-(1,3) katalytisch Wasser abgespalten. Es entsteht Butadien.

a) *Die Bunasynthese in Deutschland.* Die wichtigsten Ausgangsstoffe für die deutsche Bunasynthese sind Butadien, Styrol und Propennitril.

Butadien wird nach dem *Vierstufenverfahren* hergestellt. In der ersten Stufe wird Wasser katalytisch an Äthin [11 II; § 6] angelagert. Man erhält Äthanal [11 II; § 15], das in der zweiten Stufe des Verfahrens in schwach alkalischer Lösung dimerisiert und dabei in 3-Hydroxy-butanal-(1) (*Aldol*) übergeht. In der dritten Stufe wird Aldol hydriert. Es entsteht Butandiol-(1,3), das in der letzten Stufe der Butadiensynthese durch katalytische Wasserabspaltung in Butadien übergeführt wird (Abb. 66).

Wir fassen das Verfahren in dem folgenden Schema zusammen:

$$\underset{\text{Calcium-carbid}}{CaC_2} \longrightarrow \underset{\text{Äthin}}{CH \equiv CH} \xrightarrow{+\,\text{Katalysator}} \underset{\text{Äthanal}}{CH_3 \cdot CHO} \longrightarrow \underset{\text{3-Hydroxy-butanal-(1)}}{CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Butandiol-(1,3)}}{CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH} \xrightarrow{+\,\text{Katalysator}} \underset{\text{Butadien}}{CH_2 = CH - CH = CH_2}.$$

Nach dem Verfahren des deutschen Chemikers Reppe kann man an *Äthin* zwei Moleküle Methanal anlagern. Es entsteht Butin-(2)-diol-(1,4), das durch Hydrierung in Butandiol-(1,4) übergeht, aus dem durch Wasserabspaltung Butadien hergestellt wird. Die wichtigsten Schritte dieses Verfahrens werden durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben:

$$\underset{\text{Methanal}}{CH_2O} + \underset{\text{Äthin}}{CH \equiv CH} + \underset{\text{Methanal}}{CH_2O} \longrightarrow \underset{\text{Butin-(2)-diol-(1,4)}}{HO-CH_2-C \equiv C-CH_2-OH},$$

$$HOCH_2-C \equiv C-CH_2OH + 2\,H_2 \longrightarrow \underset{\text{Butandiol-(1,4)}}{HOCH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH},$$

$$HOCH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH \longrightarrow \underset{\text{Butadien-(1,3)}}{CH_2 = CH-CH = CH_2} + 2\,H_2O.$$

Styrol, ein weiterer Ausgangsstoff für die Bunasynthese, wird aus Äthylbenzol durch Dehydrierung gewonnen (Abb. 67). Äthylbenzol entsteht durch Anlagerung von Äthen an Benzol:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Äthen}}{CH_2{=}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{Äthylbenzol}}{C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3},$$

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{\text{Katalysator}} \underset{\text{Styrol}}{C_6H_5 \cdot CH = CH_2} + H_2.$$

Styrol ist also eine aromatische Verbindung mit ungesättigter Seitenkette.

Propennitril wird durch Anlagerung von Cyanwasserstoff (Blausäure) an Äthin hergestellt.

$$\underset{\text{Äthin}}{CH{\equiv}CH} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN} \longrightarrow \underset{\text{Propennitril (Acrylnitril)}}{CH_2{=}CH{-}CN}.$$

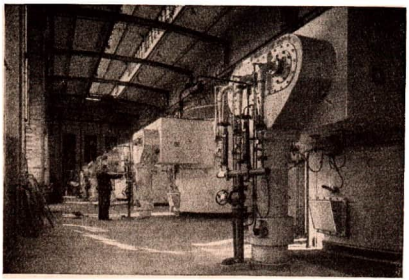


Abb. 67 Styrolkontaktöfen
Das Äthylbenzol wird in diesen Öfen katalytisch zum Styrol dehydriert.

Bei der Bunasynthese ging man zunächst nur von Butadien-(1,3) aus, das mit Hilfe von Natrium zu Buna (daher die Bezeichnung ***Bu***tadien—***Na***trium) polymerisiert wurde. Nach dieser Methode entstanden die *Zahlenbuna*. Diese Bunaarten sind Polybutadiene und unterscheiden sich durch ein verschieden hohes Molekulargewicht. (Buna 32 Molekulargewicht 32000, Buna 85 Molekulargewicht 85000 und Buna 115 Molekulargewicht 115000). Da das Natrium als Polymerisationskatalysator außer der 1,4- auch die 1,2-Addition fördert, enthalten diese Bunaarten einen beträchtlichen Anteil stark verzweigter Ketten, welche die Verarbeitung sehr erschweren.

Polymerisiert man jedoch mit Peroxyden als Katalysator, so erhält man Produkte, die fast nur unverzweigte Moleküle enthalten.

Für die Qualitätsverbesserung des synthetischen Kautschuks war die Entdeckung besonders wichtig, daß *Mischpolymerisate* weit bessere mechanische Eigenschaften besitzen als die einfachen Polybutadiene.

Als besonders günstig erwiesen sich Produkte, die man durch Polymerisation von Mischungen aus Butadien und Styrol oder aus Butadien und Propennitril erhielt. Nach dieser Methode entstanden die *Buchstabenbunasorten* (z. B. S, SS, SR) und die *Perbunane*.

Die Buna S-Marken sind Mischpolymerisate aus Butadien und Styrol. Wenn die Moleküle beider Verbindungen etwa in gleicher Zahl miteinander reagieren, so entsteht ein Polymerisat mit folgender Struktur:

$$(-CH_2-CH=CH-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-)_x .$$

Wie aus der Formel ersichtlich ist, wird Styrol durch Aufrichtung seiner aktiven Doppelbindung mit dem Butadienradikal verknüpft.

Perbunan erhält man durch Mischpolymerisation von Butadien mit Propennitril (Acrylnitril). Verwendet man äquimolekulare Mengen beider Stoffe, so bildet sich folgende Verbindung:

$$(-CH_2-CH=CH-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-)_x .$$

Durch Änderung des Mengenverhältnisses von Butadien und Styrol (beziehungsweise Butadien und Propennitril) erhält man verschiedene Bunasorten. So enthält zum Beispiel Buna S etwa 25% Styrol und Buna SS 45% Styrol.

Abb. 68 Polymerisationsanlage für die Herstellung von synthetischem Kautschuk

Für die Herstellung der Buchstabenbuna und Perbunane werden die Ausgangsstoffe in einer wäßrigen Seifenlösung oder in einer Lösung von Alkylsulfaten beziehungsweise Alkylsulfonaten emulgiert (*Emulsionspolymerisation*). Als Katalysatoren dienen Peroxyde (Wasserstoffperoxyd, Perborate u. a.). Ferner fügt man der Lösung „Regler" zu, das sind Verbindungen, durch die die Polymerisation rechtzeitig unterbrochen wird.

Die Polymerisation (Abb. 68) wird in besonderen Druckkesseln (*Autoklaven*) durchgeführt, die mit einem Rührwerk versehen sind. Diese Apparate können zur genauen Einhaltung der Temperatur mit Dampf beheizt und mit Wasser gekühlt werden.

Das Endprodukt der Bunapolymerisation ist der *Bunalatex* (Kautschukmilch) (Abb. 69), aus dem man mit Natriumchlorid und Äthansäure den synthetischen Kautschuk fällt. Die entstehenden Flocken werden zu einem Band aufgearbeitet (Abb. 70); dieses wird getrocknet und zu Rollen aufgewickelt.

Die Produktion von synthetischem Kautschuk wurde in Deutschland besonders gefördert, als die deutschen Imperialisten den zweiten Weltkrieg vorbereiteten. Der größte deutsche Chemiekonzern, die „I. G. Farbenindustrie", errichtete in den Jahren 1935 bis 1937 bei Schkopau die *Bunawerke*, in denen bei

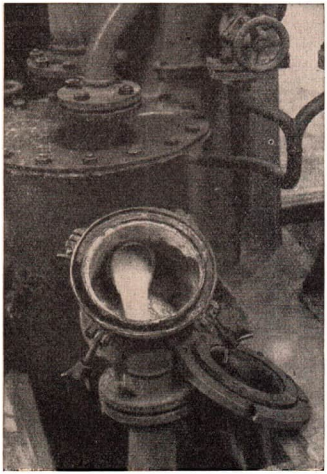


Abb. 69 Die „Bunaquelle"
Das Polymerisationsprodukt, der Bunalatex, ist eine weiße, milchige Emulsion.

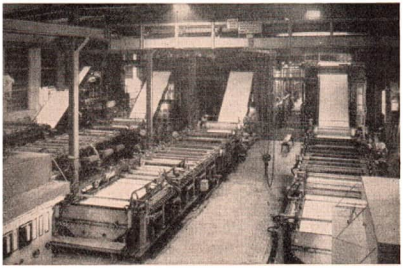


Abb. 70 Aufarbeitungsanlage für den Bunalatex
Die ausgefällten Kautschukflocken werden zu einem Band verarbeitet.

Ausbruch des Krieges jährlich 22000 t Kautschuk synthetisch erzeugt wurden.

Nach dem Zusammenbruch des Hitlerfaschismus und nachdem die großen Konzerne gemäß dem Potsdamer Abkommen in der damaligen sowjetischen Besatzungszone zerschlagen waren, wurden die Bunawerke ein Betrieb der sowjetischen „Staatlichen Aktiengesellschaft Kautschuk". Ihre Produktion dient seitdem uneingeschränkt dem Aufbau der Friedenswirtschaft. Unter der sowjetischen Leitung steigerten die Werktätigen der Bunawerke ständig die Produktion. Als am 1. Januar 1954 der Betrieb in das Eigentum des deutschen Volkes überging, betrug die jährliche Produktion an Buna ein Mehrfaches der Produktion von 1939.

Dieser große volkseigene Betrieb gehört zu den wichtigsten Werken der Deutschen Demokratischen Republik.

b) *Die Erzeugung von synthetischem Kautschuk in der Sowjetunion.* In der Periode der sozialistischen Industrialisierung wurde den sowjetischen Chemikern und Ingenieuren unter anderem die Aufgabe gestellt, synthetischen Kautschuk herzustellen. In einem Preisausschreiben zur Ermittlung des besten industriellen Verfahrens errang S. W. Lebedew (Abb. 71) mit seiner Arbeitsgruppe den ersten Preis. Ihm war es gelungen, in einem einzigen Arbeitsgang Äthanol, das aus der Stärke der Kartoffel gewonnen wurde [§ 5 (6c)], in Butadien überzu-

führen:

$$2\,CH_3 \cdot CH_2OH \xrightarrow{\text{Katalysator}} CH_2 = CH{-}CH = CH_2 + 2\,H_2O + H_2.$$

Lebedews Werk fand durch die Verleihung des Leninordens die höchste Anerkennung.

Im Jahre 1931, also sechs Jahre vor dem Beginn der deutschen Erzeugung, nahm das erste große sowjetische Werk die Produktion von synthetischem Kautschuk auf, der als *Sowpren* bezeichnet wurde; im Jahre 1939 wurden bereits 50000 t Sowpren hergestellt. Weitere Forschungsarbeiten führten in der Sowjetunion auch dazu, Ausgangsstoffe für die Bunasynthese (z. B. Butan) aus Erdöl zu gewinnen. Eine weitere beträchtliche Erhöhung der Produktion war die Folge. Die ständige Steigerung der Produktion von synthetischem Kautschuk ist eine große Aufgabe der sowjetischen Wirtschaft.

Abb. 71 S. W. Lebedew

3. Die Verwendung von Kautschuk. Die Hauptmenge des Kautschuks wird durch Vulkanisation in Weich- oder Hartgummi übergeführt. Dabei entspricht *Buna S* am meisten dem natürlichen Kautschuk; das synthetische Produkt ist aber abriebfester als das Naturprodukt (wichtig z. B. für die Herstellung von Autoreifen). Außerdem ist es bis 120° C hitzebeständig. *Buna SS GF* ist weitgehend geruchfrei und wird zur Herstellung von Konservenringen, Flaschenverschlußringen und Schläuchen für die Gärungsindustrie verwendet.

Perbunan ist besonders quellbeständig gegen Öl, Benzin und Fett. Deshalb werden die aus Perbunan hergestellten Gummiwaren im Maschinenbau, ferner für Treibriemen und Autoreifen (Abb. 72) verwendet.

Hartgummi, sowohl aus Naturkautschuk als auch aus Buna, wird in Form von Platten, Rohren und Stangen hergestellt. Aus Hartgummi stellt man Akkumulatorenkästen, Behälter für die chemische Industrie, Apparateteile, Walzenüberzüge und Auskleidungen von Gefäßen der verschiedensten Art her.

Abb. 72 Vulkanisierkessel für Autoreifen

Der *Weichgummi* dient in großem Umfang zur

Herstellung von Autoreifen (die Kraftfahrzeugindustrie verbraucht etwa 80% der gesamten Kautschukproduktion). Aus Weichgummi werden aber auch viele Gebrauchsgegenstände hergestellt (z. B. Badeartikel, Spielwaren, Bodenbelag, Regenmäntel, Schutzkleidung, chirurgische und sanitäre Artikel, Fäden für elastische Gewebe, Schläuche, Stoßdämpfer für Maschinen).

Zusammenfassung:

Naturkautschuk ist ein Polymerisat des ungesättigten Kohlenwasserstoffs Methylbutadien-(1,3) (Isopren (C_5H_8)). Er wird aus dem Milchsaft (Latex) des Kautschukbaumes gewonnen und durch Vulkanisation (Ausbildung von Schwefelbrücken) zu Gummi umgewandelt.
An der Entwicklung technisch brauchbarer Kautschuksynthesen wird seit Jahrzehnten gearbeitet. Die modernen Kunstkautschukarten sind entweder Polymerisate von Butadien (Zahlenbuna) oder Mischpolymerisate aus Butadien und Styrol beziehungsweise Propennitril (Buchstabenbuna, Perbunane).
Die Polymerisation mit Natrium liefert meist stark verzweigte Moleküle, die Emulsionspolymerisation mit Peroxyden als Katalysatoren dagegen unverzweigte Verbindungen.
Butadien kann sowohl aus Äthin als auch Butan oder Äthanol hergestellt werden; Styrol wird aus Benzol und Äthen, Propennitril aus Äthin und Cyanwasserstoff erzeugt.
Gummi wird sehr vielseitig verwendet. Der Hauptverbraucher ist die Kraftfahrzeugindustrie.

§ 16 Plaste

1. Allgemeines. Plaste (*Polyplaste, Kunststoffe*) sind makromolekulare organisch-chemische Verbindungen, die synthetisch hergestellt werden. Sie durchlaufen bei ihrer Verarbeitung mindestens einmal den plastischen Zustand. Die modernen Polyplaste sind nicht etwa Ersatzstoffe für hochwertige Naturprodukte. Sie sind neuartige Werkstoffe, die, wie wir noch erkennen werden, die entsprechenden Naturprodukte in vielen Eigenschaften übertreffen. Die Produktion an Polyplasten, die im Jahre 1951 1 600 000 t betrug, übersteigt gegenwärtig sogar die Erzeugung von Leichtmetallen.

Die Herstellung der Plaste erfolgt durch *Polymerisation* oder *Kondensation* der Ausgangsstoffe.

Der Begriff *Polymerisation* ist uns bereits von der Umwandlung von Äthen zu Polythenen [11 II; § 5] her bekannt; ferner von der Polymerisation von Chloräthen (Vinylchlorid) zu Polyvinylchlorid [11 II; § 5] und von der Herstellung von Buna (Polybutadien) aus Butadien-(1,3) [§ 15]. In jedem Fall enthalten die Ausgangsstoffe Mehrfachbindungen, die bei der Polymerisation aufgerichtet werden. Dadurch entstehen Radikale mit freien Valenzen; diese Radikale werden über bestimmte Zwischenverbindungen zu hochmolekularen Polyplasten verknüpft.

Die Verknüpfungen verlaufen als *Kettenreaktionen*. Dabei werden zunächst einzelne Moleküle der Ausgangsstoffe aktiviert (*Startreaktion*), zum Beispiel:

$$CH_2 = CH_2 \longrightarrow -CH_2-CH_2- .$$

Diese so entstandenen Radikale verbinden sich mit weiteren Molekülen; dabei bilden sich erneut Radikale:

$$-CH_2-CH_2- + CH_2 = CH_2 \longrightarrow -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- .$$

Durch die fortschreitende Anlagerung immer neuer Einzelmoleküle erhält man Makroradikale:

$$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\cdots-CH_2-CH_2-.$$

Dieser Vorgang wird als *Kettenwachstum* bezeichnet.

Den Abschluß der Polymerisation bildet die *Abbruchreaktion*, bei der aus dem Makroradikal ein Makromolekül gebildet wird. Häufig wird dieser Vorgang durch Platzwechsel eines Wasserstoffatoms verursacht:

$$\begin{array}{lll} & \overset{\frown}{\ldots\ldots\ldots\ldots} & \\ -CH_2-CHH-CH_2-CH_2-\cdots-CH_2-CH_2- & & \text{Makroradikal} \\ CH_2=CH-CH_2-CH_2-\cdots-CH_2-CH_3 & & \text{Makromolekül.} \end{array}$$

Werden bei der Vereinigung von einfachen Molekülen zu höhermolekularen Verbindungen außer dem Hauptprodukt auch noch andere Stoffe (z. B. Wasser) gebildet, so nennt man diese Reaktion eine *Kondensation*. Da es sich bei der Bildung von Polyplasten durch Kondensation um die Verknüpfung sehr vieler Moleküle handelt, spricht man hier meistens von *Polykondensationen*.

Diese Umsetzungen sind Gleichgewichtsreaktionen. Sie verlaufen nach dem Massenwirkungsgesetz [10; § 29]. Daraus folgt, daß die Menge beziehungsweise das Molekulargewicht des entstandenen Polyplastes größer wird, wenn man das bei den Umsetzungen entstehende Nebenprodukt (z. B. das Wasser) entfernt. Wirken die Reaktionspartner in wäßriger Lösung aufeinander, so kommen die Polykondensationen, die Wasser als Nebenprodukt liefern, bald zum Stillstand.

Zwischen Polymerisations- und Kondensationsreaktionen bestehen grundlegende Unterschiede. So entstehen zum Beispiel hochmolekulare Polymerisate auch in wäßriger Lösung, dagegen muß bei der Polykondensation das Wasser weitgehend entfernt werden; dieser Umstand ist für die industrielle Herstellung von hochmolekularen Kondensationsprodukten ungünstig, da das Wasser aus den zähen Massen, die als Zwischenprodukte auftreten, nur schwierig zu entfernen ist.

Wir behandeln nun einige Polyplaste. Bei der großen Zahl von Kunststoffen, die von der chemischen Industrie erzeugt werden, müssen wir uns bei der Besprechung nur auf wenige, wichtige Typen beschränken. Wir behandeln als erste Gruppe die *Phenoplaste*.

2. Phenoplaste. *Phenoplaste* sind Kunststoffe, die durch Polykondensation aus Phenolen [§ 11 (3)] beziehungsweise Phenolderivaten und Methanal gewonnen werden.

Die Reaktionen werden entweder in saurer oder in alkalischer Lösung durchgeführt. Dabei entstehen Kunststoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften. Besonders wichtig für die Eigenschaften der Plaste ist das Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe. Ist zum Beispiel mehr Phenol als Methanal (HCHO) im Reaktionsgemisch vorhanden so entstehen Plaste, die auch beim Erhitzen nicht nachhärten, sondern schmelzbar und löslich bleiben. Sie heißen *Novolacke* und bilden farblose bis braune Massen, die sich in Äthanol, Propanon und verschiedenen Estern lösen. Sie werden in der Lackindustrie und als Ausgangsstoffe für andere Plaste verwendet.

Ist Methanal (in Gegenwart alkalischer Katalysatoren) gegenüber Phenol im Überschuß, so erhält man wärmeveränderliche, härtbare Phenoplaste.

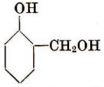
Versuch 94: Zu 2 g Phenol (in einem Reagenzglas) werden 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und 3 cm³ Formalin (30 bis 40%ig) gegeben und kräftig durchgeschüttelt (Vorsicht vor Spritzern!). Das Glas mit diesem Gemisch

stellen wir so lange in ein Becherglas mit siedendem Wasser, bis die Flüssigkeit verdickt. Nun erhitzen wir über einer kleinen Flamme (Sparflamme!) vorsichtig weiter. Nach einiger Zeit hat sich ein festes „Phenolharz" gebildet.

Noch leichter als Phenol reagiert 1,3-Dihydroxybenzol (Resorcin) mit Methanal:

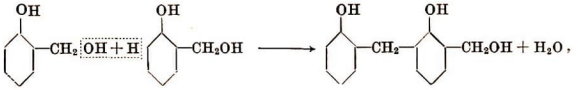
Versuch 95: Wir lösen 2 g Resorcin unter leichtem Erwärmen in 3 cm³ Wasser, setzen dann 3 cm³ Formalin (40%ig) und 2 Tropfen 10%ige Natronlauge hinzu und stellen das Reagenzglas in ein Becherglas mit siedendem Wasser. Es bildet sich eine feste rotbraune Masse, die in einigen Tagen fast schwarz und sehr fest wird.

Bei der alkalischen Kondensation von Phenolen und Methanal unterscheidet man drei Stufen. In der ersten Stufe wird 1 Molekül Methanal an 1 Molekül Phenol angelagert. Dabei entsteht 1-Hydroxybenzylalkohol:

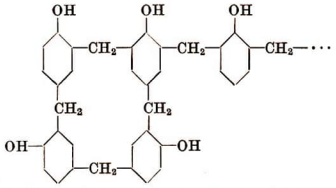


1-Hydroxybenzylalkohol

Im weiteren Verlauf der Reaktionen verbinden sich zunächst zwei Moleküle Hydroxybenzylalkohol miteinander:



wobei ein Molekül Wasser frei wird. Die Zwischenprodukte verbinden sich unter weiterer Wasserabspaltung miteinander. Dabei treten Methylenbrücken $—CH_2—$ nicht nur in o-Stellung zur Hydroxylgruppe, sondern auch in p-Stellung auf:



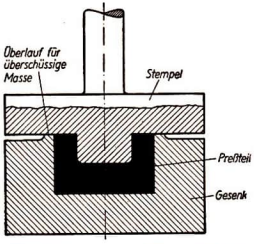


Abb. 73 Pressen von Kunststoffen (schematisch)

Als Endprodukte der ersten Stufe erhält man hochmolekulare Verbindungen, die Resole. Sie sind zähflüssig oder fest, ferner sind sie löslich und schmelzbar.

In der zweiten Stufe der Kondensation nimmt die Zahl der Methylenbrücken $—CH_2—$ zwischen den Phenolmolekülen zu. Es entstehen die Resitole, die bei gewöhnlicher Temperatur fest und spröde sind. Resitole sind nicht löslich; sie

quellen in Propanon und Phenol auf, außerdem sind sie warmbildsam (thermoplastisch).

In der dritten Stufe der Kondensation erhält man schließlich die nicht quellfähigen, unlöslichen und unschmelzbaren Resite.

Plaste, die durch Wärmeeinwirkung so gehärtet werden, daß sie unschmelzbar geworden sind, werden *Duroplaste* genannt. Duroplaste lassen sich nach der Härtung nicht mehr erweichen.

Bei der industriellen Gewinnung von Phenoplasten, die vielfach als *Bakelite* bezeichnet werden, stellt man zunächst Resole her, die oft unter Zusatz von Füllstoffen (z. B. Holzmehl, Asbest, Faserstoffe) geformt und durch Wärme gehärtet werden. Je nach der speziellen Verwendung unterscheidet man *Gießharze*, *Preßharze* und *Preßstoffe*.

Gießharze (*Edelkunstharze*) sind Resole, die ohne Füllmittel in Formen gegossen und dann gehärtet werden. Sie sind chemikalienbeständig, durchsichtig oder elfenbeinfarbig. Man verarbeitet die Gießharze zum Beispiel zu Haushaltartikeln.

Preßharze sind Phenoplaste, die aus Resolen hergestellt werden. Sie sind wie die Gießharze füllstofffrei und können durch gleichzeitige Einwirkung von Druck und Wärme in einem Arbeitsgang geformt und gehärtet werden.

Preßstoffe entstehen aus Mischungen von Resolen mit Füllstoffen (Textilfasern, Holz- und Steinmehl) durch Wärme und Druck (Abb. 73 und 74). Während des Pressens erfolgt die Umwandlung vom Resol zum Resit.

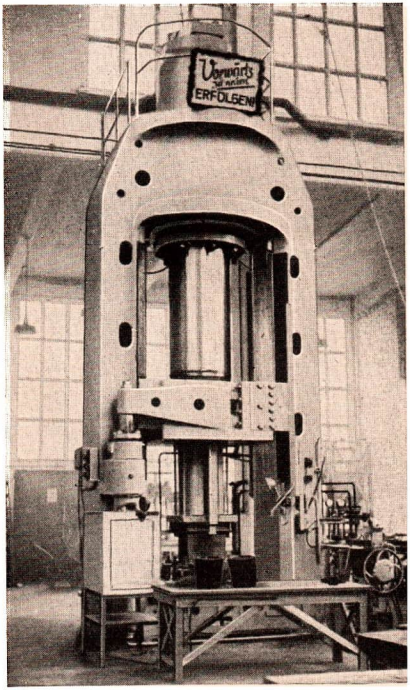


Abb. 74 Hydraulische Kunststoffpresse

Mit der abgebildeten Kunststoffpresse werden Wassereimer und Kinderbadewannen aus Kunststoff gepreßt.

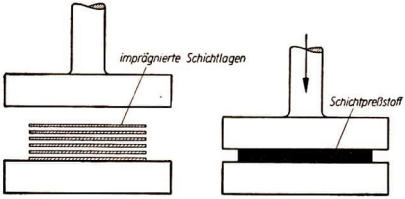


Abb. 75 Pressen von Schichtstoffen (schematisch)
Die imprägnierten Stoffe werden übereinandergelegt und durch Druck und Wärme zu einem Stück verbunden.

Abb. 76
Etagenpresse zur Herstellung von Schichtpreßstoffen

Aus Preßstoffen auf Phenolbasis werden zahlreiche Gebrauchsartikel für Industrie, Handwerk und Haushalt hergestellt, zum Beispiel Rundfunkgehäuse, Telephonhörer, Steckdosen, Stecker.

Besondere Bedeutung haben die *Schichtpreßstoffe*.

Man tränkt Papier, Gewebe oder dünne Holzplatten mit Resolen und trocknet sie. Die imprägnierten Stoffe werden anschließend in mehreren Lagen aufeinandergeschichtet und unter Wärmeeinwirkung gepreßt (Abb. 75 und 76). Das thermoplastische Phenolharz erweicht und durchtränkt die Masse; durch Druck werden sämtliche Schichten zu einem Stück verbunden. Anschließend erfolgt die Härtung.

Schichtpreßstoffe ergeben besonders widerstandsfähige Werkstoffe, zum Beispiel *Hartgewebe* (aus Resolen mit Baumwoll- oder Zellwollgeweben), *Hartpapier* (aus Papierbahnen mit Resolen) und *Hartholz* (aus Buchen- und Pappelholzfurnieren mit Resolen). Aus Hartgeweben und Hartholz werden geräuschlos laufende Zahnräder und Lagerschalen für Wellenlager hergestellt. Solche Lager besitzen eine größere Lebensdauer als die üblichen Weißmetall- und Bronzelager und können mit Wasser geschmiert werden.

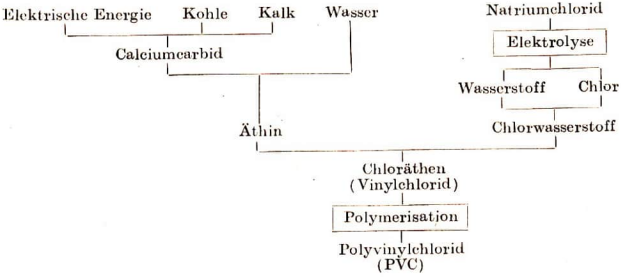
Auch *Kitte* können aus Phenolen und Methanal hergestellt werden; ein solches Erzeugnis ist zum Beispiel der selbsthärtende Asplitt-Kitt.

Eine besondere Gruppe von Phenoplasten sind die *Austauschharze*. Sie enthalten bestimmte Gruppen (z. B. die Sulfonsäuregruppe) und zeigen ein ähnliches Verhalten wie Permutite [11 I; § 10]. Wichtige Austauschharze sind die *Wofatite*[1]), die als Ionenaustauscher vielseitig (z. B. zur Wasserenthärtung [§ 3]) verwendet werden.

3. Plaste aus Polyvinylchlorid (PVC). Im Gegensatz zu den Phenoplasten, die durch Polykondensation hergestellt werden, ist das *PVC* (*Polyvinylchlorid*) ein Plast, der aus Chloräthen (Vinylchlorid) $CH_2{=}CHCl$ [11 II; § 5] durch Polymerisation erzeugt wird.

Die industrielle Erzeugung geht von den Rohstoffen Kohle, Kalk, Wasser und Natriumchlorid aus; sie ist in dem folgenden Schema dargestellt.

Schematische Darstellung der PVC-Erzeugung:



Das Polyvinylchlorid hat die Summenformel $(\text{—}CH_2\text{—}CHCl\text{—})_x$. Bei der katalytischen Emulsionspolymerisation von Chloräthen werden Alkylsulfate (Fettalkoholsulfonate) [§ 2] und Alkylsulfonate (Mersolate) [§ 2] als Emulgatoren verwendet. Der Polymerisationsgrad wird durch die Temperatur und den Katalysator bestimmt.

Das Polymerisat PVC wird in der Wärme weich und bildsam. Es ist durch Temperatur-Druck-Behandlung formbar. Erhitzt man PVC auf 150 bis 200° C, so kann es zu dünnen Folien ausgewalzt werden.

Platten bis zu 20 mm Dicke werden durch Preßschweißung hergestellt. Dabei legt man mehrere Folien übereinander und preßt sie unter gleichzeitiger Erwärmung zu einem Stück zusammen. Die so erzeugten Fabrikate bestehen aus reinem PVC; sie sind hart und werden als „*PVC hart*", „*Ekadur*", „*Vinidur*" oder „*Decelith hart*" bezeichnet.

[1]) Die Bezeichnung ist abgeleitet vom Namen des Herstellungsortes Wolfen (Bez. Halle).

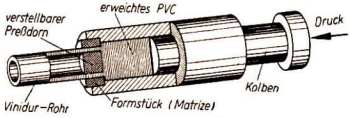


Abb. 77 Pressen von Vinidurrohren (schematisch)

Erweicht man PVC durch Erwärmen auf 160° C, so läßt es sich in Strangpressen (Abb. 77 und 78) zu Stäben und Rohren verformen. Solche Erzeugnisse sind widerstandsfähig gegen viele Chemikalien (Säuren, Laugen u. a.); sie werden zum Beispiel für die Herstellung säurefester Rohrleitungen sowie als Austauschstoff für korrosionsbeständige Edelstähle und Buntmetalle verwendet (Abb. 79 und 80). Infolge seiner elektrischen Eigenschaften wird PVC hart auch in der Elektroindustrie (z. B. für Galvanisierwannen) benutzt. Auch Dachrinnen und Regenfallrohre werden aus PVC hart hergestellt.

Abb. 78 Strangpresse für PVC

Versetzt man PVC mit Weichmachern, so erhält man weichgummiartige Massen, die in Deutschland unter dem Namen *PVC weich*, *Decelith W*, *Ekalit* oder *Weichigelit*[1]) bekannt sind.

Zur Herstellung von PVC weich wird das pulverförmige PVC mit den meist flüssigen Weichmachern in heizbaren Knetmaschinen gemischt und dann auf Kalandern zu Folien ausgewalzt (Abb. 81). Aus PVC weich werden Schuhsohlen, Malerwalzen, Fahrrad-

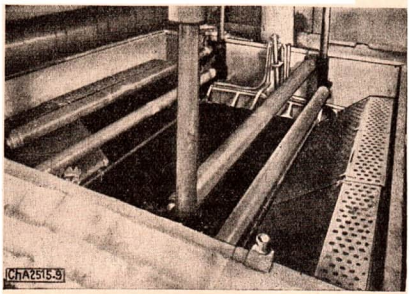


Abb. 79 Schwefelsäurebad, das mit PVC weich und gelochten Ekadurplatten ausgelegt ist

[1]) Mit Igelit bezeichnet man alle Plaste auf der Basis von Polyvinylchlorid, die (evtl. nach Zugabe von Weichmachern) mechanisch verformbar sind. Igelit PCU ist reines Polyvinylchlorid, Igelit MP ist ein Mischpolymerisat aus PVC und Methylpropenat (Acrylsäuremethylester).

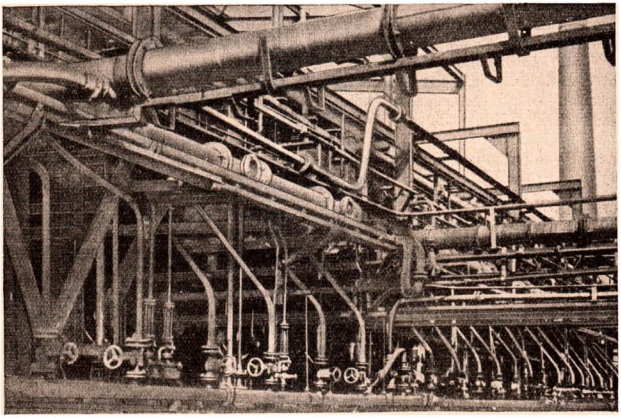


Abb. 80 Rohrleitungen aus Ekadur

griffe, Dichtungsmaterial, Regenmäntel, Schutzbekleidung, Fußbodenbelag, Schürzen, Tischdecken und viele andere Artikel angefertigt.

Preßt man PVC weich auf Textilgewebe auf, so erhält man Stoffe, die erheblich fester als die trägerlosen Folien sind und zur Herstellung von Regen- und Schutzkleidung, ferner als Lederaustauschstoffe (*Kunstleder*) dienen. PVC weich (Weichigelit) ist gegen Chemikalien weniger beständig als PVC hart (Ekadur, Hartigelit).

4. Die Entwicklung der Plastindustrie in der Deutschen Demokratischen Republik. Wir besitzen in unserer Deutschen Demokratischen Republik große Produktionsstätten in allen wichtigen Zweigen der Plastindustrie. So gehört zum Beispiel der VEB Chemische Werke Buna in Schkopau zu den größten Werken Europas, in denen die Rohstoffe für die plast-

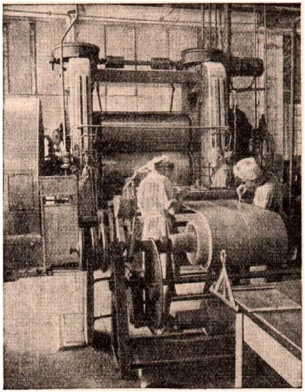


Abb. 81 Kalander zur Herstellung von PVC weich-Folien

verarbeitende Industrie erzeugt werden. Auf der Grundlage der gesteigerten Produktion von Calciumcarbid, die 1955 179% der Erzeugung von 1943 (das ist die Höchstproduktion vor dem Jahre 1945) erreichte, wurde die Herstellung von PVC in den Jahren 1950 bis 1955 nahezu verdoppelt.

Den Wissenschaftlern und Ingenieuren der Plastforschung und -produktion wurden bedeutende Aufgaben gestellt. Grundstoffe für die Plastindustrie waren bisher Phenol und Äthin. Durch Entdeckung und Entwicklung neuer Rohstoffquellen (z. B. durch die Verwendung von Crackgasen aller Art, von Gichtgasen der Hochöfen und Gasen der Kokereien) sowie durch den Aufbau neuer Plasttypen soll die Produktion dieser modernen Werkstoffe beträchtlich gesteigert werden. So ist es zum Beispiel im VEB Leunawerke „Walter Ulbricht" gelungen, ein bisher nicht verwertbares chloriertes Hydroxytoluol (Chlorkresol) als Ausgangsstoff für ein neues Kunstharz zu verwenden, das an Stelle eines anderen, aus Phenol gewonnenen Kunstharzes gebraucht wird. Dadurch wird eine beträchtliche Menge an Phenol für die Perlongewinnung frei.

Außerdem besteht für die Wissenschaftler und Techniker die Aufgabe, die Anwendungsmöglichkeiten für Plaste zu erweitern, damit auch dadurch die Produktion von Gütern des täglichen Bedarfs erhöht werden kann. In der Deutschen Demokratischen Republik wurde zur Erfüllung dieser Aufgaben das *Institut für Chemie und Technologie der Plaste* in Leipzig gegründet.

5. Vollsynthetische Fasern. Neben den halbsynthetischen Fasermaterialien, die aus hochmolekularen Naturstoffen (z. B. aus Cellulose) hergestellt werden und die als Viscose-, Acetat-, Kupferkunstseiden oder Zellwollen bezeichnet werden, haben die vollsynthetischen Textilfasern für die Befriedigung des ständig wachsenden Bedarfs an Textilien in der ganzen Welt große Bedeutung. Zu diesen Fasern gehören *Perlon, Nylon, Wolcrylon* (*Orlon*) und die *PeCe-Faser*. Ähnlich wie bei der Entwicklung des synthetischen Kautschuks ist es den Wissenschaftlern gelungen, durch das eingehende Studium der Naturstoffe Kunstfasern zu entwickeln, die in vielen ihrer Eigenschaften die natürlichen Fasern übertreffen. Wir behandeln die *PeCe-Faser* und die für die Textilindustrie unserer Republik wichtige *Perlonfaser* und *-seide*.

Abb. 82
PeCe-Fasern sind unbrennbar

a) *Die PeCe-Faser* ist die erste vollsynthetische Faser. Ausgangsmaterial für die Herstellung von PeCe-Fasern ist das Polyvinylchlorid, das aber noch durch Einwirkung von Chlor veredelt (nachchloriert) wird. Die Grundmasse, aus der die Faser gewonnen wird, enthält 63% Chlor.

Die PeCe-Faser weist eine Reihe von hervorragenden Eigenschaften auf. Sie ist unbrennbar (Abb. 82), wasserabstoßend (Abb. 83) und ein guter Isolator für Elektrizität und Wärme. Säuren und Laugen (z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Natronlauge) greifen die

PeCe-Faser nicht an. Auch gegen Alkanole, Benzin und Öle ist sie beständig. Die PeCe-Faser ist elastischer und im nassen Zustand fester als Baumwolle. Außerdem ist sie besonders widerstandsfähig gegen Bakterien. Ein Nachteil der Faser ist allerdings ihre Unbeständigkeit gegen thermische Einflüsse. Gewebe aus PeCe-Fasern dürfen deshalb nicht heiß gewaschen und gebügelt werden.

Wegen ihrer teilweise hervorragenden Eigenschaften verwendet man die PeCe-Faser vor allem zur Herstellung von Filtertüchern, Diaphragmen und Schutzanzügen. Auch Fischereigeräte (Netze), Schläuche, Seile und Theaterdekorationen (unbrennbar!) fertigt man aus PeCe-Fasern an.

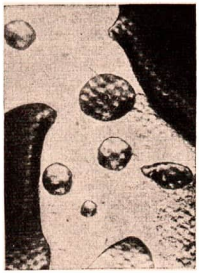
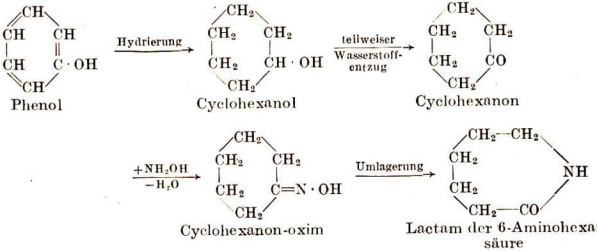


Abb. 83 PeCe-Gewebe ist wasserabstoßend

b) Im Jahre 1938 begannen die deutschen Forschungsarbeiten, die zur Entwicklung der *Perlonfaser* führten. Der Chemiker P. Schlack fand mit dem Lactam der 6-Aminohexansäure (ε-Aminocaprolactam), kurz *Lactam* genannt, das nach Auffassung des amerikanischen Chemikers W. H. Carothers zur Bildung von Hochpolymeren ungeeignet war, den Ausgangsstoff für die Herstellung der vollsynthetischen Perlonfaser.

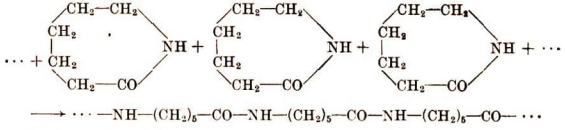
Die Lactamsynthese geht vom Phenol [§ 11 (3)] aus. Heiße Phenoldämpfe werden zusammen mit Wasserstoff über einen Nickelkatalysator geleitet und zu Cyclohexanol ($C_6H_{11} \cdot OH$) hydriert. Das gasförmige Cyclohexanol wird in Gegenwart von Kupfer als Katalysator teilweise dehydriert; durch den Entzug von Wasserstoffatomen entsteht aus dem Cyclohexanol ein Keton, das Cyclohexanon ($C_6H_{10}O$). Es geht mit Hydroxylamin ($NH_2 \cdot OH$) in ein Oxim[1]) über, das in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure zum Lactam[2]) der 6-Aminohexansäure (ε-Caprolactam) umgelagert wird. Dieses Produkt wird sorgfältig gereinigt und nach dem Erstarren zerkleinert. Wir stellen die Reaktionen der Lactamsynthese in einem Schema zusammen:



[1]) Die Reaktionsprodukte aus Alkanalen und Hydroxylamin nennt man Aldoxime, die aus Ketonen und Hydroxylamin Ketoxime. Aldoxime und Ketoxime

Der wirtschaftliche Nachteil dieser Lactamsynthese liegt darin, daß als Ausgangsstoff Phenol verwendet wird. Phenol ist aber ein sehr wichtiger Rohstoff auch für andere Verfahren. Die Wissenschaftler sind deshalb bemüht, Lactam auch aus anderen Ausgangsstoffen herzustellen. So ist es durch Anwendung der Forschungsergebnisse des deutschen Chemikers Reppe gelungen, Lactam synthetisch aus Äthin herzustellen (Verfahren von Winkler und Littmann).

Das Lactam wird geschmolzen und in Autoklaven, die mit Edelstahl ausgekleidet sind, unter einem Druck von 10 bis 20 at zu Verbindungen polymerisiert, die als *Polyamide* bezeichnet werden:



$$\longrightarrow \cdots -NH-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-CO- \cdots$$

oder $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_x$.

Dieses Polymerisat wird zu einem Band ausgezogen, das dann geschnitzelt wird. Die Schnitzel enthalten immer noch 8 bis 10% monomere oder niedrigpolymere Anteile, die mit kochendem Wasser herausgelöst werden (Abb. 84).

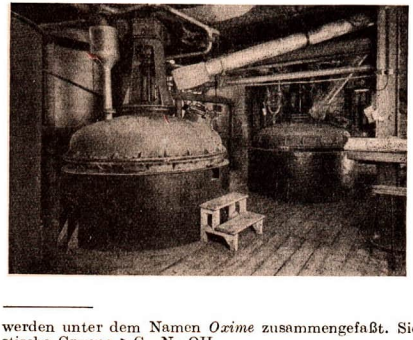
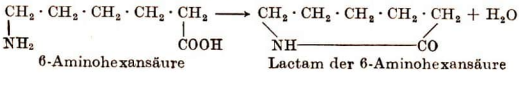


Abb. 84
Schnitzelextraktoren
In diesen Kesseln werden aus den Polyamidschnitzeln die niedrigmolekularen Anteile mit siedendem Wasser herausgelöst.

---

werden unter dem Namen *Oxime* zusammengefaßt. Sie enthalten die charakteristische Gruppe $>C=N \cdot OH$.

[2]) Bestimmte Aminosäuren bilden unter Wasserabspaltung innere Anhydride, die als *Lactame* bezeichnet werden; so entsteht zum Beispiel aus der 6-Aminohexansäure (ε-Aminocapronsäure) das ε-Caprolactam:



6-Aminohexansäure Lactam der 6-Aminohexansäure

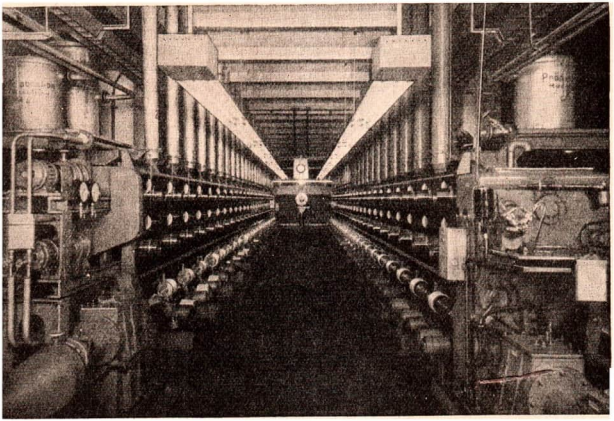


Abb. 85 Ringspinnmaschinen für Perlon (Aufspulseite)

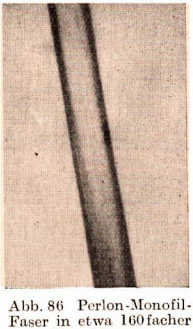


Abb. 86 Perlon-Monofil-Faser in etwa 160facher Vergrößerung

Die gereinigten Polyamidschnitzel werden geschmolzen[1]) und dann bei etwa 280° C durch Düsen gepreßt, wodurch *Perlonfäden* mit einem Durchmesser von 0,1 bis 0,3 mm entstehen (Abb. 85 und 86), die nach dem Erstarren bei Zimmertemperatur auf das Drei- bis Fünffache der ursprünglichen Länge *gestreckt* werden (Abb. 87). Dadurch werden die Fäden dünner und erhalten ihre große Festigkeit und Elastizität.

Die *Perlonseide* weist hervorragende Eigenschaften auf. Die gestreckte Faser hat trocken eine Zerreißfestigkeit von etwa 6900 kg/cm². Von größter Bedeutung für die Verwendung von Textilien ist die Scheuerfestigkeit; in dieser Beziehung überragt Perlon alle zur Zeit bekannten Textilfasern.

Die Perlonfaser ist insbesondere beständig gegen verdünnte Alkalien und Säuren. Sie ist motten- und bakterienfest, sie läßt sich färben, kräuseln und auch in Mischung mit anderen Textilfasern verspinnen, die dadurch eine größere Festigkeit erhalten. Die Perlonfaser kann bis auf etwa 180° C erhitzt werden, ohne ihre Eigenschaften zu ändern.

Nachteilig ist die geringe Aufnahmefähigkeit für Wasser, die nur wenige Prozent beträgt. Wäsche, die nur aus Perlon gefertigt ist, saugt den von der

[1]) Der Schmelzpunkt von Perlon liegt bei 270° C.

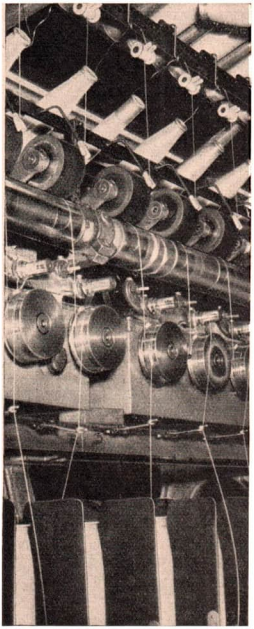


Abb. 87 Verstrecken von Perlonfäden
Der Perlonfaden wird über einen Streckstift (Mitte) geleitet und vier- bis fünfmal schneller abgezogen als zugeführt. Er wird dadurch gestreckt.

Haut abgesonderten Schweiß nicht wie andere Textilien auf; der Körperschweiß muß unmittelbar von der Haut verdunsten.

Perlon wird in der Textilindustrie vor allem zur Herstellung von Strümpfen verwendet, weil sich hier die hervorragende Scheuerfestigkeit und eine gewisse Elastizität der Faser sehr günstig auswirken. Aber auch Möbelbezugsstoffe, Gewebe für Regenmäntel, ferner Schnürsenkel, Stoffe für die Schuherzeugung, Überzüge für Schirme, Leibwäsche und anderes werden aus Perlon hergestellt. Bedeutende Mengen dieser Faser dienen zur Erzeugung von Mischgespinsten verschiedener Art. Kabel, Fischereinetze und Borsten aus Perlon sind beständig gegen Fäulnis und Verrottung. Sie sind daher den Erzeugnissen aus natürlichen Materialien überlegen.

6. Die Produktion von vollsynthetischen Fasern in der Deutschen Demokratischen Republik. Vollsynthetische Fasern werden in der Deutschen Demokratischen Republik in drei großen volkseigenen Betrieben hergestellt, dem VEB Thüringisches Kunstfaserwerk „Wilhelm Pieck" in Schwarza, dem VEB Kunstseidenwerk „Friedrich Engels" in Premnitz und in dem VEB Filmfabrik Agfa Wolfen. Die Produktion dieser Werke wird ständig gesteigert; damit wird der Bedarf unserer Bevölkerung an hochwertigen Textilien

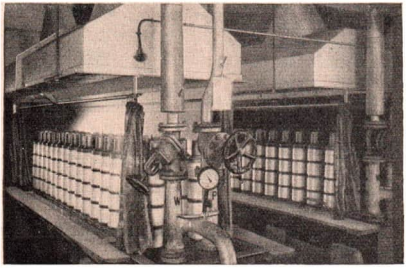


Abb. 88
Waschen der Perlonseide
Die letzten Lactambestandteile werden aus der Perlonseide mit Wasser herausgewaschen.

in steigendem Maße befriedigt. Außerdem können dadurch mehr Erzeugnisse aus Perlon, die wertvolle Exportgüter sind, ausgeführt werden.

Von unserer Regierung werden die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten für Kunstfasern besonders gefördert. Erfolgreiche Arbeit auf dem Gebiet der Faserforschung leistet ein Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin-Teltow. Der stellvertretende Leiter dieses Instituts, Dr. H. Klare, wurde 1952 als damaliger Werkleiter des VEB Thüringisches Kunstfaserwerk „Wilhelm Pieck" in Schwarza für seine hervorragenden Leistungen auf dem Gebiete der Perlonfaserproduktion mit dem Deutschen Nationalpreis ausgezeichnet.

Zusammenfassung:

Polyplaste werden entweder durch Polymerisations- oder Polykondensationsreaktionen hergestellt.
Bei der Polymerisation werden ungesättigte, einfach gebaute Verbindungen zu hochmolekularen Stoffen vereinigt, ohne daß hierbei Nebenprodukte entstehen (Bildung von Buna, PVC und anderen).
Bei der Kondensation entstehen neben den Polyplasten Nebenprodukte (z. B. Wasser bei der Herstellung von Phenoplasten).
Phenoplaste werden aus Phenolen und Methanal hergestellt. Man erhält je nach den Reaktionsbedingungen entweder die nichthärtbaren Thermoplaste (z. B. Novolacke) oder Resole, die durch Wärmeeinwirkung hart und unschmelzbar werden (Resite). Phenoplaste werden als Gießharze, Preßharze, Preßstoffe, Schichtpreßstoffe, Kitte und Austauschharze verwendet.
PVC (Igelit) ist Polychloräthen (Polyvinylchlorid). Das monomere Chloräthen entsteht aus Äthin und Chlorwasserstoff. PVC ist in der Wärme weich und bildsam, in der Kälte jedoch hart. PVC-Massen ohne Beimischung werden als PVC hart, Decelith hart, Hartigelit oder Ekadur bezeichnet; sie sind chemisch sehr widerstandsfähig und dienen unter anderem zur Herstellung von säurefesten Rohrleitungen. Wird PCV mit Weichmachern vermengt, so erhält man Weichigelit, das viele Anwendungsmöglichkeiten besitzt. PVC ist das Ausgangsmaterial für die Herstellung der PeCe-Faser.
Perlon ist ein Polyamid, das aus Phenol (Äthin, Benzol u. a.) über Zwischenstufen hergestellt wird. Das fertige, gereinigte Polyplast wird geschmolzen und durch Düsen gedrückt, die erstarrten Fäden werden durch anschließende Streckung fester und dünner. Perlon ist hervorragend scheuer- und reißfest und dient in erster Linie zur Erzeugung hochwertiger Textilwaren.

VI. KAPITEL

Atombau und Periodensystem

§ 17 Einführung

In den folgenden Kapiteln wenden wir die im Physikunterricht erworbenen Kenntnisse über den inneren Aufbau der Atome auf einige grundlegende Fragen der Chemie an. Wir werden in diesem Zusammenhang die Gründe für die gesetzmäßige Anordnung der Elemente im Periodensystem [10; § 39] erfahren. Dabei werden wir das chemisch unterschiedliche Verhalten der metallischen und der nichtmetallischen Elemente verstehen lernen und erkennen, warum die Metalle positive, die Nichtmetalle dagegen negative Ionen bilden.

Wir behandeln ferner verschiedene Möglichkeiten der chemischen Bindung zwischen den Atomen und dadurch den molekularen Aufbau einer Reihe wichtiger Verbindungen. Dabei werden einige grundlegende Fragen über das chemische Verhalten und die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen beantwortet, zum Beispiel, weshalb bestimmte Verbindungen in wäßriger Lösung und in geschmolzenem Zustand den Strom leiten und weshalb andere Stoffe Nichtleiter sind. Durch diese Betrachtungen erhalten wir für zahlreiche Vorgänge und Erscheinungen, die wir im Chemieunterricht besprochen haben, ein tieferes Verständnis.

§ 18 Atomphysikalische Grundlagen

1. Experimentelle Ergebnisse. Unsere Kenntnisse vom Aufbau der Atome haben sich vor allem aus der physikalischen Forschung in den ersten drei Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts entwickelt. Wir fassen zunächst die wichtigsten dieser Ergebnisse zusammen, die uns hauptsächlich aus dem Physikunterricht bekannt sind.

Die Atome der chemischen Elemente sind Massenteilchen, deren Durchmesser, wie aus den Ergebnissen der kinetischen Gastheorie [9; § 5(7)] und aus der Dichte kristallisierter Stoffe gefolgert werden kann, in der Größenordnung von 10^{-8} cm liegen.

Die ersten Einblicke in die innere Struktur der Atome erhielt man aus den Beobachtungen von Lenard über den Durchgang von Kathodenstrahlen (negative Elektronen) durch dünne Aluminiumschichten. Ein neuer Abschnitt in der Atomforschung wurde am Ende des 19. Jahrhunderts mit der Entdeckung der Radioaktivität durch Becquerel und durch die Arbeiten von Pierre und Marie Curie eingeleitet. Weitere wichtige Erkenntnisse ergaben sich aus den Messungen

von Rutherford, Geiger und Marsden (1909 bis 1913), die α-Strahlen (schnelle, doppelt positiv geladene Heliumionen) durch dünne Metallfolien schickten.

Aus diesen Untersuchungen erkannte man, daß die Masse eines Atoms nicht gleichmäßig über das durch seinen Durchmesser bestimmte Volumen verteilt ist. Nahezu die Gesamtmasse eines Atoms ist auf einen räumlichen Bereich konzentriert, dessen Durchmesser die Größenordnung von 10^{-13} bis 10^{-12} cm, das heißt den zehn- bis hunderttausendsten Teil des Atomdurchmessers, besitzt. Aus der Ablenkung der positiv geladenen α-Teilchen ergab sich ferner, daß die im Innern des Atoms zusammengeballte Masse, die als *Atomkern* bezeichnet wird, positiv elektrisch geladen ist. Die Kernladung ist stets ein Vielfaches der elektrischen Elementarladung ($1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Amperesekunden), und zwar erkannte man — wiederum aus den gemessenen Ablenkungen bei den α-Strahl-Versuchen —, daß die Zahl der positiven Elementarladungen des Kerns gleich der Ordnungszahl ist, die den Platz des betreffenden Elements im Periodensystem bestimmt.

Da ein Atom als Ganzes elektrisch neutral ist, muß die positive Kernladung durch eine gleich große negative Ladung neutralisiert sein. Das wird durch eine entsprechende Zahl von negativ geladenen Elementarteilchen, den *Elektronen*, bewirkt. Ein Elektron hat einen Durchmesser von 10^{-13} cm; seine Masse ist jedoch gegenüber der Kernmasse außerordentlich klein, sie beträgt nur rund den 1850. Teil der Masse des leichtesten Atoms, des Wasserstoffatoms. Durch Erhitzen oder durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht (ultraviolettes Licht, Röntgenstrahlen) können Elektronen aus dem Atomverband herausgelöst werden. Auch bei chemischen Umsetzungen werden oft ein oder mehrere Elektronen aus dem Atom abgetrennt; der zurückbleibende Atomrest ist ein positiv geladenes Ion.

2. Das Atommodell nach Rutherford-Bohr. Von den experimentellen Ergebnissen her gelangte der englische Physiker Ernest Rutherford zu einer verhältnismäßig einfachen Modellvorstellung von dem Aufbau der Atome. Dieses Modell wurde später von dem Dänen Niels Bohr weiterentwickelt und vervollkommnet.

Aus der Tatsache, daß Elektronen und α-Teilchen Schichten von mehreren hundert Atomen größtenteils unbehindert durchdringen, folgerte Rutherford, daß zwischen dem Kern und den Elektronen eines Atoms große massenfreie Zwischenräume vorhanden sind. Die Elektronen müssen sich also in einem relativ großen Abstand vom Kern und voneinander befinden.

Diese Abstände können aber nur aufrechterhalten bleiben, wenn Kräfte vorhanden sind, die der elektrostatischen Anziehungskraft zwischen Kern und Elektronen ständig entgegenwirken. Rutherford nahm deswegen an, daß die leichten Elektronen den schweren Atomkern mit großen Geschwindigkeiten umlaufen und daß die dadurch bewirkten Fliehkräfte den elektrischen Anziehungskräften das Gleichgewicht halten. Das aus dem Kern und dem sich um den Kern bewegenden Elektronenschwarm, der *Elektronenhülle*, bestehende Atom verglich Rutherford mit einem Planetensystem. So anschaulich dieser Vergleich auch ist, so darf dabei nicht außer acht gelassen werden, daß zwischen beiden vor allem wegen der Ladung von Kern und Elektronen grundlegende energetische Unterschiede bestehen.

Die Elektronenhüllen zweier Atome können sich gegenseitig nicht durchdringen, weil ihre negativen Ladungen sich abstoßen. Der Durchmesser der Elektronenhülle bestimmt daher den nach außen hin wirksamen Atomdurchmesser (10^{-8} cm).

Zu einer anschaulichen Vorstellung von den Größenverhältnissen der Atombestandteile und ihrer Abstände im Atom gelangen wir durch folgende Überlegung: Die Größenordnung des Atomdurchmessers beträgt 10^{-8} cm. Für das Verhältnis dieser beiden Größen gilt dann

$$\text{Atomdurchmesser} : \text{Kerndurchmesser} = 10^{-8} : 10^{-12} = 10^{4} : 1.$$

Bei dem einfachsten Atom, dem Wasserstoffatom, besteht die Elektronenhülle aus nur einem Elektron, das eine Kreisbahn um den Kern beschreibt. Das Elektron, dessen Durchmesser etwa in der Größenordnung des Kerndurchmessers liegt, hat demnach vom Atomkern einen Abstand, der etwa das Fünftausendfache des Kerndurchmessers beträgt. Wollte man diese Größenverhältnisse bildlich darstellen, so müßte man sich das Wasserstoffatom zum Beispiel so stark vergrößert denken, daß der Durchmesser des Atomkerns 1 cm wird; dann würde aber der Atomdurchmesser, das heißt der Durchmesser der Elektronenbahn, auf 10000 cm = 100 m anwachsen. Würde man andererseits den Vergrößerungsmaßstab so wählen, daß das Wasserstoffatom durch einen Kreis von 10 cm Durchmesser dargestellt wird, dann müßte der Atomkern mit dem Durchmesser $\frac{1}{1000}$ cm gezeichnet werden. In beiden Fällen ist daher eine maßstabgerechte Abbildung auf einer Buchseite nicht möglich.

Jedes der um den Atomkern kreisenden Elektronen der Hülle besitzt einen bestimmten Energiegehalt, der durch seinen Abstand vom Kern bestimmt ist. Nach der Bohrschen Theorie sind für die Elektronen der Hülle nur bestimmte, physikalisch gekennzeichnete und mathematisch berechenbare Bahnen möglich. Wird einem Atom von außen Energie zugeführt, zum Beispiel in Form von Wärme oder Strahlung, so wird der Energiegehalt eines oder mehrerer Elektronen durch die Aufnahme bestimmter Energiebeträge (*Energiequanten*) sprunghaft vergrößert. Diese Elektronen bewegen sich dann auf Bahnen mit größerem Kernabstand; sie haben durch die Energieaufnahme ein höheres Energieniveau erhalten. Meist geben diese Elektronen die aufgenommene Energie nach sehr kurzer Zeit, und zwar ebenfalls sprunghaft, wieder ab, indem sie elektromagnetische Wellen (Lichtwellen) bestimmter Frequenzen ausstrahlen, die als Spektrallinien beobachtet werden können. Dabei „springen" die Elektronen nach dem Bohrschen Modell auf eine der für das betreffende Elektron möglichen kernnäheren Bahnen zurück.

Das Studium der optischen Spektren und der Röntgenspektren zeigt nun, daß im allgemeinen die Zahl der verschiedenen Energiestufen der Elektronen kleiner ist als die Anzahl der Elektronen in der Hülle. Es müssen sich also immer mehrere Elektronen der Hülle auf nahezu dem gleichen Energieniveau befinden. Durch die quantitative Auswertung der spektroskopischen Messungen erhält man Aufschluß über die Anordnung der Elektronen um den Atomkern bei den verschiedenen chemischen Elementen.

Die Wissenschaftler haben in den letzten Jahrzehnten eine große Zahl von Einzelerkenntnissen über die Struktur und über die Bewegungsgesetze der kleinsten Bausteine der Materie gewonnen. Das von Rutherford entworfene und später von Niels Bohr dem Fortschritt der wissenschaftlichen Forschung entsprechend vervollkommnete Atommodell veranschaulicht die durch Experimente und theoretische Überlegungen erkannten Gesetzmäßigkeiten. In

diesem Sinne spiegelt es die Wirklichkeit annähernd richtig wider. An Hand des Bohrschen Modells können viele Erscheinungen erklärt werden, die die Atomstruktur betreffen. Es ist jedoch sicher, daß unsere Vorstellungen vom Atombau noch Korrekturen erfahren werden, daß wir immer tiefer in das Wesen der kleinsten Bestandteile der Materie eindringen und ihre Eigenschaften noch besser erkennen werden.

§ 19 Der Aufbau der Elektronenhüllen der Elemente

1. Aufgabe. Die Gesamtheit der chemischen Elemente ist gesetzmäßig in dem von Mendelejew aufgestellten Periodensystem angeordnet [10; § 39]. Bereits auf Grund der bisherigen Überlegungen können wir vermuten, daß zwischen den physikalischen Gesetzmäßigkeiten des Atombaus und den chemischen Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems enge Beziehungen bestehen.

Die Ordnungszahl, welche die Stellung eines Elements im Periodensystem angibt, ist gleich der Anzahl der positiven Ladungen des Atomkerns. Beim Übergang von einem Element zu dem ihm im Periodensystem folgenden wächst die Kernladungszahl jedesmal um Eins. Diese Zunahme der Kernladung um jeweils eine Einheit ist offenbar eine nichtperiodische Eigenschaft der Elemente. Die Periodizität der chemischen und vieler physikalischen Elementeigenschaften hängt also nicht unmittelbar mit dem Atomkern zusammen; sie muß in der Beschaffenheit der Elektronenhülle begründet sein.

Wir betrachten nun die chemischen Elemente in der Reihe der Ordnungszahlen und behandeln die Anordnung der Elektronen um den Atomkern auf der Grundlage des Rutherford-Bohrschen Atommodells und im Zusammenhang mit dem Periodensystem.

2. Wasserstoff und Helium (erste Periode). Die in ihrem Aufbau einfachsten Atome hat das Element Wasserstoff. Um den Atomkern, der in diesem Fall aus einem positiv geladenen Elementarteilchen (Proton) besteht, bewegt sich ein Elektron[1]).

Die Atome des Elements mit der Ordnungszahl $Z = 2$, des Edelgases Helium, bestehen aus einem zweifach positiv geladenen Kern, der von zwei Elektronen umlaufen wird. Die von den radioaktiven Elementen ausgesandten α-Teilchen sind doppelt positiv geladene Heliumionen oder Kerne des Heliumatoms.

3. Die Elemente der zweiten Periode. Die zweite Periode der Elemente beginnt mit dem Element der Ordnungszahl $Z = 3$, mit dem Alkalimetall Lithium. Bei ihm kommt entsprechend der um eine Einheit größeren Kernladung ein weiteres Elektron hinzu.

Aus dem chemischen Verhalten des Lithiums ist zu schließen, daß sich die Anziehungskraft des Atomkerns nicht in gleichem Maße auf jedes der drei

[1]) Alle anderen Atomkerne enthalten außer positiv geladenen Masseteilchen, den Protonen, noch elektrisch neutrale Teilchen, die Neutronen, deren Masse etwa ebenso groß ist wie die der Protonen. Da die Neutronen ladungslos sind, beeinflussen sie weder die Kernladungszahl noch die Anzahl der Elektronen in der Atomhülle und können daher bei unseren weiteren Betrachtungen außer acht gelassen werden.

Elektronen auswirkt. Das Lithiumatom geht unter Abgabe eines Elektrons in einfach positiv geladene Lithiumionen über. Eines der drei Elektronen wird also offenbar weniger stark vom Atomkern angezogen als die beiden anderen. Wir müssen daher annehmen, daß zwei der Elektronen wie das Elektronenpaar des Heliums angeordnet sind, während das dritte Elektron außerhalb dieses Elektronenpaares eine Bahn von größerem Durchmesser beschreibt. Da die zwischen zwei elektrischen Ladungen bestehende Anziehungskraft mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt (Coulombsches Gesetz), wird das äußere Elektron nur locker vom Kern festgehalten, so daß es bereits durch einen verhältnismäßig geringen Energieaufwand aus dem Atom abgetrennt werden kann. Auf diese leichte Ablösbarkeit des äußeren Elektrons ist zurückzuführen, daß das Lithiumatom ein einfach positiv geladenes oder einwertiges Ion bildet. Das äußere Elektron wird deshalb auch als *Valenzelektron* bezeichnet. Die beiden inneren, näher am Kern befindlichen Elektronen des Lithiumatoms, die gleich stark vom Kern festgehalten werden, bilden zusammen eine *Elektronengruppe* (*Elektronenschale*); sie wird *Heliumschale* oder *K-Schale* genannt.

Auf das Lithium folgt das zweiwertige Erdalkalimetall Beryllium (Ordnungszahl Z = 4). Seine Atome haben einen vierfach positiv geladenen Kern; ihre Elektronenhülle besteht dementsprechend aus vier Elektronen. Da die Berylliumatome unter Abgabe von zwei Elektronen in doppelt positiv geladene Berylliumionen übergehen, sind die vier Elektronen der Hülle offenbar in zwei Gruppen unterteilt. Zwei Elektronen befinden sich wie beim Lithium näher am Kern und werden infolgedessen stark angezogen. Diese beiden Elektronen bilden die *innere Elektronenschale* des Berylliumatoms (Heliumschale oder K-Schale). Die restlichen zwei Elektronen, die Valenzelektronen, sind weiter vom Kern entfernt und bilden die *Außenschale*; sie werden vom Kern mit weitaus geringerer Kraft festgehalten als die Elektronen der Innenschale. Wird dem Berylliumatom ein entsprechender Energiebetrag zugeführt, so werden die beiden Valenzelektronen aus dem Atomverband abgetrennt; dabei entsteht aus dem Berylliumatom das zweifach positiv geladene Berylliumion (Be^{++}).

Bei den folgenden sechs Elementen der zweiten Periode, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Neon (Z = 5 bis Z = 10), wird nach dem gleichen Bauprinzip wie beim Lithium und Beryllium jedesmal, entsprechend der Zunahme der Kernladung um eine Einheit, ein weiteres Valenzelektron in die Außenschale eingebaut, während die innere K-Schale nicht weiter besetzt wird. Bei dem Edelgas Neon (Z = 10) ist die Zahl der Elektronen auf der Außenschale auf acht angewachsen.

4. Die dritte Periode. Auf das Edelgas Neon folgt das einwertige Alkalimetall Natrium, mit dem die dritte kurze Periode des Systems beginnt. Entsprechend der Ordnungszahl Z = 11 ist der Natriumkern, der elf positive Elementarladungen trägt, von insgesamt elf Elektronen umgeben. Aus der Tatsache, daß das reaktionsfähige Alkalimetall Natrium bei chemischen Umsetzungen nur einfach positiv geladene Ionen bildet, ist zu schließen, daß ein Elektron der Hülle als Valenzelektron leicht abtrennbar ist. Zehn Elektronen der Hülle sind also in der gleichen Weise wie beim Neon auf zwei inneren Schalen mit zwei beziehungsweise acht Elektronen angeordnet; mit dem elften Elektron als Valenzelektron wird der Aufbau einer neuen Außenschale eingeleitet. Dieses Elektron wird infolge

seiner großen Entfernung vom Kern nur locker im Atomverband festgehalten. Die zweite, mit acht Elektronen besetzte Innenschale, deren Aufbau mit dem Lithium begann und beim Edelgas Neon beendet war, wird *Neonschale* oder *L-Schale* genannt.

Bei dem im Periodensystem auf das Natrium folgenden Erdalkalimetall Magnesium (Z = 12) sind insgesamt zwölf Elektronen in der Hülle enthalten. Von diesen sind wieder zehn auf der K- und L-Schale fest an den Kern gebunden; die übrigen zwei Elektronen setzen als Valenzelektronen den Ausbau der Außenschale fort und unterliegen dadurch nur wenig der Anziehungskraft des Atomkerns. Diese Anordnung macht die chemische Reaktionsfähigkeit des Magnesiums und die Bildung zweifach positiv geladener Magnesiumionen verständlich.

Bei den folgenden Elementen der dritten Periode, Aluminium, Silicium, Phosphor, Schwefel, Chlor und Argon (Z = 12 bis 18), wird entsprechend der Zunahme der Kernladung um je eine Einheit die vom Natrium begonnene dritte Elektronenschale mit je einem weiteren Elektron besetzt. Die Außenschale des Edelgases Argon enthält demnach wie die des Neons acht Elektronen. Diese dritte Elektronenschale heißt *Argonschale* oder *M-Schale* (Abb. 89).

5. Die vierte und fünfte Periode. Das Aufbauprinzip, nach dem die Elektronenhüllen der Elemente der zweiten und dritten Periode entwickelt wurden, bleibt auch bei den auf das Edelgas Argon folgenden Elementen Kalium und Calcium gültig. Das Alkalimetall Kalium (Z = 19), das am Anfang der vierten Elementenperiode steht, beginnt, analog dem Natrium, mit einem Valenzelektron eine weitere, die vierte Elektronenschale (*N-Schale*) aufzubauen, die bei dem Erdalkalimetall Calcium (Z = 20), analog dem Magnesium, mit zwei Elektronen besetzt ist.

Die vierte Periode ist mit achtzehn Elementen die erste der langen Perioden des Systems. Auf die beiden Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe, Kalium und Calcium, folgen zunächst zehn Nebengruppenelemente mit den Ordnungszahlen 21 (Scandium) bis 30 (Zink) [10; Tabelle 30 und 31]. Die restlichen sechs Elemente der vierten Periode (Z = 31 bis 36) stehen dann weiter in den Hauptgruppen III (Gallium) bis VIII (Krypton).

Aus spektroskopischen Messungen ergibt sich nun, daß bei jedem der zehn Nebengruppenelemente (Z = 21 bis 30) das neu hinzukommende Elektron nicht in die äußerste, vierte Schale, sondern in die nächstinnere, die dritte Schale, eingebaut wird. Die M-Schale dieser Nebengruppenelemente wird dadurch von acht auf achtzehn Elektronen aufgefüllt und erreicht damit ihren endgültigen Abschluß. Erst mit dem dritten Element der dritten Hauptgruppe, dem Gallium (Z = 31), wird der Ausbau der vierten Schale fortgesetzt. Bei dem Edelgas Krypton (Z = 36) ist die vierte oder N-Schale dann wieder, wie bei den beiden vorhergehenden Edelgasen, mit acht Elektronen besetzt und dadurch zu einem vorläufigen Abschluß gebracht; sie wird entsprechend den anderen Elektronenschalen auch als *Kryptonschale* bezeichnet.

Die Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Schalen ist für jedes Element aus der Tabelle 1 (S. 147) zu entnehmen.

Das gleiche Aufbauprinzip wie in der vierten Periode finden wir auch in der fünften, die ebenfalls achtzehn Elemente, nämlich acht Hauptgruppen- und zehn

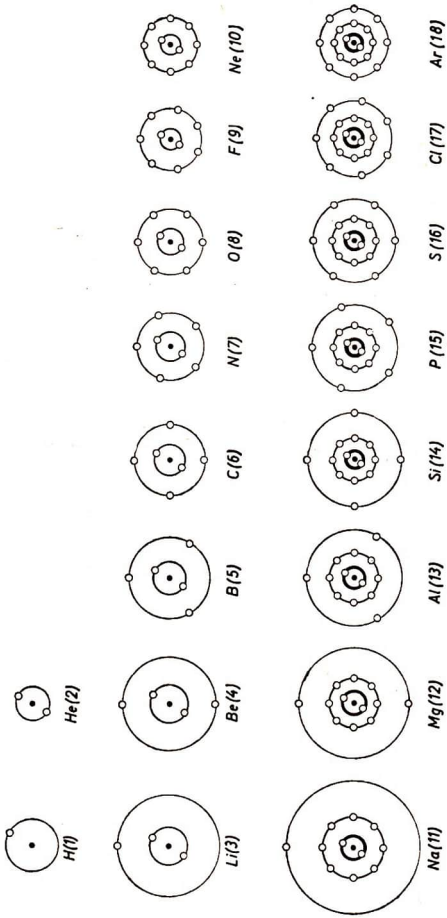


Abb. 89 Elektronenschalen der Elemente 1 (Wasserstoff) bis 18 (Argon) in schematischer Darstellung

Mit steigender Kernladungszahl (Ordnungszahl) wächst die Anziehungskraft des Atomkerns auf die Elektronen der Hülle. Die Folge davon ist, daß in jeder Periode die Durchmesser der Elektronenschalen und damit die Durchmesser der Atome von links nach rechts hin abnehmen. (Die Größenverhältnisse der Durchmesser von Kern, Elektronen und Elektronenschalen sind nicht maßstabgerecht gezeichnet.) Die unterschiedliche Strichdicke der Kreise, welche die einzelnen Schalen bildlich darstellen, deuten die verschieden starke Anziehungskraft des Atomkerns auf die Elektronen der betreffenden Schalen an.

Nebengruppenelemente, enthält. Mit den auf das Edelgas Krypton folgenden Elementen, dem Alkalimetall Rubidium (Z = 37) und dem Erdalkalimetall Strontium (Z = 38), beginnt zunächst der Aufbau einer weiteren, der fünften Elektronenschale (*O-Schale*). Bei den nächsten zehn Elementen, Yttrium (Z = 39) bis Cadmium (Z = 48), die den Nebengruppen des Systems angehören, wird wieder die nächstinnere Schale, die vierte Schale, auf achtzehn Elektronen aufgefüllt. Dann erst wird die fünfte Schale mit den sechs Hauptgruppenelementen Indium (Z = 49) bis Xenon (Z = 54) zu der bei Edelgasen üblichen Besetzung mit acht Elektronen ergänzt. Die O-Schale oder *Xenonschale* ist damit vorläufig abgeschlossen.

Die sechste und siebente Periode. Die sechste Periode enthält zweiunddreißig Elemente; in ihr kommen außer acht Hauptgruppen- und zehn Nebengruppenelementen, wie sie in der vierten und fünften Periode auftreten, noch vierzehn Elemente (Z = 58 bis 71) vor, die im Periodensystem zusammen mit dem Lanthan in einem Feld der dritten Gruppe untergebracht sind. Es handelt sich bei ihnen um chemisch sehr ähnliche Elemente, die als *Lanthaniden*, vielfach auch als *Seltene Erden* bezeichnet werden. Dem besonderen Charakter dieser langen Periode entsprechend weist auch der Aufbau der Elektronenhüllen ihrer Elemente besondere Merkmale auf.

Zunächst leiten das Alkalimetall Caesium (Z = 55) und das Erdalkalimetall Barium (Z = 56) mit ihren Valenzelektronen den Bau einer neuen Außenschale, der sechsten oder *P-Schale*, ein. Bei dem folgenden Nebengruppenelement, dem Lanthan (Z = 57), beginnt der Weiterbau der nächstinneren, der O-Schale. Jedoch bereits bei dem Element mit der Ordnungszahl Z = 58, dem Cer, wird der Ausbau der O-Schale zunächst unterbrochen. Das achtundfünfzigste Elektron wird beim Cer, dem ersten Element der vierzehn Lanthaniden, in die noch tiefer im Innern des Atoms liegende N-Schale eingebaut. Bei den übrigen auf das Cer folgenden Lanthaniden (Z = 59 bis 71) wird die N-Schale schließlich bis auf zweiunddreißig Elektronen aufgefüllt. Beim Element 72, dem Hafnium, wird dann mit dem zweiundsiebzigsten Elektron die O-Schale vervollständigt, die beim Quecksilber (Z = 80) achtzehn Elektronen erreicht hat. Erst mit dem Hauptgruppenelement Thallium (Z = 81) setzt der Ausbau der äußeren P-Schale wieder ein, auf der sich bisher nur zwei Elektronen befinden. Bei dem Edelgas Radon (Z = 86) enthält die P-Schale acht Elektronen.

Die Elemente Francium (Z = 87) und Radium (Z = 88) stehen am Anfang der siebenten Periode des Systems; ihre Außenelektronen beginnen die siebente Elektronenschale (*Q-Schale*). Mit dem neunundachtzigsten Elektron des Elements Actinium (Z = 89) wird der Ausbau der sechsten Schale (*P-Schale*) fortgesetzt. Die auf das Actinium folgenden Elemente jedoch bauen die weiteren Elektronen in die tiefer im Atom gelegene fünfte Schale (*O-Schale*) ein. Sie verhalten sich damit wie die Lanthaniden und werden als *Actiniden* bezeichnet. Von ihnen sind bisher Elemente bis zur Ordnungszahl 100 nachgewiesen worden. Die auf das Uran (Z = 92) folgenden Elemente, die *Transurane*, wurden in den letzten Jahren bei der künstlichen Atomumwandlung durch Kernreaktionen entdeckt. Nur vom Plutonium wurden bisher spurenweise natürliche Vorkommen in der Uranpechblende nachgewiesen. Die anderen Transurane wurden im Laboratorium erzeugt.

Tabelle 1 gibt die Elektronenanordnung sämtlicher Elemente teilweise in vereinfachter Form wieder. Bei einigen Elementen der Nebengruppen ist zu vermuten, daß sich ein oder sogar zwei Elektronen der Außenschale auf der vorletzten Schale befinden. Als Beispiel sind die Elemente Kupfer, Silber und Gold in der Tabelle gekennzeichnet. Bei diesen drei Elementen sind wahrscheinlich jeweils die vorletzten Schalen mit 8 + 10 Elektronen und die letzte Schale mit einem Elektron besetzt. Für diese Anordnung spricht vor allem die Tatsache, daß die drei Elemente einwertige Ionen bilden. Für das Palladium nimmt man die Besetzung der Schalen mit 2, 8, 18, 8 + 10, 0 Elektronen an, die dem Edelmetallcharakter des Elements mehr gerecht wird.

Der schrittweise Einbau der einzelnen Elektronen und die Auffüllung der verschiedenen Elektronenschalen ist für das gesamte Periodensystem in Abb. 90 zusammengefaßt.

§ 20 Elektronenhülle und Periodensystem

1. Die Hauptgruppen. Wir betrachten nun die Beziehungen zwischen den Elektronenhüllen der Elemente und deren Stellung im Periodensystem zunächst für die Hauptgruppen. Wir wissen, daß die Elemente einer Hauptgruppe in ihrem chemischen Verhalten einander ähnlich sind und daß innerhalb einer Gruppe eine gesetzmäßige Abstufung der chemischen und physikalischen Eigenschaften mit steigendem Atomgewicht zu beobachten ist. Die Gesetzmäßigkeiten in den Gruppeneigenschaften waren besonders auffallend bei den Halogenen und den Chalkogenen [10; §§ 6, 27], den Alkali- und Erdalkalimetallen [10; § 38] und den Edelgasen [10; § 41]. In Tabelle 2 ist die Besetzung der Elektronenschalen bei den einzelnen Elementen dieser Hauptgruppen noch einmal zusammengestellt.

Wir erkennen aus dieser Zusammenstellung, daß alle zu einer Hauptgruppe gehörenden Elemente die gleiche Anzahl von Elektronen auf der Außenschale haben (mit Ausnahme des Edelgases Helium). Die Außenschalen der Chalkogene sind mit sechs, die der Halogene mit sieben Elektronen besetzt. Wir wissen, daß die maximale Wertigkeit gegenüber Sauerstoff bei den Chalkogenen sechs und bei den Halogenen sieben beträgt [10; Tabelle 27]. Die Anzahl der Außenelektronen ist also maßgebend für die Höchstwertigkeit der Elemente und damit entscheidend für ihre chemischen Eigenschaften.

Den Alkalimetallen ist ein Valenzelektron gemeinsam, das sich in relativ großer Entfernung vom Kern auf der Außenschale befindet. Der Abstand dieses äußersten Elektrons ist bestimmend für den Durchmesser des Atoms und damit für das Atomvolumen. Der große Kernabstand des Valenzelektrons, der mit der Zahl der Elektronenschalen, das heißt mit der Ordnungszahl, wächst, ist der Grund dafür, daß die Alkalimetalle durch besonders große Atomvolumina ausgezeichnet sind, die vom Natrium zum Caesium zunehmen [10; Abb. 89]. Das nur locker an den Kern gebundene Valenzelektron wird schon durch geringe Energiezufuhr von dem Atom abgetrennt, und zwar um so leichter, je mehr Elektronenschalen zwischen dem Kern und dem Valenzelektron liegen. Die Reaktionsfähigkeit der Alkalimetalle, die vom Lithium zum Caesium hin zunimmt, und die Bildung einfach positiv geladener Ionen wird dadurch verständlich. In entsprechender Weise sind die chemischen Eigenschaften der Erdalkalimetalle (die

Tabelle 1

Anordnung der Elektronen in den Elektronenhüllen der Elemente

Element	1. Schale	2. Schale	3. Schale	4. Schale	5. Schale	6. Schale	7. Schale
	K	L	M	N	O	P	Q
1 H	1						
2 He	2						
3 Li	2	1					
4 Be	2	2					
5 B	2	3					
6 C	2	4					
7 N	2	5					
8 O	2	6					
9 F	2	7					
10 Ne	2	8					
11 Na	2	8	1				
12 Mg	2	8	2				
13 Al	2	8	3				
14 Si	2	8	4				
15 P	2	8	5				
16 S	2	8	6				
17 Cl	2	8	7				
18 Ar	2	8	8				
19 K	2	8	8	1			
20 Ca	2	8	8	2			
21 Sc	2	8	8+1	2			
22 Ti	2	8	8+2	2			
23 V	2	8	8+3	2			
24 Cr	2	8	8+4	2			
25 Mn	2	8	8+5	2			
26 Fe	2	8	8+6	2			
27 Co	2	8	8+7	2			
28 Ni	2	8	8+8	2			
29 Cu	2	8	8+9 (10)	2 (1)			
30 Zn	2	8	8+10	2			
31 Ga	2	8	18	3			
32 Ge	2	8	18	4			
33 As	2	8	18	5			
34 Se	2	8	18	6			
35 Br	2	8	18	7			
36 Kr	2	8	18	8			
37 Rb	2	8	18	8	1		
38 Sr	2	8	18	8	2		
39 Y	2	8	18	8+1	2		
40 Zr	2	8	18	8+2	2		
41 Nb	2	8	18	8+3	2		
42 Mo	2	8	18	8+4	2		
43 Tc	2	8	18	8+5	2		
44 Ru	2	8	18	8+6	2		
45 Rh	2	8	18	8+7	2		
46 Pd	2	8	18	8+8 (10)	2 (0)		
47 Ag	2	8	18	8+9 (10)	2 (1)		
48 Cd	2	8	18	8+10	2		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Element	1. Schale	2. Schale	3. Schale	4. Schale	5. Schale	6. Schale	7. Schale
	K	L	M	N	O	P	Q
49 In	2	8	18	18	3		
50 Sn	2	8	18	18	4		
51 Sb	2	8	18	18	5		
52 Te	2	8	18	18	6		
53 J	2	8	18	18	7		
54 X	2	8	18	18	8		
55 Cs	2	8	18	18	8	1	
56 Ba	2	8	18	18	8	2	
57 La	2	8	18	18	8+1	2	
58 Ce	2	8	18	18+1	8+1	2	
59 Pr	2	8	18	18+2	8+1	2	
60 Nd	2	8	18	18+3	8+1	2	
61 Pm	2	8	18	18+4	8+1	2	
62 Sm	2	8	18	18+5	8+1	2	
63 Eu	2	8	18	18+6	8+1	2	
64 Gd	2	8	18	18+7	8+1	2	
65 Tb	2	8	18	18+8	8+1	2	
66 Dy	2	8	18	18+9	8+1	2	
67 Ho	2	8	18	18+10	8+1	2	
68 Er	2	8	18	18+11	8+1	2	
69 Tm	2	8	18	18+12	8+1	2	
70 Yb	2	8	18	18+13	8+1	2	
71 Lu	2	8	18	18+14	8+1	2	
72 Hf	2	8	18	32	8+2	2	
73 Ta	2	8	18	32	8+3	2	
74 W	2	8	18	32	8+4	2	
75 Re	2	8	18	32	8+5	2	
76 Os	2	8	18	32	8+6	2	
77 Ir	2	8	18	32	8+7	2	
78 Pt	2	8	18	32	8+8	2	
79 Au	2	8	18	32	8+9 (10)	2 (1)	
80 Hg	2	8	18	32	8+10	2	
81 Tl	2	8	18	32	18	3	
82 Pb	2	8	18	32	18	4	
83 Bi	2	8	18	32	18	5	
84 Po	2	8	18	32	18	6	
85 At	2	8	18	32	18	7	
86 Rn	2	8	18	32	18	8	
87 Fr	2	8	18	32	18	8	1
88 Ra	2	8	18	32	18	8	2
89 Ac	2	8	18	32	18	8+1	2
90 Th	2	8	18	32	18+1	8+1	2
91 Pa	2	8	18	32	18+2	8+1	2
92 U	2	8	18	32	18+3	8+1	2
93 Np	2	8	18	32	18+4	8+1	2
94 Pu	2	8	18	32	18+5	8+1	2
95 Am	2	8	18	32	18+6	8+1	2
96 Cm	2	8	18	32	18+7	8+1	2
97 Bk	2	8	18	32	18+8	8+1	2
98 Cf	2	8	18	32	18+9	8+1	2

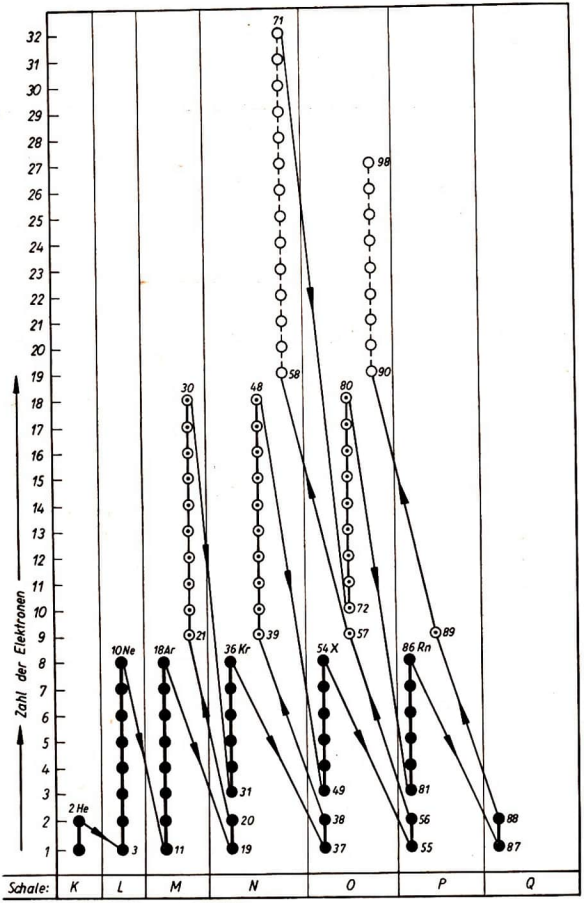


Abb. 90 Der Schalenaufbau der Elektronenhülle

Die Abbildung zeigt die Reihenfolge des Einbaus der Elektronen in die Atomhülle und die schrittweise Auffüllung der verschiedenen Elektronenschalen.

Tabelle 2
Besetzung der Elektronenschalen bei einigen Hauptgruppen des Periodensystems

Gruppe Z/Element	Schalen K	L	M	N	O	P	Q	Elektronen Gesamtzahl	Außenschale
Chalkogene									
8 Sauerstoff	2	6						8	6
16 Schwefel	2	8	6					16	6
34 Selen	2	8	18	6				34	6
52 Tellur	2	8	18	18	6			52	6
Halogene									
9 Fluor	2	7						9	7
17 Chlor	2	8	7					17	7
35 Brom	2	8	18	7				35	7
53 Jod	2	8	18	18	7			53	7
Edelgase									
2 Helium	2							2	2
10 Neon	2	8						10	8
18 Argon	2	8	8					18	8
36 Krypton	2	8	18	8				36	8
54 Xenon	2	8	18	18	8			54	8
86 Radon	2	8	18	32	18	8		86	8
Alkalimetalle									
3 Lithium	2	1						3	1
11 Natrium	2	8	1					11	1
19 Kalium	2	8	8	1				19	1
37 Rubidium	2	8	18	8	1			37	1
55 Caesium	2	8	18	18	8	1		55	1
87 Francium	2	8	18	32	18	8	1	87	1
Erdalkalimetalle									
4 Beryllium	2	2						4	2
12 Magnesium	2	8	2					12	2
20 Calcium	2	8	8	2				20	2
38 Strontium	2	8	18	8	2			38	2
56 Barium	2	8	18	18	8	2		56	2
88 Radium	2	8	18	32	18	8	2	88	2

Bildung doppelt positiver Ionen) aus der Besetzung der äußeren Schale mit zwei lose gebundenen Elektronen zu erklären.

Die chemischen Eigenschaften der Hauptgruppenelemente sind vor allem durch die in der äußeren Elektronenschale der Atome enthaltenen Valenzelektronen bedingt.

Der Begriff der Elementengruppe, den wir zunächst aus den beobachtbaren Eigenschaften der Elemente entwickelt hatten [10; § 6], kann jetzt tiefer begründet werden. Die gemeinsamen Gruppeneigenschaften haben ihre Ursache in der gleichen Zahl an Außenelektronen in den Atomen der Gruppenelemente. Die Unterschiede und die Abstufungen in den Eigenschaften der Elemente, die in einer Gruppe untereinanderstehen, haben ihren Grund in

der verschiedenen Zahl und in der unterschiedlichen Besetzung der inneren Elektronenschalen. Innerhalb einer Gruppe steigt mit dem Atomgewicht der Elemente auch die Kernladung. Sie ist die Ursache dafür, daß sich die gesamte Elektronenhülle immer stärker zusammenzieht (vgl. Abb. 89). Sie trägt ebenfalls zu der Abstufung der Elementeigenschaften innerhalb einer Gruppe bei.

Die Zahl der Außenelektronen ist gleich der Gruppennummer. Die Periodennummer gibt die Nummer der Außenschale an, auf der sich die Valenzelektronen befinden. Die Ordnungszahl bestimmt als Kernladungszahl die Gesamtzahl der Elektronen des Atoms; sie ist maßgebend für die Gesamtstruktur der Elektronenhülle und damit für den chemischen Charakter eines Elements. Daher ist die Ordnungszahl und nicht das Atomgewicht die ausschlaggebende Atomkonstante.

Beispiel: Das Element Wismut (Bi) [10; § 20] mit der Ordnungszahl 83 steht in der fünften Hauptgruppe und in der sechsten Periode. Das bedeutet: Der Kern des Wismutatoms besitzt dreiundachtzig positive Elementarladungen und ist infolgedessen von dreiundachtzig Elektronen umgeben. Davon befinden sich fünf als Valenzelektronen auf der äußersten, sechsten Schale. Die übrigen achtundsiebzig Elektronen verteilen sich auf die fünf inneren Schalen mit 2, 8, 18, 32 und 18 Elektronen (von innen nach außen gezählt).

Bei der Aufstellung des Periodensystems sah sich Mendelejew gezwungen, bei einigen Elementen von seinem Ordnungsprinzip (Anordnung der Elemente nach steigendem Atomgewicht) abzugehen. So wurden die Elemente Tellur (Atomgewicht 127,61) und Jod (Atomgewicht 126,92), Kobalt (Atomgewicht 58,94) und Nickel (Atomgewicht 58,69) und später Argon (Atomgewicht 39,944) und Kalium (Atomgewicht 39,096) auf Grund ihrer Zugehörigkeit zu den entsprechenden Hauptgruppen umgestellt [10; § 42 (6)]. Diese „Unstimmigkeiten" finden jetzt eine Erklärung. Die Umstellung entspricht den Ordnungszahlen der Elemente, die allein für deren Einordnung in das Periodensystem bestimmend sind.

Wir erkennen jetzt die atomphysikalische und chemische Bedeutung derjenigen Größen und Begriffe (Gruppen-, Perioden- und Atomnummer), die bei der Aufstellung des Systems zunächst oft nur formalen Charakter hatten, und wir finden in dem Bau der Elektronenhülle die Begründung für die Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems der Elemente.

2. Die Edelgase. Die Elektronenhülle der Edelgase ist dadurch charakterisiert, daß deren Außenschalen, mit Ausnahme des Heliums, mit acht Elektronen besetzt sind. Sie enthalten damit die höchste auf einer Außenschale mögliche Elektronenzahl. Die Abgeschlossenheit der äußeren Achterschale (Oktett) ist der Grund für die chemische Inaktivität der Edelgase.

3. Die Nebengruppenelemente. Die Nebengruppenelemente enthalten auf ihren Außenschalen im allgemeinen zwei Elektronen (vgl. Tabelle 1). Sie unterscheiden sich lediglich im Bau ihrer vorletzten Schale. Wenn nur die beiden Außenelektronen das chemische Verhalten bestimmten, so müßten sich die Nebengruppenelemente in ihren Eigenschaften weitgehend gleichen, was jedoch nicht der Fall ist. Bei den Hauptgruppenelementen wirken nur die Außenelektronen als Valenzelektronen; bei den Nebengruppenelementen können sich im Gegensatz dazu auch die in der vorletzten Schale neu eingebauten Elektronen valenzchemisch betätigen und dadurch das chemische Verhalten beeinflussen.

Beispiele: Die in der vierten, fünften, sechsten und siebenten Periode an erster Stelle stehenden Nebengruppenelemente Scandium (21), Yttrium (39), Lanthan (57) und Actinium (89) sind maximal dreiwertig (Tab. 1: Zwei Elektronen in der letzten, ein neu hinzugekommenes Elektron in der vorletzten Schale). Die Elemente Chrom (24), Molybdän (42), Wolfram (74) haben die Höchstwertigkeit sechs (Tab. 1: Zwei Elektronen auf der letzten, vier neu hinzugekommene Elektronen auf der vorletzten Schale).

Die auf das Lanthan folgenden vierzehn Elemente (Z = 58 bis 71), die Lanthaniden, besitzen sogar die gleiche Elektronenanordnung auf den beiden äußeren Schalen, nämlich zwei auf der letzten (sechsten Schale) und 8 + 1 auf der vorletzten (fünften Schale). Sie sind daher fast ausschließlich dreiwertig und in ihren chemischen Eigenschaften nur sehr schwer voneinander zu unterscheiden. Die neu hinzukommenden Elektronen, die in die tiefer im Atominneren gelegene vierte Schale eingebaut werden, haben nur einen sehr geringen Einfluß auf den chemischen Charakter dieser Elemente.

VII. KAPITEL

Die chemische Bindung

§ 21 Die Grundgedanken der Elektronentheorie der chemischen Bindung

Aus den Betrachtungen des letzten Abschnitts haben wir erkannt, daß die chemischen Eigenschaften der Elemente in erster Linie durch die Zahl der Außenelektronen ihrer Atome bestimmt werden.

Die höchste Elektronenzahl auf der äußersten Schale beträgt 8. Sie wird von den Atomen der Edelgase erreicht; eine Ausnahme bildet das Helium, dessen einzige Schale nur zwei Elektronen enthält. Die Edelgase sind vor allen anderen Elementen dadurch ausgezeichnet, daß sie keine chemischen Verbindungen eingehen. Im Gegensatz zu allen anderen Elementen bilden die Edelgasatome keine Moleküle, sondern bleiben in allen Zuständen des Elements als Einzelatome bestehen. Daraus kann man folgern, daß durch die Besetzung der äußersten Schale mit acht Elektronen (bzw. der ersten Schale mit zwei Elektronen), wie sie bei den Edelgasatomen vorliegt, vollständig stabile Atome entstehen.

Die Atome aller anderen Elemente sind chemisch weniger stabil. Sie verbinden sich mit weiteren Atomen des gleichen oder mit Atomen eines anderen Elements zu Molekülen und erreichen dadurch einen höheren Grad an Stabilität. Dabei werden die Außenelektronen der an der Molekülbildung beteiligten Atome so angeordnet, daß jedes Atom die Elektronenanordnung eines Edelgases (Edelgaskonfiguration), das heißt eine abgeschlossene äußere Achterschale (Oktett), beziehungsweise die mit zwei Elektronen besetzte Außenschale des Heliums (H, Li, Be, B) erlangt. Diese Anschauung, daß jede chemische Verbindung durch eine den Edelgasen entsprechende Gruppierung der Valenzelektronen entsteht, bildet die Grundlage der Elektronentheorie der chemischen Bindung (*Elektronentheorie der Valenz*). In diesem Kapitel sollen die Grundzüge dieser Theorie und ihre wichtigsten Aussagen an einer Reihe von einfachen Beispielen erläutert werden.

Im folgenden deuten wir die Valenzelektronen der Atome, wie es in der Literatur allgemein üblich ist, durch eine entsprechende Zahl von Punkten an dem Atomzeichen an. Für die Elemente der ersten drei Perioden ergeben sich dann die folgenden Symbole:

	H·							·He·
He	Li·	·Be·	·B·	·C·	·N·	·O·	:F·	:Ne:
Ne	Na·	·Mg·	·Al·	·Si·	·P·	·S·	:Cl·	:Ar:
Ar	K·	·Ca·						

Diese Schreibweise ist eine vereinfachte Darstellung der in Abb. 89 gezeichneten Elektronenanordnung der Elemente. Die Buchstaben stellen den *Atomrumpf* dar, das heißt den Atomkern mit allen Elektronen, außer den Außenelektronen. Bei

den Elementen der zweiten Zeile besteht der Atomrumpf aus dem Atomkern und den Elektronen der K-Schale, in der dritten Zeile aus dem Kern und den Elektronen der K- und L-Schale.

Aus Abb. 89 und aus dieser vereinfachten Darstellung ist ersichtlich, daß die links stehenden Elemente (I. bis III. Hauptgruppe) durch Abgabe einiger Elektronen die Konfiguration des vorangehenden Edelgases annehmen können. Diese Elemente, die Elektronen abgeben, bezeichnet man als *elektropositiv*. Besonders stark elektropositive Elemente, das heißt solche, die besonders leicht Elektronen abgeben, sind die Alkali- und die Erdalkalimetalle. Die rechts von der Kohlenstoffgruppe stehenden Elemente dagegen erhalten durch Aufnahme weniger Elektronen die Konfiguration der nachfolgenden Edelgase; sie werden *elektronegativ* genannt. Stark elektronegative Elemente, das heißt solche, die besonders leicht Elektronen aufnehmen, sind die Chalkogene und besonders die Halogene.

Die Art und Weise, wie die Valenzelektronen bei der Bildung einer chemischen Verbindung gruppiert werden, hängt im Einzelfall von den an der Reaktion beteiligten Atomarten ab. Wir betrachten die verschiedenen Möglichkeiten.

§ 22 Die Ionenbindung (Ionenbeziehung)

1. Oktettbildung durch Abgabe oder Aufnahme von Valenzelektronen. Tritt ein stark elektropositives Element, zum Beispiel ein Alkalimetall, in Wechselwirkung mit einem stark elektronegativen Element, zum Beispiel mit einem Halogen, so geben die elektropositiven Atome ihre Valenzelektronen an die elektronegativen Atome ab, so daß beide Atomarten auf ihrer Außenschale ein Oktett erhalten[1]).

Wir betrachten als Beispiel die Umsetzung von Natrium mit Chlor zu Natriumchlorid:

$$\mathrm{Na}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \longrightarrow [\mathrm{Na}]^+ [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:]^-.$$

Aus dem Natriumatom entsteht durch Abgabe des leicht abtrennbaren Valenzelektrons ein einfach positiv geladenes Natriumion, das die Elektronenkonfiguration des Neons besitzt. Im Chloratom wird das vom Natrium übernommene Elektron in die Außenschale eingebaut, die dadurch auf acht Elektronen vervollständigt wird; aus dem Chloratom wird ein einfach negativ geladenes Chlorion mit der Elektronenkonfiguration des Argons. Beide Ionen haften infolge elektrostatischer Anziehung aneinander und bilden das *Ionenmolekül* des Natriumchlorids.

Diese am Beispiel des Natriumchlorids erläuterte Bindungsart wird als *Ionenbindung* bezeichnet; man spricht auch von *heteropolarer*, *polarer* oder *elektrovalenter* Bindung. Die grundlegenden Gedanken über die Ionenbindung wurden von dem deutschen Physiker W. Kossel entwickelt.

Eine Ionenbindung zwischen zwei Elementen ist dadurch gekennzeichnet, daß sämtliche Valenzelektronen der Atome des einen Elements in die Außenschalen der Atome des anderen eingebaut werden. Das elektronenabgebende Element ist stets ein Metall; die entstehenden positiven Metallionen besitzen die Elektronenkonfiguration des im Periodensystem voranstehenden Edelgases. Das elektronen-

[1]) H, Li, Be und B bilden davon Ausnahmen.

aufnehmende Element ist immer ein Nichtmetall; die negativen Nichtmetallionen erhalten die Elektronenkonfiguration des im Periodensystem folgenden Edelgases.

Die durch eine Ionenbindung entstehenden Stoffe sind in festem Zustand Salze oder salzartige Verbindungen.

2. Der Zusammenhalt eines Ionenmoleküls. Für die zwischen den Ionen wirksame elektrostatische Anziehungskraft P gilt das Coulombsche Gesetz

$$P = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2} .$$

In der Gleichung bedeuten e_1 und e_2 die Ladungen der Ionen und r deren Mittelpunktsabstand. Die Anziehungskraft zwischen den Ionen ist also um so stärker, je größer die Ladungen der Ionen sind; sie wird um so schwächer, je größer der Abstand ihrer Mittelpunkte ist, das heißt je größer die Ionenradien sind oder je weiter die Ionen voneinander entfernt sind. Durch den Faktor $\frac{1}{D}$ wird der Einfluß des Stoffes gekennzeichnet, der sich zwischen den Ionen befindet (*Dielektrikum*). Der für jeden Stoff charakteristische Zahlenwert D wird die *Dielektrizitätskonstante* genannt[1]).

3. Ionengitter. Die Kraft, die von einem Ion auf ein entgegengesetzt geladenes ausgeübt wird, wirkt sich in der räumlichen Umgebung des Ions nach allen Seiten aus. Bei einem durch Ionenbindung entstandenen festen Stoff ist daher jedes positive Ion raumsymmetrisch von einer bestimmten Anzahl negativer Ionen umlagert und umgekehrt. Die geometrisch gesetzmäßig im Raum angeordneten Ionen bilden ein *Ionengitter*.

Beim Natriumchlorid, das würfelförmige Kristalle bildet, ist jedes Natriumion von sechs Chlorionen umgeben und umgekehrt. In den Abbildungen 91 und 92 ist

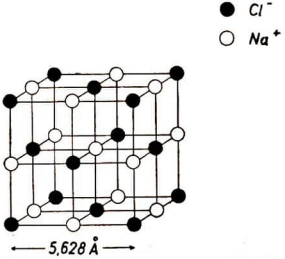


Abb. 91 Ionengitter des Natriumchloridkristalls (I)

Die Abbildung zeigt die räumlich-geometrische Anordnung der Gitterpunkte, das heißt die Ladungsschwerpunkte der positiven Natrium- und der negativen Chlorionen.

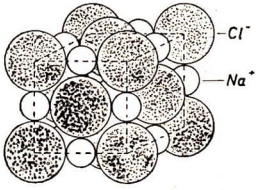


Abb. 92 Ionengitter des Natriumchloridkristalls (II)

Aus dieser Abbildung ist die räumliche Ausdehnung der Natriumionen und der Chlorionen im Kochsalzkristall zu ersehen. Der Atomradius des Natriums ist 1,86 Å. Der Ionenradius des Natriums beträgt infolge der Abgabe des äußeren, weit vom Kern entfernten Valenzelektrons (vgl. Abb. 89) nur 0,98 Å. In Kristallen ist der Ionenradius des Chlors 1,81 Å.

[1]) Vgl. Lehrbuch der Physik für das 10. Schulj., Teil Elektrizitätslehre. Berlin 1956, § 47.

das Ionengitter des Natriumchloridkristalls dargestellt. Aus Abb. 91, in der nur die Ladungsschwerpunkte der Ionen als Gitterpunkte markiert sind, ist die gegenseitige geometrische Lage der Ionen leicht zu erkennen. Aus Abb. 92 ist die räumliche Ausdehnung der Gitterbausteine zu ersehen. Die kugelförmigen Natrium- und Chlorionen, die verschieden große Durchmesser haben, sind einander so weit genähert, bis die abstoßenden Kräfte zwischen den Elektronenschalen benachbarter Teilchen gegenüber den Coulombschen Anziehungskräften zwischen den Ionen wirksam werden.

Man erkennt aus den Gitterbildern, daß ein Natriumion nicht mit einem bestimmten Chlorion verbunden ist, sondern mit sechs Chlorionen in Wechselwirkung steht. Man kann also bei dem kristallisierten Natriumchlorid nicht mehr einzelne bestimmte Natriumchloridmoleküle der Formel NaCl unterscheiden. Statt des Ausdrucks *Ionenbindung* wird deswegen auch häufig die Bezeichnung *Ionenbeziehung* gebraucht.

4. Dipole. Einzelne Natriumchloridmoleküle (NaCl) existieren nur im Dampfzustand. Sie bestehen aus je einem Natrium- und einem Chlorion, die infolge der Coulombschen Anziehungskraft zusammengehalten werden. Die Ladungsschwerpunkte der beiden Ionen haben voneinander einen Abstand, der etwa gleich der Summe der beiden Ionenradien ist. Solche Gebilde, die entgegengesetzte, in einem gewissen Abstand voneinander befindliche Ladungen enthalten, werden *Dipole* genannt.

Die Ladungen eines Dipols wirken nicht nur aufeinander anziehend, sondern sie sind auch nach außen wirksam, besonders auf die entgegengesetzten Ladungen anderer benachbarter Dipole. Wird eine Ionenverbindung aus dem Dampfzustand in den festen Zustand übergeführt, so lagern sich die Dipolmoleküle mit ihren entgegengesetzten Polen aneinander; es entsteht ein ausgedehntes Molekülaggregat, ein Ionengitter (Abb. 93).

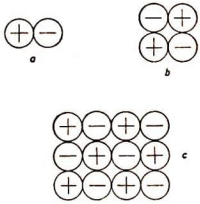


Abb. 93 Dipolmoleküle
a) Schema eines Dipolmoleküls
b) und c) Zusammenlagerung von Dipolmolekülen zu Molekülaggregaten (Ionengitter).

5. Allgemeine Eigenschaften der Ionenverbindungen. Stoffe, die durch Ionenbindung entstanden sind, bilden meist harte, mechanisch widerstandsfähige Kristalle, die erst bei hohen Temperaturen schmelzen und verdampfen. Daraus ist zu erkennen, daß große Energiebeträge aufgewendet werden müssen, wenn man die Bindungskräfte zwischen den Ionen im Gitter überwinden will.

Legt man einen Ionenkristall in Wasser, so lagern sich Wassermoleküle zwischen die an der Oberfläche des Gitters sitzenden Ionen. Infolge der hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers werden die Coulombschen Anziehungskräfte zwischen diesen Ionen so stark erniedrigt, daß sich von der Oberfläche des Kristalls ein Schwarm von Ionen abtrennt: *der Kristall löst sich auf.*

Die Auflösung eines Ionengitters erfolgt um so leichter, je geringer die Anziehungskraft zwischen den Ionen des Kristalls ist, das heißt, je kleiner e_1 und e_2 sind und je größer r ist. Daher sind vor allem die Alkalihalogenide leicht löslich, denn die Alkalimetall- und die Halogenionen haben nur je eine Ladung ($e_1 = e_2 = 1$). Verbindungen aus höherwertigen Ionen (zum Beispiel Tricalciumphosphat) sind infolge der größeren Ladungen meist schwer löslich.

Der Ionenradius des Natriums beträgt 1,0 Å, der des Kaliums 1,3 Å. Der Abstand r in den Ionenmolekülen des Kaliumchlorids ist demnach größer als beim Natriumchlorid. Kaliumchlorid ist infolgedessen leichter löslich als Natriumchlorid.

Die freien Ionen in der Lösung unterscheiden sich in ihren Eigenschaften grundlegend von den entsprechenden Atomen. Wegen ihrer Edelgaselektronenschale sind die Ionen chemisch sehr beständig. So reagieren zum Beispiel die Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle im Gegensatz zu den Atomen dieser Elemente nicht mit Wasser.

Die Kräfte, durch die ein Ionengitter zusammengehalten wird, können auch durch Zufuhr von Wärmeenergie überwunden werden. In der Schmelze der Ionenverbindung sind die Ionen ebenfalls frei beweglich. Schmelzen und wäßrige Lösungen dieser Stoffe leiten den elektrischen Strom, da die Ionen im elektrischen Feld zu den Elektroden wandern (*Ionenleitung*). Hier gehen die Ionen durch Aufnahme beziehungsweise Abgabe von Elektronen in die neutralen, chemisch reaktionsfähigen Atome über [10; §§ 8, 33].

6. Weitere Beispiele von Ionenverbindungen. Wir betrachten noch einige Beispiele von Ionenverbindungen. Bei der Reaktion zwischen Magnesium und Chlor gibt das Magnesiumatom seine beiden Valenzelektronen ab. Dadurch werden die Elektronenschalen zweier Chloratome zu je einer Achterschale ergänzt. Das Magnesium erlangt die Außenschale des Neons, das Chlor die des Argons:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\cdot + \cdot\mathrm{Mg}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \longrightarrow [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:]^{-}\,[\mathrm{Mg}]^{++}\,[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:]^{-}$$

Bei der Umsetzung von Calcium mit Schwefel werden die beiden Valenzelektronen eines Calciumatoms in die aus sechs Elektronen bestehende Außenschale eines Schwefelatoms eingebaut. Beide Reaktionspartner erlangen dadurch die Elektronenkonfiguration des Argons:

$$\cdot\mathrm{Ca}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{S}}}\cdot \longrightarrow [\mathrm{Ca}]^{++}\,[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{S}}}:]^{--}$$

Auch die Metalloxyde gehören zu den Ionenverbindungen. Als Beispiel nennen wir das Aluminiumoxyd:

$$\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}\cdot + \cdot\mathrm{Al}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}\cdot + \cdot\mathrm{Al}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}\cdot \longrightarrow [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}:]^{--}\,[\mathrm{Al}]^{+++}\,[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}:]^{--}\,[\mathrm{Al}]^{+++}\,[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}:]^{--}$$

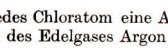
In der Schmelze des Aluminiumoxyds sind positive Aluminiumionen (Al^{+++}) und negative Sauerstoffionen (O^{--}) vorhanden, welche die Leitfähigkeit der Schmelze bewirken (Schmelzflußelektrolyse des Aluminiumoxyds [11 I; § 14 (2)]).

§ 23 Die Atombindung

1. Der Grundgedanke der Atombindung. Die gasförmigen Elemente Chlor, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen aus zweiatomigen Molekülen (Cl_2, H_2 usw.) [9; § 6]. Diese Moleküle werden nicht dadurch gebildet, daß ein Atom alle oder einen Teil seiner Valenzelektronen an das andere gleichartige Atom abgibt, weil so nur das eine der beiden Atome ein Oktett erlangen würde. Das gleiche gilt für die Moleküle vieler anderer Verbindungen, zum Beispiel für die gasförmigen Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs und des Schwefels und für die große Zahl der organischen Verbindungen. Da bei diesen Stoffen in gelöstem oder geschmolzenem Zustand keine elektrische Leitfähigkeit festzustellen ist, können ihre Moleküle nicht durch eine Ionenbildung entstanden sein.

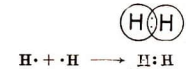
Die andere Möglichkeit, eine stabile Edelgaskonfiguration zu erreichen, besteht darin, daß die äußeren Elektronenschalen zweier Atome so ineinandergreifen, daß ein oder mehrere Elektronen der Außenschalen beiden Atomen gleichzeitig angehören. Diesen zuerst von dem amerikanischen Chemiker Lewis entwickelten Leitgedanken erläutern wir nun am Beispiel des Chlormoleküls.

Jedes der beiden Chloratome, deren Außenschalen mit je sieben Elektronen besetzt sind, gibt ein Elektron ab zu einem Elektronenpaar, das dann beiden Chloratomen gleichzeitig angehört:



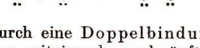
Auf diese Weise erhält jedes Chloratom eine Außenschale mit acht Elektronen, so daß die Konfiguration des Edelgases Argon erreicht wird. Die beiden Chloratome teilen sich in ein gemeinsames Elektronenpaar, das man als *Bindungselektronenpaar* bezeichnet. Im Gegensatz zur Ionenbindung, bei der die Valenzelektronen den Atomverband verlassen und in die Außenschalen anderer Atome übertreten, ist das Bindungselektronenpaar beiden Atomen anteilig. Es ist dabei nicht als ruhend zwischen den beiden Atomen anzusehen, sondern es findet ein ständiger Austausch von dem einen zum anderen Atom hin statt; im zeitlichen Mittel jedoch ist das Elektronenpaar gleich oft bei dem einen wie bei dem anderen Atom. Diese Bindungsart wird *Atombindung* genannt; andere Bezeichnungen sind *unpolare, homöopolare* oder *kovalente* Bindung.

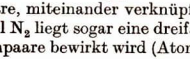
2. Weitere Beispiele; Atomwertigkeit. Das den beiden Chloratomen gemeinsame Elektronenpaar bewirkt eine einfache Bindung; die Atomwertigkeit des Chlors ist Eins. Auch die beiden Atome des Wasserstoffmoleküls werden durch eine einfache Bindung (d. h. durch ein gemeinsames Elektronenpaar) zusammengehalten:



Jeder Wasserstoffkern hat Anteil an zwei Elektronen; er hat damit die Elektronenhülle des Heliums erreicht.

Bei der Bildung des Sauerstoffmoleküls O_2 liefert jedes Atom von seinen sechs Valenzelektronen zwei Bindungselektronen. Die vier Elektronen gruppieren sich zu zwei Bindungselektronenpaaren, die dann den Außenschalen beider Atome angehören:





Die Sauerstoffatome sind durch eine Doppelbindung, das heißt durch zwei gemeinsame Elektronenpaare, miteinander verknüpft.

In dem Stickstoffmolekül N_2 liegt sogar eine dreifache Bindung vor, die durch drei gemeinsame Elektronenpaare bewirkt wird (Atomwertigkeit 3). So füllt jedes

Stickstoffatom seine mit fünf Valenzelektronen besetzte Außenschale zu einer Achterschale auf:

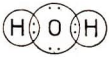
$$:\dot{\underset{\cdot}{N}}\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot}{N}}: \longrightarrow :N:::N:$$

Nach dem gleichen Prinzip der Verknüpfung durch gemeinsame Elektronenpaare treten auch die Atome verschiedener Elemente zu Molekülen zusammen.

Wir betrachten als Beispiel die Wasserstoffverbindungen HCl, H_2O, NH_3 und die Kohlenwasserstoffe Methan CH_4, Äthan C_2H_6 und Äthen C_2H_4; ihre Moleküle werden durch die folgenden Elektronenformeln wiedergegeben:

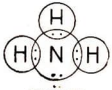
$H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$

Chlorwasserstoff



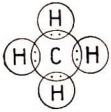
$H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H$

Wasser



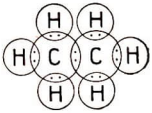
$H:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}:H$
$\quad\;\; \cdot\cdot$
$\quad\;\; H$

Ammoniak



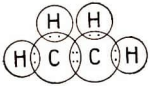
$\quad\;\; H$
$H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}:H$
$\quad\;\; H$

Methan



$\quad\;\; H\;\; H$
$H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}:H$
$\quad\;\; H\;\; H$

Äthan



$\quad\;\; H\;\; H$
$H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}::\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}:H$

Äthen

Beim Methan werden die vier Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms für die vier Bindungselektronenpaare verbraucht, mit denen die vier Wasserstoffatome gebunden werden. Beim Äthan liefern die beiden Kohlenstoffatome je drei, beim Äthen je zwei ihrer Valenzelektronen für die Bindung der sechs beziehungsweise vier Wasserstoffatome. Die restlichen Valenzelektronen gruppieren sich zu einem einfachen beziehungsweise doppelten Bindungspaar zwischen den beiden Kohlenstoffatomen.

Bei der Atombindung sind die Bindungskräfte im Gegensatz zur Ionenbindung gerichtet. Sie verlaufen zum Beispiel beim Kohlenstoff nach den vier Ecken eines Tetraeders, in dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom steht. Beim Methan sind die Ecken des Tetraeders von je einem Wasserstoffatom besetzt [11 II; § 3 (4b)].

3. Der Zusammenhalt der Atombindung. Die entgegengesetzt geladenen Bestandteile eines Ionenmoleküls werden durch elektrostatische Anziehungskräfte zusammengehalten. Die Frage nach dem Zusammenhalt der durch Atombindung gebildeten Moleküle ist wesentlich schwieriger zu beantworten.

Betrachten wir den einfachsten Fall eines zweiatomigen Moleküls, zum Beispiel H_2 oder O_2. Die Bindungselektronenpaare sind zwischen den beiden Atomkernen eingelagert. Zwischen diesen Elektronen und jedem einzelnen Kern sind gegenseitige Anziehungskräfte wirksam. Nun ist die Entfernung zwischen jedem Kern und den Bindungselektronenpaaren kleiner als der gegenseitige Abstand der beiden Kerne. Es überwiegt daher die Coulombsche Anziehung zwischen jedem Kern und den Bindungselektronen gegenüber den Abstoßungskräften zwischen den beiden Kernen, wodurch das gesamte System zusammengehalten wird. Mit dieser einfachen, anschaulichen Deutung müssen wir uns hier begnügen.

4. Atom- und Molekülgitter. Elemente, deren Atome durch Elektronenpaarbindung miteinander verbunden sind, bilden im festen kristallisierten Zustand ein *Atomgitter*, das heißt, die Gitterpunkte sind mit Atomen besetzt.

Ein Beispiel hierfür ist das Gitter des Diamants [9; Abb. 41]. Jedes Kohlenstoffatom ist von vier anderen Kohlenstoffatomen umgeben. Jedes der vier Valenzelektronen eines Kohlenstoffatoms bildet mit je einem Valenzelektron der vier Tetraedernachbarn ein Bindungspaar. Die Kohlenstoffatome werden also untereinander nach allen Seiten durch Elektronenpaarbindung zusammengehalten. Im Graphitgitter dagegen liegt außer der Atombindung noch eine Bindungsart vor, die für metallische Stoffe kennzeichnend ist [§ 24].

Verbindungen, die durch Atombindungen entstanden sind, bilden meist *Einzelmoleküle*. Sie schließen sich im allgemeinen nicht zu größeren Verbänden zusammen, da die Bindungskräfte gerichtet und nicht allseitig im Raum wirksam sind. Die Schmelz- und Siedepunkte dieser Stoffe sind dementsprechend meist niedrig.

Im festen Zustand bilden diese Verbindungen *Molekülgitter*.

Ein typisches Molekülgitter liegt beim festen Kohlendioxyd vor (Abb. 94). Die Gitterpunkte werden von Kohlendioxydmolekülen besetzt. Die drei Atome des Kohlendioxyds befinden sich im Gitter dicht beieinander. Die beiden Sauerstoffatome sind symmetrisch zu dem Kohlenstoffatom im Abstand von 1,15 Å angeordnet. In wesentlich größerer Entfernung befindet sich das nächste Kohlendioxydmolekül; der Abstand zweier Kohlenstoffatome beträgt 3,98 Å.

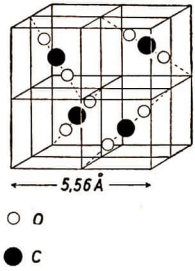


Abb. 94 Molekülgitter des Kohlendioxyds

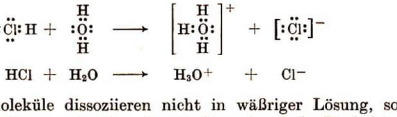
Im flüssigen, reinen Zustand liegen bei den Stoffen, die durch Elektronenpaarbindung entstanden sind, Moleküle vor; sie besitzen infolgedessen keine elektrolytische Leitfähigkeit.

5. Ionenbildung. Flüssiger Chlorwasserstoff und verflüssigtes Ammoniak sind in reinem Zustand Nichtleiter. Wäßrige Lösungen dieser Verbindungen dagegen leiten den Strom. Es müssen sich also bei der Auflösung unter der Mitwirkung der Wassermoleküle Ionen gebildet haben.

Eine wäßrige Lösung von Chlorwasserstoff reagiert sauer, wasserfreier Chlorwasserstoff zeigt diese Reaktion nicht.

Trifft ein Chlorwasserstoffmolekül mit einem Wassermolekül zusammen, so wird der positiv geladene Wasserstoffkern (Proton) aus dem Chlorwasserstoffmolekül an das Wassermolekül abgegeben. Das Chloratom des Chlorwasserstoff-

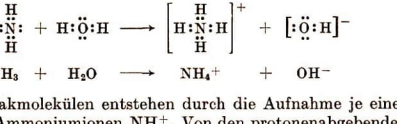
moleküls bleibt dabei als negativ geladenes Chlorion zurück. Das Proton wird an das Wassermolekül angelagert, wodurch ein positiv geladenes Hydroniumion (H_3O^+) entsteht:



$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Chlorwasserstoffmoleküle dissoziieren nicht in wäßriger Lösung, sondern sie reagieren mit den Wassermolekülen. Durch diese chemische Reaktion entstehen Chlorionen und Hydroniumionen. Die Hydroniumionen sind die Ursache für die saure Reaktion der Lösung.

Eine wäßrige Lösung von Ammoniak reagiert basisch. In diesem Fall geht aus einem Wassermolekül ein Proton zu einem Ammoniakmolekül über:

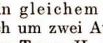


$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Aus den Ammoniakmolekülen entstehen durch die Aufnahme je eines Protons positiv geladene Ammoniumionen NH_4^+. Von den protonenabgebenden Wassermolekülen bleiben die Hydroxylgruppen als negativ geladene Ionen zurück, welche die basische Reaktion der Lösung bewirken[1]).

6. Beziehungen und Übergänge zwischen Atombindung und Ionenbindung. Die beiden Bindungsarten, die Ionenbindung und die Atombindung, stellen Extremfälle dar. Zwischen diesen Extremen gibt es Beziehungen und Übergänge.

Eine Atombindung kommt dadurch zustande, daß sich aus zwei Atomen je ein Elektron zu einem Elektronenpaar gruppiert, das dann beiden Atomen gemeinsam angehört. Man erkennt sofort, daß dieses Bindungselektronenpaar zu jedem der beiden Atome nur dann vollständig gleichmäßig gehört, wenn die beiden Atome das Elektronenpaar in gleichem Maße beanspruchen. Das ist aber nur dann der Fall, wenn es sich um zwei Atome des gleichen Elements handelt, das heißt bei Molekülen vom Typus H_2 oder Cl_2. In diesen Molekülen wird das Elektronenpaar von jedem der beiden Atome in der gleichen Weise in der Außenschale festgehalten. Diese Tatsache wird in der Elektronenformel dadurch ausgedrückt, daß die Atomsymbole symmetrisch zu dem Doppelpunkt stehen, der das Bindungselektronenpaar andeutet:



Sind jedoch zwei verschiedene Atome durch eine Atombindung miteinander verbunden, so gehört das Elektronenpaar nicht im gleichen Maße zu den beiden Atomen.

---

[1]) Außer dieser Theorie wurden über die Bildung des Hydronium- und Ammoniumions noch weitere, eingehendere Theorien aufgestellt. Wir müssen uns aber an dieser Stelle mit der angegebenen Deutung der Erscheinung begnügen.

Wir betrachten als Beispiel das Chlorwasserstoffmolekül. Im Chloratom wird das Bindungselektronenpaar fester auf der Außenschale gebunden als im Wasserstoffatom. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Elektronenpaar in der Außenschale des Chloratoms befindet, ist daher im zeitlichen Mittel größer als die Wahrscheinlichkeit, daß es sich beim Wasserstoffatom befindet. In der Elektronenformel kann dieser Tatbestand dadurch ausgedrückt werden, daß das Elektronenpaar näher an das Chloratom gerückt wird:

$$\overset{(+)}{H}\ :\overset{(-)}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}:$$

Dadurch wird deutlich, daß das Molekül Dipolcharakter erhält, also eine Eigenschaft, durch welche die Moleküle der Ionenverbindungen, sofern sie als Einzelmoleküle auftreten, ausgezeichnet sind. Die im Chlorwasserstoffmolekül vorliegende Bindung ist nicht mehr eine reine Atombindung, sondern sie zeigt bereits ein charakteristisches Merkmal der Ionenbindung.

Andererseits kann man sich die Bildung des Natriumchloridmoleküls, eines typischen Ionenmoleküls, so vorstellen, daß sich von einem Natriumatom und einem Chloratom je ein Elektron zunächst zu einem Elektronenpaar gruppiert. Da jedoch das Chloratom eine viel größere Anziehungskraft auf Elektronen ausübt als das Natriumatom, wird das Elektronenpaar in der Außenschale des Chloratoms wesentlich fester gebunden als in der des Natriumatoms, das heißt, das Molekül ist ein Ionenmolekül. Die Ionenbindung kann also als Extremfall einer Atombindung angesehen werden.

Der größte Teil der Verbindungen ordnet sich zwischen den beiden Extremen der reinen Ionenbindung (Typus NaCl) und der reinen Atombindung (Typus Cl_2) ein. Man kann sich die Verbindungen so entstanden denken, daß sich zunächst eine Atombindung, das heißt ein Elektronenpaar, ausgebildet hat. Das Elektronenpaar gehört zwar beiden Atomen an, wird aber im zeitlichen Mittel häufiger bei dem einen als bei dem anderen Atom anzutreffen sein. Das hat zur Folge, daß die Moleküle, je nach den Eigenschaften der in ihnen enthaltenen Atome, verschieden starke Dipole werden. In der Mehrzahl der Verbindungen liegt dann eine Atombindung vor, die zugleich einen gewissen Betrag an Ionenbindungscharakter aufweist.

Der schrittweise Übergang von der reinen Ionenbindung zur reinen Atombindung oder umgekehrt, wird deutlich, wenn wir die Reihe der Verbindungen des Chlors mit den Elementen der dritten Periode betrachten:

NaCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_3	SCl_2	ClCl
Ionenbindung			Übergang			Atombindung

Bereits im Kristallgitter des Magnesiumchlorids liegt in geringem Umfang eine Atombindung zwischen den Elementen vor, die beim Aluminiumchlorid noch mehr ausgeprägt ist. Beim Siliciumtetrachlorid halten sich Atom- und Ionenbindungscharakter etwa die Waage. Bei den rechts folgenden Verbindungen überwiegt die Atombindung, die in reinster Form dann beim Cl_2-Molekül ausgeprägt ist. Das Element Chlor kann demnach, wie die Reihe zeigt, sowohl reine Ionenbindungen als auch reine Atombindungen eingehen. Welche Art der Bindung vorliegt, hängt von dem Reaktionspartner ab.

§ 24 Die Metallbindung

1. Die Metalleigenschaften. Ein Blick auf das Periodensystem zeigt, daß die Mehrzahl der Elemente Metalle sind. Der metallische Zustand stellt also eine besonders häufige Erscheinungsform der Elemente dar.

Die Metalle sind durch eine Reihe typischer Eigenschaften gekennzeichnet. Sie sind lichtundurchlässig (undurchsichtig)[1]) und besitzen ein hohes Reflexionsvermögen (Metallglanz); sie sind gute Leiter der Elektrizität, werden aber beim Stromdurchgang — im Gegensatz zu den Elektrolyten — stofflich nicht verändert. Bemerkenswert ist ferner die hohe mechanische Festigkeit der meisten Metalle (Verwendung als technische Werkstoffe). Im Dampfzustand verlieren die Metalle ihre charakteristischen Eigenschaften. Metalldämpfe sind lichtdurchlässig wie die meisten anderen Gase; sie leiten den elektrischen Strom nicht mehr. Hieraus ergibt sich der Schluß, daß die Metalleigenschaften nicht den einzelnen Atomen zukommen, sondern daß sie durch deren Anordnung bedingt sind, das heißt durch die Bindung der Metallatome im festen Zustand.

2. Metallbindung — Metallgitter. Die Metallatome geben, wie ihr physikalisches und chemisches Verhalten zeigt, leicht Elektronen ab. Werden Metalle erhitzt oder mit kurzwelligem Licht bestrahlt, so treten aus der Metalloberfläche Elektronen aus. Die gute Leitfähigkeit der Metalle ist darauf zurückzuführen, daß in ihnen leichtbewegliche Elektronen vorhanden sind, die unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes innerhalb des Metalls verschoben werden (*Elektronenstrom*). Diese Erfahrungstatsachen führen zu der Anschauung, daß die Atome in den Metallen ihre Valenzelektronen abgeben und dadurch zu positiven Ionen werden:

$$\mathrm{Na}\cdot + \cdot\mathrm{Na} \longrightarrow [\mathrm{Na}]^{+} : [\mathrm{Na}]^{+}$$

$$\cdot\mathrm{Mg}\cdot + \cdot\mathrm{Mg}\cdot \longrightarrow [\mathrm{Mg}]^{++} :: [\mathrm{Mg}]^{++}$$

Die abgespaltenen Elektronen sind jedoch nicht an einem bestimmten Platz zwischen den Ionen eingelagert, sondern sie umgeben diese allseitig, etwa wie ein Gas. Der Zusammenhalt eines festen Metalls kommt dadurch zustande, daß zwischen den Elektronen und den positiven Ionen starke elektrische Anziehungskräfte wirksam sind. Man bezeichnet diese Art der Bindung als *Metallbindung*.

Die von den Elektronen auf die positiv geladenen Metallionen ausgeübten Kräfte sind räumlich nach allen Seiten hin wirksam und daher nicht auf zwei Atome beschränkt. Die Folge davon ist, daß bei den Metallen ein den Ionenverbindungen ähnliches *Metallgitter* vorliegt. Im Metallgitter sind die Gitterpunkte jedoch nur von den positiven Metallionen besetzt (Abb. 95).

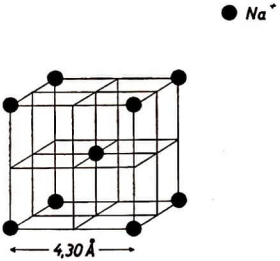


Abb. 95 Metallgitter des Natriums
Die Gitterpunkte sind mit positiven Natriumionen (Na^{+}) besetzt; ihre Ladungsschwerpunkte sind durch schwarze Kreise markiert.

[1]) In sehr dünnen Schichten sind allerdings die Metalle durchscheinend.

Die Funktion der negativen Ionen des Ionengitters wird im Metallgitter von den leicht verschiebbaren Elektronen, dem „*Elektronengas*", übernommen.

Die Metallgitter sind, wie die Ionengitter, meist sehr fest, wie die hohen Schmelz- und Siedepunkte der Metalle zeigen. Der Zusammenhalt des Gitters ist um so stärker, je mehr Valenzelektronen je Atom zur Verfügung stehen. Die Alkalimetalle mit nur einem Valenzelektron sind daher weiche und leicht schmelzbare Metalle.

Im Graphitgitter liegt eine teilweise metallische Bindung vor. Die Kohlenstoffatome sind in ebenen Schichten angeordnet. Innerhalb jeder Schicht bilden die Kohlenstoffatome regelmäßige Sechsecke [9; Abb. 42]. Jedes Kohlenstoffatom ist durch drei Elektronenpaarbindungen mit drei benachbarten Kohlenstoffatomen seiner Schicht verbunden. Das vierte Valenzelektron eines jeden Kohlenstoffatoms stellt eine metallische Bindung zwischen den einzelnen Schichten her. Die Atombindung zwischen den Atomen innerhalb einer Schicht ist stärker als die metallische Bindung der Ebenen untereinander. Hierauf beruhen die leichte Spaltbarkeit, die gegenseitige Verschiebbarkeit der Schichten und damit die Weichheit des Graphits. Die Metallbindung zwischen den Schichten gibt dem Graphit metallische Eigenschaften, nämlich Undurchsichtigkeit, Glanz und elektrische Leitfähigkeit.

Die Grundlagen der Theorie der metallischen Bindung wurden vor allem von den deutschen Physikern P. Drude und A. Sommerfeld entwickelt.

Die Erforschung der Gesetzmäßigkeiten des Atombaus ist eine bedeutende wissenschaftliche Leistung, an der zahlreiche Gelehrte aus vielen Nationen beteiligt sind, und der eine große theoretische und praktische Bedeutung zukommt. Die Erkenntnisse, die über den Atombau gewonnen wurden, zeigen, daß die in der Natur wirkenden dialektischen Gesetzmäßigkeiten auch in diesem Bereich uneingeschränkt gelten. So wissen wir, daß sich die Elektronen in ständiger schneller Bewegung befinden, und daß die Stabilität der Atome gerade durch diese Bewegung aufrechterhalten wird. Ändert sich in einem Atom die Zahl der Elektronen, erfolgen also quantitative Veränderungen, so ändern sich damit die chemischen Eigenschaften, es treten also qualitative Veränderungen auf. Die Betrachtung des Atoms vom Standpunkt der heutigen Wissenschaft zeigt uns schließlich, daß im Atom eine Einheit von Gegensätzen, zum Beispiel von positiver und negativer Ladung, vorliegt und daß in dieser Einheit das Wesen des Atoms besteht.

Die in jahrzehntelanger Forschung erzielten Ergebnisse bestätigen immer wieder die These, daß die Welt auch in ihren kleinsten Bestandteilen erkennbar ist. Schon heute sind wir tief in die Probleme des Aufbaus der Materie eingedrungen, aber noch ist vieles zu klären. Wir wissen aber, daß eines Tages auch diese Probleme trotz der heute auftretenden Schwierigkeiten gelöst werden, so daß wir uns in immer größerer Annäherung an die Wirklichkeit ein Bild von den kleinsten Bausteinen der Materie machen können. Diese Gewißheit kommt deutlich in Lenins Werk „Materialismus und Empiriokritizismus" zum Ausdruck. Lenin schreibt dort: „Vom Standpunkt des modernen Materialismus ... sind die Grenzen der Annäherung unserer Kenntnisse an die objektive, absolute Wahrheit geschichtlich bedingt, die Existenz dieser Wahrheit selbst aber ist unbedingt, unbedingt ist, daß wir uns ihr nähern. ... Geschichtlich bedingt ist, zu welcher Zeit und unter welchen Umständen wir in unserer Erkenntnis ... bis zur Entdeckung der Elektronen im Atom gelangt sind. Aber unbedingt ist, daß jede solche Entdeckung ein Vorwärtsschreiten der ‚unbedingt objektiven Erkenntnis' ist."

Sachwörterverzeichnis

Acetatkunstseide 64
— -zellwolle 67
Achard, F. K. 38, 40
Achterschale 151
Actiniden 145
Äthanolgärung 33, 34
Alanin 74
Albumin 80
Alizarin 108, 113
Alkansäuren, höhere 5, 6
Alkylbenzolsulfonate 21, 22
Alkylsulfate 21
Alkylsulfonate 21, 22
Aminoäthansäure 73
Aminobenzol 105, 106, 109
—, Eigenschaften 105, 106
—, Herstellung 105
—, Nachweis 106
Aminocaprolactam, ε- 133
Aminogruppe 73
Aminosäuren 73, 74, 76, 79, 81
Amylasen 50
Anilin 105, 106, 109
Anthracen 108
— -öl 108
Anthrachinon 113
— -farbstoffe 110, 113
— -küpenfarbstoffe 113, 114
Argonschale 143
Atom 138, 139
— -bau 138
— -bindung 157—162
— -durchmesser 140
— -gitter 160
— -kern 139, 142
— -modell nach Rutherford-Bohr 139
— -wertigkeit 158
Auxochrome 110
Azobenzol 107
Azofarbstoffe 110, 112
Azogruppe 107, 112
Azoverbindungen 106, 107

Baeyer, A. v. 39, 109
Bakelite 127
Baumwolle 59
Becquerel 138
Benzalchlorid 99
Benzaldehyd 98, 99
Benzidin 113
— -farbstoffe 113
Benzoate 100
Benzoesäure 92, 99, 100
Benzol 85—89
— -carbonsäure 92, 99, 101
— -derivate 89, 92—102
— -dicarbonsäure 101
—, Eigenschaften 88, 89
—, Gewinnung 87, 88
—, Struktur 85—87
— -sulfonsäure 88, 93, 94
—, Verwendung 88, 89
Benzylalkohol 98
Benzylbromid 93
Bergiusverfahren 62, 63
Bierbrauerei 53
Bindung, chemische 152—163
—, chinoide 98
—, elektrovalente 153
—, heteropolare 153
—, homöopolare 157
—, kovalente 157
—, polare 153
—, unpolare 157
Biuret-Reaktion 78
Bohr, Niels 139, 140
Boutron-Boudet 24, 25
Brenzcatechin 97
Buna 118—124
—, Buchstaben- 120, 123
— -latex 121
— -synthese 119—121
—, zahlen 120
Butadien 119, 122
Butlerow, A. M. 32, 90—92
Butter 10, 11, 14

Calciumstearat 18
Carbamid 82
— -säure 82
Carbonatverseifung 15, 16, 22
Casein 80
Cellit 60
Cellobiose 58
Cellon 60
Celluloid 59
Cellulose 28, 49, 57—62
Celluloseacetate 60
— -äthanate 60
— -derivate 59
— -diäthanate 64
—, Eigenschaften 57, 58
— -ester 59
— -nitrate 59
—, Struktur 58
— -xanthogensäure 60
—, Vorkommen 57, 58
Chardonnet, H. v. 63
Chinon, p- 98
Chloräthen 129
Chromgerberei 78
Chromogen 110
Chromophore 110
Chromoproteide 81
Cochenille 108
Coulombsches Gesetz 142, 155
Cuoxam 57
Cupramafaser 67
Curie, P. u. M. 138

Decelith, hart 129
—, weich 131
Dextrine 50, 51
Dextropur 36
Dextrose 36
Diaminodiphenyl, 4,4′- 113
Diastase 50
Diazoniumsalze 106, 107
Diazotierung 106
Dichlorbenzol, 1,4- 89
Dielektrikum 154
Dielektrizitätskonstante 154
Dihydroxyanthrachinon 113
Dihydroxybenzole 97, 98
Dimethylbenzol 93
Dinitrobenzol, 1,3- 103
Dipeptid 74
Dipole 155
Disaccharide 33, 36, 37
Drude, P. 164
Duroplaste 127

Edelgase 152
Edelgaskonfiguration 153
Einfachzucker 28
Eiweißstoffe 72—82

Eiweißstoffe, Aufbau und Abbau 81
—, Eigenschaften 77, 78
—, Einteilung 79—81
—, Größe 75—77
—, Mannigfaltigkeit 75—77
—, Synthese 81, 82
—, Vorkommen 72, 73
—, Zusammensetzung 72, 73
Ekadur 129
Elektronen 139, 141
— -gas 164
— -gruppe 142
— -hülle 139—152
— -schale 142
— -strom 163
— -theorie 153
Elementarladung 139
Elementengruppe 150
Enthärtung des Wassers 25
Eosin 112

Farbstoffe 108—115
Färbemethoden 115
Feinseifengewinnung 16, 17
Fermente 80
Fette 5—14
—, Allgemeines 5
—, Einteilung 6, 7
—, Gewinnung 7—10
— -härtung 11—13
— -säurekondensationsprodukte 21
— -säuren 5
— -spaltung 14, 15
—, Struktur 6
— -synthese 13
—, Vorkommen 6, 7
Fischer, Emil 32, 39, 40, 73, 75
Fluorescein 112
Fruchtzucker 28, 36
Fructose 28, 32, 33, 36
Fuchsin 109, 111

Gärungsindustrie 52
Gärungsprozeß 33
Galaktose 31, 33
Geiger 139
Gerhardt, Ch. 90
Gerüsteiweißstoffe 80
Gesamthärte 23
Gießharze 127
Globucid 94
Globuline 80
Glucose 28—36, 50
Glyceride 5
Glycerinester 5
Glykogen 49
Glykoproteide 81
Graham, Th. 78
Gummi 117

Hämoglobin 76, 81
Härtebildner 23, 25
Härtegrad, deutscher 23
Harnstoff 82—84
—, Allgemeines 82
—, Darstellung 83
—, Eigenschaften 83
— -nitrat 83
— -oxalat 83
—, Verwendung 84
Hartfette 13
Hartgewebe 128
Hartgummi 123
Hartholz 128
Hartpapier 128
Haworth W. N. 29
Heißvulkanisation 118
Heliumschale 142
Heumann, K. 109
Hexadecanol 21
Hexadecansäure 5, 21
Hexadecylnatriumsulfat 21
Hexadecylschwefelsäure 21
Hexosen 28, 31
Hofmann, A. W. 109
Hofmann, F. 118
Holzschliff 68, 71
Holzverzuckerung 36, 62, 63
Hornstoff 80
Hydrochinon 97, 98
Hydroxybenzol 94
Hydroxycarbonsäure, 2- 100
Hydroxybenzylalkohol, 1- 126
Hydroxypropansäure, 2- 35, 37

Igelit 129
Indanthren 113
— -farbstoffe 109, 114
Indigo 108, 109, 114
— -farbstoffe 110
Insulin 76
Inversion 38
Invertzucker 38
Ionenbeziehung 154—157
Ionenbildung 160, 161
Ionenbindung 154—157, 160, 161
Ionengitter 155
Ionenverbindungen 154—157
—, Beispiele 157
—, Eigenschaften 156, 157
—, Zusammenhalt der 155
Isopren 116

Kaliumstearat 14
Kalkseife 22
Kalk-Sodaverfahren 26
Kaltvulkanisation 118
Kandiszucker 38
Karamel 38
Kautschuk, natürlicher 116—118
—, Eigenschaften 117
—, Gewinnung 116, 117
—, Konstitution 116
—, Verarbeitung 117, 118
Kautschuk, synthetischer 118—124
—, Gewinnung in Deutschland 119—122
—, Gewinnung in der Sowjetunion 122, 123
—, Verwendung 123, 124
Kekulé von Stradonitz, August 39, 86, 87, 90
Keratin 80
Kernseife 16, 17
Kesselstein 23
Kitte 129
Klare, H. 137
Kohlenhydrate 28
Kohlensäurediamid 82
Kohlensäuremonoamid 82
Kollodium 59
— -wolle 59
Kolloide 78, 79
Kossel, W. 154
Krapprot 108
Kresole 96, 97
K-Schale 142
Kryptonschale 144
Küpenfarbstoff 114
Kunstseiden 63—67
—, Allgemeines 63
—, Arten 63—66
—, Prinzip der industriellen Gewinnung 63
Kunststoffe 124
Kupferkunstseide 59, 63
Kupferzellwolle 67
Kupplungsreaktion 107

Lackmus 108
Lactalbumin 76, 80
Lactam 133, 134
— -synthese 133, 134
Lactoglobulin 80
Lactose 33, 37
Laevulose 36
Lanthaniden 144
Laugenverseifung 15, 16
Lebedew, S. W. 119, 122, 123
Leucin 74
Leukomalachitgrün 111
Lewis, G. N. 158
Ligninprobe 71
Linolensäure 5
Linolsäure 5
Lohgerberei 78

L-Schale 143
Lysol 97

Malachitgrün 111
Maltase 50
Maltose 33, 37, 50
Malzzucker 37
Mannose 31, 33
Margarine 10, 11, 14
Marggraf, A, 38
Marsden, E. 139
Mauvein 109
Mercer, J. 57
Mercerisation 57
Mersolate 22
Mersole 22
Metallbindung 162, 163
— -gitter 163
Methylbenzol 92, 93
Methylbutadien 116
Milchsäure 37
Milchzucker 37
Molekülgitter 159
Monobrombenzol 86
Monosaccharide 28—36
—, Allgemeines 28
—, Beispiele 35, 36
—, Bildung 32
—, Eigenschaften 32, 33
—, Struktur 28—32
—, Vorkommen 32, 33
M-Schale 143

Naphthalin 107, 108
Naphthol-AS-Entwicklungsfarbstoffe 113
Natriumalkylsulfonate 22
Natriumbenzolsulfonat 94
Natriumcellulosexanthogenate 60, 64
Natriumoleat 14, 21
Natriumpalmitat 14
Natriumphenolat 95
Natriumsalicylat 100
Natriumstearat 18, 21
Natriumxanthogenat 60
Natronverfahren 60
Neonschale 143
Nitratseide 63
Nitrobenzol 89, 102, 103
Nitrophenol 104
Nitrotoluol, 4- 103, 104
Novolacke 125
Nucleoproteide 80
N-Schale 143, 145
Nylon 132

Octadecadiensäure 5, 7
Octadecansäure 5
Octadecatriensäure 5
Octadecensäure 5
Öle 5—14 (s. auch Fette)
Ölsäure 5
Oktett 151—153
Oleopalmitostearin 6
Oligosaccharide 28, 32, 36
Optische Aktivität 34
Ordnungszahl 139, 141, 142, 146
Orlon 132
O-Schale 145
Ovalbumin 80

Palmitinsäure 5
Palmitodistearin 6
Papier 67—71
—, Allgemeines 67, 68
—, Herstellung 68, 69
—, Rohstoffe 68
— -sorten 69, 71
PeCe-Faser 132, 133
Pentahydroxyhexanal 28
Pentahydroxyhexanon 28
Pentosen 28
Pepsin 76
Peptidbindung 75
Perbunan 120, 123
Periodensystem 146—152
—, Hauptgruppen 146—152
—, Nebengruppen 152
Perkin, W. H. 109
Perlon 96, 132—137
—, Eigenschaften 135, 136
—, Herstellung 133—135
— -seide 135
—, Verwendung 136
Permutitverfahren 26, 27
Pflanzenglobuline 80
Phenol 94—96
—, Eigenschaften 94, 95
—, Gewinnung 95, 96
—, Homologe 96, 97
—, Verwendung 96
Phenophthalein 112
Phenoplaste 96, 125—129
—, Eigenschaften 127
—, Gewinnung 125—127
—, Verwendung 128, 129
Phenyl- 89
— -chlorid 89
— -diazoniumchlorid 106
— -methanal 98, 99
— -methanol 98
Phenylendichlorid 89
Phosphorproteide 80
Phthalein 101
— -farbstoffe 111, 112
Phthalsäure 101
Phthalsäureanhydrid 101
Pikrate 105
Pikrinsäure 96, 104, 105
Plaste 124—137
—, Allgemeines 124, 125
—, Entwicklung in der DDR 131, 132
—, Pheno- 125—129
— aus Polyvinylchlorid 129—131
Polyamide 134
— -fasern 96
Polybutadien 124
polycyclische Verbindungen 107, 108
Polymerisationsgrad 52, 59
Polypeptide 74—76
Polyplaste 124
Polysaccharide 28, 32, 48, 49, 57
Polythene 124
Polyvinylchlorid 124, 129
Preßharze 127
Preßstoffe 127
Prontosil 94
Propantriolester 5, 14
Propennitril 119, 120
Proteide 79, 80
Proteine 72, 77, 79
Proton 141
P-Schale 145
Ptyalin 50
Purpur 108
PVC 129, 130

Q-Schale 145

Racemat 35
racemisches Gemisch 35
Radioaktivität 138
Ramie 59
Raumisomerie 35
Reppe, W. 119, 134
Resite 127
Resitole 126
Resole 126
Resorcin 97
Rhamnose 28
Rhodiaspinnfaser 67
Rohzucker 46
Rohrzucker 40 (s. auch Zucker)
Rosanilin 111
— -farbstoffe 111
Rübenzuckergewinnung 40—47
—, Allgemeines 40
—, Eindampfen des Saftes 45, 46
—, Gewinnung des Rohzuckers 46, 47
—, Raffinieren 47
—, Reinigen des Diffusionssaftes 42, 43
—, Saftgewinnung 40—42

Runge, F. F. 96, 105
Rutherford, E. 139, 140

Saccharate 38
Saccharose 37, 38
Salicylsäure 100, 101
Schichtpreßstoffe 128
Schlack, P. 133
Schmierseifen 17
Scholler-Tornesch-Verfahren 62
Schützenberger, P. 73
Schwefelfarbstoffe 109
Schweizers Reagenz 57
Seidenraupenvirus 76
Seifen 5, 14—22
—, Allgemeines 14
— -arten 17
—, Calcium- 14, 19, 24
—, Eigenschaften 17—19, 21
—, industrielle Gewinnung 15—17
— -kern 15—19
— -leim 15—17
—, Magnesium- 14, 19, 24
—, Schwermetall- 14
—, Wasch- 14, 16
—, Waschwirkung 19—21
Selinski, N. D. 75
Serumalbumin 80
Sikkative 7, 14
Sinin, N. N. 90, 105, 109
Skleroproteine 80
Sommerfeld, A. 164
Sowpren 123
Soxhlet-Apparat 9
Spiegelbildisomerie 35
Spiritusbrennerei 53, 55
Stärke 28, 48—52
—, Eigenschaften 49
— -gewinnung 52
—, hydrolytischer Abbau 50, 51
—, Konstitution 51, 52
Stärke, Verwendung 52
—, Vorkommen 49
— -zucker 36
Stearinsäure 5
Stereochemie 91
Stereoisomerie 35
Strukturtheorie 90, 92
Styrol 119, 120
Sulfatverfahren 60, 61
Sulfatzellstoff 61
Sulfitverfahren 61
Sulfonamide 94
Sulfonsäuren 93, 94
Sulfonsäuregruppe 93
Svedberg, T. 76

Tabakmosaikvirus 76, 81
Tautomerie 29, 91
Tetrapeptid 75
Thioindigo 114
Tollenssche Ringformel 30
Tollwutvirus 76
Toluol 92, 93
Transurane 145
Traubenzucker 28
Trinitrophenol, 2,4,6- 96, 104, 105
Trinitrotoluol, 2,4,6- 104
Tripeptid 75
Triphenylmethan 111
— -farbstoffe 110, 111
Tristearin 6
Trommersche Probe 33
Trotyl 104
Trübungspunkt 21, 22
Tryptophan 78
Tyndalleffekt 78
Tyrosin 78

Unterlauge 15, 16
Unverdorben, P. 105
Valenzelektron 142, 145, 150
Verseifung 15
Vinylchlorid 129
Viscosekunstseide 59, 64—66
Viscoseverfahren 63, 67
Vollentsalzung 27
Vollsynthetische Fasern 132—137
—, Produktion in der DDR 136, 137

Waschmittel 19, 20, 22
Wasserenthärtung 23—26
Wasserhärte 23, 24
Wasserhärtebestimmung 24
Weichgummi 123
Weichgelit 130
Weißgerberei 78
Willstätter 62
Winkler-Littmann-Verfahren 134
Wöhler, F. 83
Wofatite 26, 27, 129
Wolcrylon 132

Xanthogenate 60
Xanthogensäure 60
Xanthoproteinreaktion 78
Xenonschale 145
Xylole 93

Zahlenbuna 120
Zechmeister, L. 62
Zellstoff 60—62
Zellwolle 66, 67 (s. auch Kunstseiden)
Zeolithe 26
Zucker 28—48
— -couleur 38
— -farbe 36
—, industrielle Gewinnung des Rübenzuckers 40—48
—, Rohrzuckergewinnung 47, 48
Zymase 33

ABBILDUNGEN

VEB Filmfabrik Agfa Wolfen (42); Zentrale Bildstelle G.m.b.H., Berlin (24, 30, 47, 50, 62, 64, 72, 87); VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld (81); Photo-Brüggemann, Leipzig (1, 3, 40); aus Балезин. Бесков: Выдающиеся русские ученые химики" (51, 55, 60); Dewag-Foto, Berlin (39); Fachbuchverlag, Leipzig (49, 78); VEB Farbenfabrik Wolfen (58, 59, 61); aus „Fernstudium der Lehrer, Chemie 10. Lehrbrief" (89, 91, 92, 93, 94, 95); Forschungsinstitut für Textiltechnologie, Karl-Marx-Stadt (45, 86); aus „Hruschka: Virus" (52); Verlag Junge Welt G.m.b.H., Berlin (17, 69); Helmut Körner, Dresden (41, 84, 85, 88); Maschinenfabrik Wilhelm Liebermann, Burg (6); Deutsches Museum für Länderkunde, Leipzig (63); aus „Ost-Rassow: Lehrbuch der chemischen Technologie" (46); VEB Plasta Preßstoffwerk Köppelsdorf (76); Institut für Chemie und Technologie der Plaste, Leipzig (82, 83); H. Reppin, Berlin (36, 37, 38); VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben (8, 9); Rolf Schönfeld, Magdeburg (4, 34, 35); VEB Verlag Technik, Berlin (65, 66, 67, 68, 70, 71, 79, 80); Volk und Wissen Volkseigener Verlag, Berlin, Bildstelle (10, 11, 12, 13, 14, 15, 26, 28, 32, 44, 54); Verlag Die Wirtschaft, Berlin (74); VEB Carl Zeiß, Jena (53).