DIE DEUTSCHE FERNSCHULE
LEHRBRIEFE FÜR FERN- UND SELBSTUNTERRICHT
VOLK UND WISSEN VERLAG · BERLIN / LEIPZIG

79. Kapitel: Die Bleigruppe I: Das Blei

C. Lehrgespräch

Lehrer: Wir haben neulich das Blei kennengelernt. Welche Eigenschaften des Bleis sind Ihnen bekannt?

Schüler: Blei ist sehr schwer. Es sieht fast nie metallisch glänzend, sondern meist trübe und grau aus. Es schmilzt leicht. Es ist giftig und ist weicher als viele andere Metalle.

L.: Versuchen Sie, mit dem Messer von diesem Bleirohr etwas abzuschaben!

S.: Das Bleirohr setzt nur geringen Widerstand entgegen. Man kann mit dem Taschenmesser sogar Bleispäne abschneiden.

L.: Versuchen Sie, das Blei mit der Kante einer Kupfermünze zu ritzen!

S.: Auch die Kupfermünze ritzt das Blei.

L.: Führen Sie den Ritzversuch mit dem Fingernagel durch!

S.: Mit dem Fingernagel kann ich das Blei nicht ritzen. – Doch wozu dienen diese Ritzversuche?

L.: Elemente und Mineralien sind nach ihrer Härte in einer Stufenfolge angeordnet. Nun wollen wir sehen, wo das Blei in dieser Stufenleiter steht.

S.: Wie bezeichnet man die einzelnen Stufen?

L.: Mit Zahlen. Die Leiter beginnt mit der Stufe 1 und endet mit der Härtestufe 10. Da die Elemente meist Zwischenwerte verkörpern und auch nicht immer für Proben zur Hand sind, hat man die Stufen durch allgemein bekannte Mineralien gekennzeichnet.

S.: Welches Mineral kennzeichnet dann die Härte der Stufe 1?

L.: Es ist der Talk, den Sie als Schneiderkreide kennen. – Für die Stufe 10 hat man ein Element in kristallinem Zustande gewählt. Nennen Sie es!

S.: Es ist die kristalline Modifikation des Kohlenstoffs, der Diamant. – Und welche Stufe nimmt dann das weiche Natriummetall ein, das wir mit dem Messer so bequem schneiden können?

L.: Es hat die Härtestufe 0,4, ist also viel weicher als die Schneiderkreide.

S.: Und das Blei?

L.: Blei hat die Härte 1,5. Die Härte des Bleis liegt zwischen der Härte des Talkes (1) und der Härte des Steinsalzes (2). Das Kupfer, welches wir ebenfalls

für unsere Versuche verwendeten, hat die Härte 3 und das Eisen die Härte 4,5. Die gesamte Stufenfolge nennt man die *„Ritzhärteskala"*.

S.: Warum gerade Ritzhärteskala und nicht einfach Härteskala?

L.: Weil jeder Stoff der niederen Härtestufe durch jeden Stoff einer höheren Stufe geritzt werden kann. Sie haben selbst festgestellt, daß Blei sowohl durch Kupfer als auch durch Eisen geritzt wird, nicht hingegen durch den Fingernagel.

S.: Steht dann der Fingernagel auch in der Härteskala?

L.: Nein. Außer der Festlegung, daß jede höhere Stufe die Stoffe der niederen Stufen ritzt, hat man noch folgende praktische Möglichkeiten einer angenäherten Härtebestimmung: Der Fingernagel ritzt die Härtestufe 1, die Kupfermünze die Härtestufe 2, Eisen die Stufe 3, Glas die Stufe 4, Stahl die Stufen 5 und 6, während alle höheren Stufen den Stahl ritzen und Funken von ihm abreißen.

S.: Das Funkensprühen kann ich mir hierbei nicht gut vorstellen!

L.: Den Versuch können Sie jederzeit unternehmen. Sicherlich tragen Sie bisweilen ein Paar Schuhe, auf deren Absätzen kleine Schutzeisen angebracht sind. Dann schlagen Sie mit diesen eisenbewehrten Absätzen einmal kräftig über eine Granitplatte auf dem Gehsteig einer Straße!

S.: Da gibt es Funken! Das haben wir früher als Kinder oft getan.

L.: Woraus besteht der Granit?

S.: Granit besteht hauptsächlich aus Quarz und Feldspat; dazwischen finden sich kleine Glimmerplättchen.

L.: Und welche Schlüsse erlaubt unser „Ritzversuch"?

S.: Daß Quarz oder Feldspat oder beide eine Ritzhärte von mehr als 5 haben.

L.: Richtig. Genaue Nachprüfungen ergeben für Feldspat die Härte 6 und für Quarz die Härte 7. Quarz ist also der Bestandteil des Granits, welcher die Funken aus den Absatzeisen herausschlägt. – Mit Hilfe der praktischen Härteproben können Sie jederzeit eine angenäherte Härtebestimmung durchführen. Wir wollen uns zu diesem Zwecke in einer kleinen Tabelle die wichtigsten Härtestufen und einige Beispiele dazu eintragen:

Ritzhärteskala

Härtestufe	*Mineral*	*Metall*	*Praktische Härteprüfung*
		0,4 Natrium	
1	Talk		Wird vom Fingernagel geritzt
		1,5 Blei	Wird von Kupfermünze geritzt
2	Steinsalz		
3	Kalkspat	3,0 Kupfer	Wird von Eisen geritzt
4	Flußspat		Wird von Glas geritzt
		4,5 Eisen	
5	Apatit	5 Nickel	Wird von Messer (Stahl) geritzt
6	Feldspat		Wird von Messer (Stahl) geritzt
7	Quarz		Ritzt Stahl unter Funkensprühen
8	Topas		Ritzt Stahl unter Funkensprühen
9	Korund	9 Chrom	Ritzt Stahl unter Funkensprühen
10	Diamant		

D. Wiederholung

1. Schildern Sie die Gewinnung des Bleis! [584]
2. Wozu dient der Bleiakkumulator? [588]
3. Beschreiben Sie die chemischen Vorgänge a) während der Ladung, b) während der Entladung des Bleiakkumulators! [590]
4. Wie lautet das Gesetz von der Erhaltung der Masse? [88]
5. Wie lautet das Gesetz von der Erhaltung der Energie? [589]

E. Prüfungsfragen

1. Welches ist das wichtigste Bleierz? Nennen Sie seinen bergmännischen und seinen chemischen Namen und die Formel!
2. Von welcher Säure leitet sich dieses Bleisalz ab?
3. Was verstehen Sie unter „Röstreduktion"?
4. Warum können wir Blei trotz seiner giftigen Eigenschaften zu Wasserleitungsrohren verarbeiten?
5. Welche Bleilegierungen sind Ihnen bekannt, und wozu werden sie verwendet?

F. Übungen

Stellen Sie die angenäherte Härte von Mineralien und Werkstoffen, die Ihnen zugänglich sind, mit Hilfe der Proben fest, die wir in der Ritzhärteskala festgelegt haben! Tragen Sie Ihre Beobachtungen in eine Tabelle ein!

80. Kapitel: Die Bleigruppe II: Die Bleiverbindungen – Das Zinn

C. Lehrgespräch

Lehrer: Im letzten Lehrgespräch erwähnten Sie, daß Blei fast nie metallisch glänzt. Wie ist diese Tatsache zu erklären?

Schüler: An der Luft überzieht sich das Blei mit einer schützenden Haut von Bleioxyd.

L.: Haben Sie beobachtet, wie dick diese Oxydschicht ist, als Sie das Bleirohr mit dem Messer abschabten?

S.: Ja. Die Oxydschicht bildet einen sehr dünnen Überzug über dem glänzenden Metall.

L.: In bezug auf sein Verhalten gegen Luft und Wasser zeigt das Blei eine Eigentümlichkeit, die wir an einem Versuche kennenlernen wollen. – Nehmen Sie 2 Bechergläser und füllen Sie in beide gleichviel frisch geschnittene Bleispäne! Gießen Sie dann in das erste Glas destilliertes Wasser und in das zweite die gleiche Menge Brunnen- oder Leitungswasser! Rühren Sie das Wasser in beiden Gläsern von Zeit zu Zeit um! Welchen Unterschied können Sie sehr bald zwischen beiden Lösungen bemerken?

S.: Das Wasser in dem einen Glase sieht viel trüber aus als im anderen.

L.: Welche Wasserprobe sieht trübe aus?
S.: Ausgerechnet das destillierte Wasser hat sich getrübt!
L.: Das Blei wird von destilliertem Wasser bei Gegenwart von Luft viel stärker angegriffen als von Brunnenwasser.
S.: Wie ist dieses merkwürdige Verhalten zu erklären?
L.: Durch die Verunreinigungen, welche in den natürlichen Wässern enthalten sind. Welche meine ich wohl?
S.: Das Brunnenwasser als natürliches Wasser enthält Härtebildner (z. B. Kalziumbikarbonat und Kalziumsulfat) gelöst. Diese bilden mit dem in Lösung gehenden Blei schwer lösliche Bleisalze (Bleikarbonat und Bleisulfat), die sich auf dem Metall als weiße Schutzschichten absetzen und es vor weiteren chemischen Angriffen schützen.
L.: Welche Reaktion geht das Blei mit dem destillierten Wasser ein?
S.: Mit reinemWasser bildet es bei Gegenwart von Luftsauerstoff Bleihydroxyd:

$$Pb + O + H_2O \longrightarrow Pb(OH)_2\downarrow.$$

Bildet das entstehende Bleihydroxyd auch eine Schutzschicht aus?
L.: Nein. Das Hydroxyd haftet nicht auf dem Blei. – Was ergibt sich aus dem chemischen Verhalten des Bleis für die Praxis?
S.: Wasserleitungsrohre aus Blei dürfen nur für natürliche Wässer verwendet werden, welche genügende Mengen von Härtebildnern in Lösung enthalten.
L.: Was ist in Neubauten zu beachten?
S.: In Neubauten ist das Wasser anfangs bleihaltig, bis die Innenwandung der Wasserleitungsrohre sich mit den schützenden Überzügen bedeckt hat. Die geringen gelösten Bleimengen wirken sich schädlich aus, weil sie im Körper gespeichert werden und zu schleichenden Bleivergiftungen führen können.
L.: Darum Vorsicht beim Genuß von Leitungswasser in Neubauten! – Wie werden Sie sich sinngemäß verhalten, wenn Sie aus den Ferien zurückkehren und von der Reise durstig sind?
S.: Ich werde das Wasser, das längere Zeit in Bleirohren gestanden hat, nicht trinken, sondern ablaufen lassen. Die lange Berührung zwischen Wasser und Metall erhöht den Prozentgehalt an gelöstem Blei.

D. Wiederholung

1. Nennen Sie die wichtigsten Fundorte für Zinnerze! [594]
2. Auf welches Verfahren gründet sich die deutsche Zinngewinnung? [594]
3. Wozu wird Zinn verwendet? [595]
4. Wie lautet die Formel von Blei(4)oxyd? [591]
5. Welche Rolle spielt Blei(4)oxyd im Bleiakkumulator? [590]

E. Prüfungsfragen

1. Welche Bleioxyde kennen Sie?
2. Welche Fällungen dienen zur Erkennung von Blei-Ion in Lösungen?
3. Wie ist das Nachdunkeln von alten Ölgemälden zu erklären?
4. Welche Wertigkeiten entfaltet Zinn in seinen Verbindungen?
5. Worauf beruht das Reduktionsvermögen des zweiwertigen Zinns?

1. Wieviel t flüssiges Chlor sind zur Entzinnung von 100 t Weißblechabfällen erforderlich, wenn der Zinnbelag 3% des Gesamtgewichtes beträgt [594]?
2. Wieviel Zinn(4)chlorid entsteht hierbei?

81. Kapitel: Die leichten Gebrauchsmetalle I: Das Magnesium

C. Lehrgespräch

Lehrer: Heute wollen wir die Langperiodendarstellung des Periodensystems (Tafel III) zur Hand nehmen und uns die basenbildenden Leichtmetalle genauer ansehen. In welche drei Gruppen werden sie eingeteilt?

Schüler: In die Gruppen der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und der Erdmetalle.

L.: Wodurch unterscheiden sich die Elemente dieser drei Gruppen?

S.: Durch ihre Wertigkeit. Die Alkalimetalle sind einwertig, die Erdalkalimetalle zweiwertig und die Metalle der Erden dreiwertig.

L.: Bilden Sie die Oxyde je eines Vertreters der drei Gruppen!

S.: Na_2O = Natriumoxyd (1. Hauptgruppe), CaO = Kalziumoxyd (2. Hauptgruppe) und Al_2O_3 = Aluminiumoxyd (3. Hauptgruppe).

L.: Lesen Sie aus der Tabelle die Namen der Alkalimetalle ab!

S.: Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Zäsium.

L.: Welche Reihenfolge haben Sie hierbei eingehalten?

S.: Ich habe die Elemente nach steigender Kernladungszahl genannt. Diese gibt die Anzahl der Protonen im Atomkern an.

L.: Welche gesetzmäßigen Eigenschaftsänderungen nehmen Sie innerhalb der Gruppe wahr?

S.: Das Atomgewicht steigt von 6,9 (Li) bis 132,9 (Cs).

L.: Welche Eigenschaft ist allen Leichtmetallen gemeinsam?

S.: Alle Leichtmetalle bilden Basen.

L.: Was wissen Sie über die graduellen Abstufungen der Basenbildung?

S.: Bei den einwertigen Alkalimetallen ist der basenbildende Charakter am stärksten ausgeprägt, in der Gruppe der Erdalkalimetalle ist er schwächer und bei den Erdmetallen am schwächsten entwickelt.

L.: Zeigt sich eine ähnliche Abstufung auch innerhalb der einzelnen Gruppen?

S.: Der basische Charakter nimmt mit steigendem Atomgewicht innerhalb einer Gruppe zu.

L.: Welches ist also das am stärksten basenbildende Element der Alkalimetalle?

S.: Es ist das Zäsium.

L.: Welches Erdalkalimetall ist am stärksten basenbildend?

S.: Das Barium.

L.: Vergleichen Sie die basenbildenden Eigenschaften des Bariums mit denen des Zäsiums!

S.: Das Zäsium ist stärker basenbildend als das Barium; es ist das am stärksten basenbildende Element überhaupt.

L.: Worauf beruht die Basenbildung der Leichtmetalle?

S.: Auf ihrem elektropositiven Charakter. Sie vereinigen sich mit der negativ elektrischen Hydroxylgruppe.

L.: Was können Sie über die allgemeine Reaktionsfähigkeit der Leichtmetalle aussagen?

S.: Die allgemeine Reaktionsfähigkeit nimmt mit dem elektropositiven Charakter, also mit steigender Kernladungszahl zu.

L.: Erinnern Sie sich noch eines Beispiels aus unseren Versuchsserien?

S.: Wir lernten, daß die Eigenschaften des Kaliums denen des Natriums sehr ähnlich sind, daß aber Kalium stärker als Natrium reagiert.

L.: Wegen dieser heftigen Reaktionsfähigkeit sind die Leichtmetalle der Alkaligruppe praktisch als Metalle nicht zu verwerten. – Nennen Sie mir die Elemente der Erden!

S.: Es sind die Elemente Bor, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium.

L.: Welche Gesetzmäßigkeiten können Sie auch in dieser Gruppe erwarten?

S.: Der basenbildende Charakter dieser dreiwertigen Elemente muß mit steigender Kernladungszahl zunehmen.

L.: Kennen Sie das erste Element dieser Gruppe, das Bor?

S.: Nein. Ich kenne nur Borax, der dem Wasser beim Waschen zugefügt wird.

L.: Viele moderne Waschmittel, Bleichmittel und Zahnpasten enthalten auch sauerstoffreiche Borverbindungen, die Perborate.

S.: Aus dem Namen „Perbor*at*" schließe ich, daß es sich um das Salz einer Sauerstoffsäure des Bors handelt, denn nur Salze von Sauerstoffsäuren enden auf „-at".

L.: Sie haben recht. Das Bor ist säurebildend; es bildet die Borsäure.

S.: Wie kommt dann das Bor in die Gruppe der basenbildenden Leichtmetalle hinein?

L.: Häufig zeigt sich im Periodensystem die Eigentümlichkeit, daß das erste Glied einer Gruppe etwas abweichende Eigenschaften aufweist. Außerdem bringt die Natur meist fließende Übergänge hervor. Auch das Aluminium besitzt neben basenbildenden Eigenschaften noch säurebildende. Wie nennt man solche Elemente?

S.: Amphotere Elemente.

L.: Beim Gallium, Indium und Thallium ist der basenbildende Charakter weiter verstärkt, wenngleich auch diese Elemente noch schwach amphoter sind. – Inwiefern ist das Auftreten säurebildender Eigenschaften in der Gruppe der Erdmetalle für uns nicht überraschend?

S.: Das Bor ist das Übergangsglied zwischen dem schwach basenbildenden Beryllium und dem schwach säurebildenden Kohlenstoff in der zweiten Periode. Die Erdmetalle bilden also den fließenden Übergang zwischen den basenbildenden Elementen und den säurebildenden Elementen der Hauptgruppen.

L.: Auch die anschließende 4. Hauptgruppe zeigt Übergangsformen. Welche meine ich wohl?

S.: Vielleicht das Zinn und das Blei? Dies sind doch Metalle, die in die Gruppen der Nichtmetalle eingereiht sind.

L.: Kohlenstoff und Silizium haben sauren Charakter; auch Germanium ist noch schwach sauer. Das Zinnhydroxyd ist ausgesprochen amphoter und bildet sowohl Säuren als auch Basen. Das Bleihydroxyd ist schon vorwiegend basisch. – Fassen Sie noch einmal die soeben erörterten Gesetzmäßigkeiten zusammen!

S.: 1. Der Basencharakter nimmt innerhalb der einzelnen Perioden von der ersten Hauptgruppe bis zur 7. Hauptgruppe beständig ab, während der Säurecharakter in gleicher Richtung zunimmt. 2. Der Basencharakter nimmt innerhalb der einzelnen Gruppen mit steigender Kernladungszahl zu und der Säurecharakter ab. 3. Die Übergangselemente sind oft amphoter.

L.: Bald sprechen Sie von Perioden, bald von Gruppen. Erläutern Sie mir noch die beiden Begriffe!

S.: Die Perioden sind die waagerechten Reihen des Periodensystems. Die Gruppen sind die senkrechten Reihen, in denen Elemente mit weitgehenden Ähnlichkeiten in Eigenschaften und Verbindungsformen zusammengefaßt sind.

D. Wiederholung

1. Was verstehen Sie unter Schmelzflußelektrolyse? [598]
2. Was ist Magnesiazement? Wozu wird er verwendet? [601]
3. Welche Doppelsalze des Magnesiums sind Ihnen bekannt? [597]
4. Wozu werden die Magnesiumlegierungen verwendet? [600]
5. Wie schützt man Magnesiumlegierungen vor chemischen Angriffen? [600]
6. Welche physikalische Eigenschaft macht das Magnesium besonders wertvoll für die Technik? [599], [600]

E. Prüfungsfragen

1. Wie verhält sich Magnesium an der Luft?
2. Welchem chemischen Vorgang gleicht die technische Gewinnung des Magnesiumoxyds aus Magnesit? – Inwiefern?
3. Nennen Sie die wichtigsten Magnesiumlegierungen!
4. Woraus bestehen die Magnesiasteine?
5. Inwiefern wirkt Magnesium reduzierend?

F. Übungen

Schreiben Sie aus dem Kopf die Namen der drei Hauptgruppen der Leichtmetalle nieder! Setzen Sie unter die drei Namen alle Ihnen bekannten Leichtmetalle in richtiger Gruppenanordnung und innerhalb der Gruppen nach steigender Kernladungszahl! Deuten Sie durch Pfeile die Zunahme bzw. Abnahme des basenbildenden und des säurebildenden Charakters an!

C. Lehrgespräch

Lehrer: Obwohl das Aluminium kein edles Metall ist, hält es sich doch an der Luft ziemlich unverändert. Worauf beruht seine Haltbarkeit an der Luft?

Schüler: Das Metall überzieht sich mit einer dünnen Oxydschicht. – Aber diese Oxydschicht ist doch gar nicht zu sehen!

L.: Das Oxyd ist durchscheinend und daher auf dem Metall unsichtbar. Es schützt das Metall wie ein Firnisüberzug.

S.: Was passiert, wenn das Oberflächenhäutchen durch einen Kratzer verletzt wird?

L.: Dann bildet sich die Schicht an der verletzten Stelle selbsttätig von neuem. Gegen Chemikalien aber ist das Aluminium sehr empfindlich und wird von Säuren und von Basen angegriffen und gelöst. Schreiben Sie die entsprechende Reaktion mit der Salzsäure auf und denken Sie hierbei an die Wertigkeit des Aluminiums!

S.: Al ist dreiwertig, also muß ich drei Moleküle Salzsäure nehmen:

$$2\ Al + 6\ HCl \longrightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ H_2\uparrow$$

L.: Was geschieht in einer wässerigen Lösung des Aluminiumchlorids?

S.: Das Salz dissoziiert und reagiert mit dem Lösungswasser unter Bildung von Aluminiumhydroxyd und Salzsäure:

$$Al'''(Cl')_3 + 3H^{\cdot}\,OH' \longrightarrow Al(OH_3) + 3\,H^{\cdot}\,Cl'.$$

L.: Was wissen Sie vom Aluminiumhydroxyd?

S.: Es ist eine sehr schwache Base.

L.: Was heißt das?

S.: Der Dissoziationsgrad des Aluminiumhydroxyds ist gering; es sind nur verschwindend wenige Moleküle in Ionen gespalten.

L.: Wie verhält sich die Salzsäure in der Lösung?

S.: Salzsäure ist eine starke Säure, d. h. fast alle Salzsäuremoleküle sind dissoziiert.

L.: Welche Schlußfolgerungen ziehen Sie hieraus?

S.: In der Lösung sind viele Wasserstoff-Ionen, aber nur wenige Hydroxyl-Ionen vorhanden. Die Salzlösung reagiert sauer.

L.: Lösen Sie in einem Becherglas etwas Aluminiumchlorid in Wasser auf! Fügen Sie vorsichtig wenig Kalilauge hinzu. Was sehen Sie?

S.: Es entsteht ein Niederschlag.

L.: Was wird das wohl sein?

S.: $AlCl_3 + 3\ KOH \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3\ KCl$. Es ist Aluminiumhydroxyd.

L.: Fügen Sie noch mehr Kalilauge hinzu! Was beobachten Sie?

S.: Der Niederschlag löst sich wieder auf, und wir erhalten eine klare Lösung. – Das kann ich nicht verstehen.

L.: Denken Sie an unser voriges Lehrgespräch!

S.: Aluminium gehört zu den amphoteren Elementen. Also muß das Aluminiumhydroxyd beim Zusammentreffen mit Säuren basisch und beim Zusammentreffen mit Basen sauer reagieren.

L.: Ja. Das Aluminiumhydroxyd enthält auch Wasserstoff, und dieser verhält sich beim Zusatz von Kalilauge wie der Wasserstoff einer sehr schwachen Säure. – Wie können Sie diese Tatsache formelmäßig ausdrücken?

S.: Die Verbindung $Al(OH)_3$ verhält sich jetzt wie H_3AlO_3, wobei $(AlO_3)'''$ der Säurerest ist.

L.: Erwärmen Sie etwas Aluminium und Kalilauge in einem Probierglas!

S.: Es entwickelt sich ein Gas. Das ist wohl der Wasserstoff?

L.: Ja. Bilden Sie die chemische Gleichung!

S.: $Al + 3\,KOH \longrightarrow K_3AlO_3 + 3\,H\uparrow$.

L.: Wie heißt die entstandene Aluminiumverbindung?

S.: K_3AlO_3 heißt Kaliumaluminat.

L.: Wie können Sie das entstehende Gas als Wasserstoff nachweisen?

S.: Beim Anbrennen verpufft es anfangs mit zurückgebliebenem Luftsauerstoff im Reagenzglas infolge Knallgasexplosion; dann brennt es ruhig mit schwachblauer Flamme ab.

D. Wiederholung

1. Schildern Sie die Aluminiumgewinnung! [603]
2. Zeichnen Sie den Aluminiumschmelzofen im Schnitt und erklären Sie seine Wirkungsweise! [603]
3. Welche Aluminiumlegierungen kennen Sie? Woraus bestehen diese? [606]
4. Wozu werden die Aluminiumlegierungen verwendet? [606]
5. Welche Aufgabe hat das Eloxalverfahren? [607]
6. Wie wird die beabsichtigte Wirkung erzielt? [607]

E. Prüfungsfragen

1. Was versteht man unter amphoteren Stoffen?
2. Welche Formel hat Aluminiumsulfat?
3. Was ist Alaun?
4. Bilden Sie die Reaktionsgleichungen
   a) für das Zusammentreffen von Aluminiumhydroxyd mit Salzsäure,
   b) für das Zusammentreffen von Aluminiumhydroxyd mit Natronlauge!
5. Lesen Sie die aufgeschriebenen Gleichungen stoffmäßig und mengenmäßig!

F. Übungen

1. Berechnen Sie das Molekulargewicht von Kaliumsulfat, Aluminiumsulfat, Alaun und Aluminiumhydroxyd!
2. Wieviel Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ können Sie aus 18 g Aluminiumhydroxyd gewinnen? (Siehe [610]!)
3. Wieviel kristallisierter Alaun $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$ läßt sich daraus herstellen?
4. Wieviel Prozent macht das Kristallwasser im Alaunkristall aus?

C. Lehrgespräch

Lehrer: Heute wollen wir uns über die Entwicklung unterhalten, welche die Atomforschung im Laufe der Zeit genommen hat. Wer begründete zunächst die Lehre von den Atomen?

Schüler: Der Engländer John Dalton definierte 1808 die Atome als die mechanisch nicht weiter zerlegbaren kleinsten Teilchen der Elemente.

L.: Erst 90 Jahre später entdeckte John Thomson die Elektronen. Während des ersten Weltkrieges fand dann sein Schüler Ernest Rutherford das positiv geladene Proton als weiteren Atombaustein. Wer gab uns anschließend das anschauliche Bild des Atombaues?

S.: Es war der Däne Niels Bohr, der uns das Atom als ein elektrisches Planetensystem aufzeichnete, in dem die negativ geladenen Elektronen um den positiv geladenen Atomkern kreisen.

L.: Damit hatten die ersten zwei Jahrzehnte dieses Jahrhunderts eine gefestigte Vorstellung vom Atombau ausreifen lassen.

S.: Warum ist man dann nicht gleich zur Atomzertrümmerung geschritten, nachdem der Aufbau des Atoms bekannt war?

L.: Der Atomkern ist viel zu klein, als daß man ihn mit gewöhnlichen Mitteln fassen könnte. Außerdem halten unvorstellbar große Bindekräfte die einzelnen Teile des Kernes zusammen. Erst das Radium half uns weiter. Wodurch zeichnet sich dieses Element aus?

S.: Es zerfällt langsam unter Aussendung radioaktiver Strahlung.

L.: Welcher Art ist die Radiumstrahlung?

S.: Das Radium sendet Alpha-Strahlen (α-), Beta-Strahlen (β-) und Gamma-Strahlen (γ-) aus.

L.: Woraus bestehen die α-Strahlen?

S.: Aus Helium.

L.: Dies ist nicht ganz richtig. Die Alphastrahlen sind Heliumatome ohne die beiden Elektronentrabanten, d. h. ...

S.: Es sind Heliumkerne.

L.: Zeichnen Sie das Bild dieser Heliumkerne auf!

S.:  Der Heliumkern besteht aus zwei positiv geladenen Protonen und zwei elektrisch ungeladenen Neutronen.

L.: Welche Masse besitzt der Heliumkern?

S.: Er hat die Masse 4.

L.: Rutherford kam nun auf den genialen Einfall, mit Alphapartikeln, die mit einer Geschwindigkeit von 20000 km/s aus dem Radium austreten, Atomkerne zu bombardieren, um sie zu zerschlagen. Welche Schwierigkeiten ergaben sich hierbei in der Praxis?

S.: Die Alphapartikel sind verhältnismäßig schwer und haben zwei positive Ladungen. Der Atomkern, der ebenfalls stark positiv geladen ist, hat das Bestreben, die Alphateilchen abzustoßen, wenn sie nicht mit ganz besonders hoher Geschwindigkeit auftreffen.

L.: Viel besser geeignet ist in dieser Beziehung das Proton. Welchen Aufbau besitzt das Proton?

S.: Es ist das von seinem Elektron befreite Wasserstoffatom und entspricht damit dem Wasserstoffkern.

L.: Zeichnen Sie das Proton auf!

S.: ⊕

L.: Warum ist das Proton als Atomgeschoß besser geeignet?

S.: Es hat die Masse 1 und ist nur einfach positiv geladen. – Warum hat man das Proton nicht gleich verwendet?

L.: Es wird nicht auf radioaktivem Wege ausgestoßen, sondern muß erst künstlich durch Abstreifen des Elektrons vom Wasserstoffatom, durch Ionisation, hergestellt werden. Daher hat es im Entwicklungszustande keine Geschwindigkeit und muß erst durch ein elektrisches Potential beschleunigt werden.

S.: Warum hat man nicht das ungeladene elektrische Neutron ○ verwendet? Es hat doch auch nur die Masse 1 und wird nicht vom positiv geladenen Atomkern abgestoßen.

L.: Wegen seines elektrisch neutralen Zustandes war es zunächst nicht zu fassen und auf große Geschwindigkeiten zu bringen.

S.: Wie hat man dies neuerdings zuwege gebracht?

L.: Man hat das Neutron überlistet, indem man den schweren Wasserstoff als Atomgeschoß verwendete.

S.: Was ist denn das?

L.: Es ist ein Wasserstoff-Isotop mit der Masse 2. Können Sie den Kernaufbau dieses Isotops zeichnerisch darstellen?

S.: Es muß im Kern außer dem Proton des gewöhnlichen Wasserstoffs noch ein Neutron vorhanden sein: 

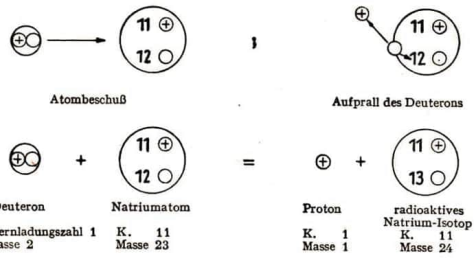
L.: Dieses Doppelpartikel, das den Namen „Deuteron" trägt und das durch Beseitigung des dazugehörigen Elektrons gewonnen wird, ist positiv geladen und kann elektrisch beschleunigt werden.

S.: Wie wirkt das Deuteron auf beschossene Atomkerne ein?

L.: Beim Auftreffen auf einen Atomkern bricht das Doppelgeschoß auseinander; das positiv geladene Proton wird von der Elektronenhülle zurückgehalten, während das Neutron weiterfliegt und in den Kern eindringen kann. Hat das Deuteron eine sehr hohe Geschwindigkeit, so gelangt es auch als Ganzes in den Kern hinein. Was ist dann die Folge?

S.: Im ersten Falle wird die Masse um 1 erhöht; im zweiten Falle hingegen wird die Kernladungszahl um 1 erhöht und die Masse um 2.

L.: So gelang es Lawrence, Deuteronen mit 1,7 Millionen Elektronenvolt zu erzeugen und auf Natrium-Atome abzuschießen. Bei ihrem Auftreffen auf das Natrium-Atom wird das Neutron vom Natriumkern verschluckt. Es bildet sich ein radioaktives Natrium-Isotop mit der Massenzahl $23 + 1 = 24$. Es zerfällt in 15 Stunden wieder zur Hälfte und sendet eine Gammastrahlung aus, die dreimal so durchdringend ist wie die des Radiums. Damit war die Monopolstellung des Radiums erschüttert. Bereits 1942 verfügte man über etwa 360 künstlich radioaktiv gemachte Substanzen.



S.: Wie entstehen die Transurane?

L.: Vom Uran sind mehrere Isotope bekannt. Das Uran-Isotop 235 gibt Neutronen ab, mit deren Hilfe das Uran-Isotop 238 über die Zwischenstufe Uran 239 hinweg schließlich zum Plutonium 239 aufgebaut wird.

S.: Wie weit sind wir jetzt im Aufbau der Transurane fortgeschritten?

L.: Seit 1945 ist das Curium, das Element 96, als schwerster bisher gefundener Stoff bekannt geworden. Es entsteht durch Bombardierung des Plutoniums mit Alphateilchen.

Im September 1947 wurde bekanntgegeben, daß es amerikanischen Forschern gelungen ist, dieses Curium chemisch zu isolieren. Damit ist die Möglichkeit gegeben, aus Curium auch ein Element mit der Ordnungszahl 97 aufzubauen. Diesen Aufbau durchzuführen ist eine der nächsten Aufgaben der Atomforschung.

D. Wiederholung

1. Was besagt die Rutherfordsche Hypothese vom radioaktiven Zerfall? [612]
2. Welche Elemente zeigen natürlichen radioaktiven Zerfall? ([613] und das Periodensystem Tafel II und III)
3. Erklären Sie den Begriff „Zerfallsreihe"! ([613] und Tabelle 14.)

E. Prüfungsfragen

1. Aus welchen Komponenten besteht die radioaktive Strahlung?
2. Wodurch zeichnen sich die radioaktiven Strahlungen aus?
3. Welche Atombruchstücke finden sich in den radioaktiven Strahlungen?
4. Welche Teilchen dienen als Geschosse bei der Atomumwandlung?
5. Wie erhalten diese Geschosse die notwendigen hohen Geschwindigkeiten?

F. Übungen

entfallen.

84. Kapitel: Übersicht über die Hauptgruppen I bis III (Leichtmetalle)

C. Lehrgespräch

Lehrer: Welche Rolle spielen heute die Leichtmetalle in der Technik?

Schüler: Sie werden in den Fällen angewendet, wo es auf besondere Leichtigkeit des Werkstückes ankommt, so z. B. im Automobilbau. Außerdem werden sie weitgehend im Baugewerbe verwendet.

L.: Die gleiche Bedeutung kommt ihrer Anwendung für Gebrauchsgegenstände des täglichen Lebens zu. Täglich tragen wir z. B. einen Bund Schlüssel mit uns herum. Welche Erleichterung würde es bedeuten, wenn alle Schlüssel aus Leichtmetallen hergestellt wären! – Warum ist man nicht früher auf den Gedanken gekommen, solche Gegenstände aus Leichtmetallen anzufertigen?

S.: Weil Leichtmetalle allein nicht die genügende Härte und Festigkeit besitzen; sie sind meist zu weich.

L.: Können Sie darüber genauere Angaben machen? Einige Leichtmetalle erwähnten wir bei der Besprechung der Ritzhärteskala.

S.: Die Alkalimetalle Kalium und Natrium sind wachsweich; sie haben die Härte 0,4.

L.: Die Erdalkalimetalle haben eine durchschnittliche Härte von 2,5. So besitzt Kalzium die Härte 2,3 und Magnesium die Härte 2,6. Das Erdmetall Aluminium hat die Härte 2,9. – Welche Härte besitzt dagegen das Eisen?

S.: Eisen hat die Härte 4,5.

L.: Was ist also zu tun, wenn wir Leichtmetalle technisch verwerten wollen?

S.: Wir müssen Härte und Festigkeit durch Legieren mit geeigneten Stoffen steigern.

L.: Nennen Sie hierfür Beispiele!

S.: Durch Kupferzusatz wird die Festigkeit des Aluminiums erhöht. Eine derartige Legierung ist z. B. das Duralumin.

L.: Ja. „durus" (lat.) heißt hart; es ist also ein „Hartaluminium".

D. Wiederholung

1. Nennen Sie die wichtigsten Leichtmetalle! [618] bis [620]
2. Ordnen Sie dieselben in die 3 ersten Hauptgruppen ein! [618] bis [620]
3. Wie erfolgt die Basenbildung in den einzelnen Gruppen? [618] bis [620]
4. Welche Beziehungen bestehen zwischen der Stärke der Basen und der Gruppenzugehörigkeit der einzelnen Leichtmetalle? [618] bis [620]

E. Prüfungsfragen

1. Welche Zusammenhänge bestehen zwischen der Gruppenzugehörigkeit der einzelnen Leichtmetalle und der Wertigkeit?
2. Welche Gruppe von Leichtmetallen hat das größte Reaktionsvermögen?
3. Woran erkennen Sie dies beim Betrachten der Spannungsreihe [525]?
4. Welche Gruppe läßt sich technisch am leichtesten verwenden?

F. Übungen

1. Prägen Sie sich die allgemeinen Eigenschaften der 1.–3. Hauptgruppe gut ein! Versuchen Sie hierbei die Gesetzmäßigkeiten im Aufbau des Periodensystems zu erkennen und gedanklich festzuhalten!
2. Arbeiten Sie an Hand dieser Zusammenstellung noch einmal die Lehrabschnitte durch, in denen die Leichtmetalle behandelt werden! Na [197] bis [201]; K [202], [203]; Mg [597] bis [599]; Ca [204], [205]; Ra [611]; B [640]; Al [602] bis [605]. Suchen Sie hierbei in den Einzelbesprechungen die gesetzmäßigen Zusammenhänge der Übersichtsabschnitte wiederzuerkennen!

85. Kapitel: Übersicht über die Hauptgruppen IV bis VIII

C. Lehrgespräch

Lehrer: Beim vorigen Lehrgespräch erwähnten wir das Duralumin als „Hartaluminium". Welche Nachteile hat diese Legierung?
Schüler: Kupferhaltige Aluminiumlegierungen sind nicht korrosionsfest.
L.: Wie können Sie die Korrosionsfestigkeit des Aluminiums erhöhen?
S.: Durch Magnesiumzusatz, z. B. beim Hydronalium.
L.: Eine bestimmte Legierung ist also nie für alle Zwecke geeignet. Die Legierungen werden den geforderten Eigenschaften der Werkstücke durch ihre Zusammensetzung besonders angepaßt. – Wenn das geringe spezifische Gewicht für die Anwendung der Leichtmetalle spricht, so spricht außer der Weichheit noch ein anderer Faktor dagegen. Welcher ist das?
S.: Die Leichtmetalle stehen in der Spannungsreihe am weitesten links.
L.: Was bedeutet das?
S.: Die Leichtmetalle werden leicht oxydiert, und zwar besonders die einwertigen und die zweiwertigen Leichtmetalle.
L.: Daher war die Anwendung der spezifisch leichten Magnesiumlegierungen erst möglich, als man gelernt hatte, die Werkstücke durch Beizen mit einer Oberflächenschutzschicht zu überziehen. – Wie kann man Aluminium besonders gut vor chemischen Angriffen schützen?
S.: Durch Eloxieren, d. h. durch anodische Oxydation der Werkstücke.

D. Wiederholung

1. Nennen Sie die wichtigsten Nichtmetalle! [621] bis [624]
2. Ordnen Sie dieselben in die zugehörigen Hauptgruppen ein! [621] bis [624]
3. Was wissen Sie über die Säurebildung der einzelnen Gruppen und über die Stärke der betreffenden Säuren? [621] bis [624]
4. Stellen Sie die Hauptwertigkeiten der einzelnen Gruppen zusammen! (Tafel III)

E. Prüfungsfragen

1. Welche Zusammenhänge bestehen zwischen der Gruppenzugehörigkeit der einzelnen Nichtmetalle und der Wertigkeit?
2. Welche Gruppe von Nichtmetallen hat das größte Reaktionsvermögen?
3. Welche Eigenschaften nehmen im allgemeinen innerhalb der einzelnen Gruppen mit steigendem Atomgewicht zu?

F. Übungen

1. Prägen Sie sich die allgemeinen Eigenschaften der 4.–8. Hauptgruppe gut ein! Versuchen Sie hierbei die Gesetzmäßigkeiten im Aufbau des Periodensystems zu erkennen und gedanklich festzuhalten!
2. Arbeiten Sie an Hand dieser Zusammenstellung noch einmal die Lehrabschnitte durch, in denen die Nichtmetalle behandelt werden! C [313] bis [321] und [638]; Si [393] und [639]; N [228] und [635]; P [282] bis [290] und [636]; As [306] bis [311] und [637]; Sb [637]; Bi [637]; O [47] bis [49], [56] bis [58] und [633]; S [135] bis [140] und [634]; F [630]; Cl [124] bis [134] und [631]; Br [632]; J [632]; H [78] bis [84] und [629]. Suchen Sie hierbei in den Einzelbesprechungen die gesetzmäßigen Zusammenhänge der Übersichtsabschnitte wiederzuerkennen!

G. Gesamtwiederholung (79.–85. Kapitel)

1. Nennen Sie die Formel des Bleioxyds!
2. Unter welchen Bedingungen entsteht diese Verbindung?
3. Wie sieht das Bleioxyd aus?
4. Bei welchem Versuche lernten wir die Verbindung kennen?
5. Welche Eigenschaften besitzt Blei(4)oxyd?
6. Wo haben wir diese Verbindung kennengelernt?
7. Welche Bleierze sind Ihnen bekannt?
8. Wie kann aus ihnen Blei gewonnen werden?
9. Was ist beim Umgange mit Blei und Bleiverbindungen zu beachten?
10. Wo gibt es Zinnerzvorkommen?
11. Was verstehen Sie unter Chlorentzinnung?
12. Was ist Stanniol? Was ist Weißblech?
13. Welche Magnesiumverbindungen kommen in der Natur vor?
14. Wie werden die Leichtmetalle gewonnen?
15. Wie verhält sich Magnesium zum Luftsauerstoff?
16. Was ist Letternmetall? Was ist Elektron? Was ist Duralumin?
17. Was ist Thermit, und wozu wird es verwendet?
18. Welche Rolle spielen die Leichtmetalle in den metallurgischen Prozessen?
19. Wozu dient das Eloxalverfahren?
20. Wie wird dieses Ziel erreicht?
21. Was sind amphotere Stoffe?

Überblick über die anorganische Chemie

86. Kapitel: Überblick über die einwertigen und zweiwertigen Nichtmetalle

C. Lehrgespräch

Lehrer: Heute wollen wir einmal über die Möglichkeiten der Bromgewinnung in Deutschland nachdenken. Zu welcher Gruppe von Elementen gehört Brom?

Schüler: Brom gehört in die Gruppe der einwertigen Nichtmetalle, die man als Halogene bezeichnet.

L.: Nennen Sie andere Elemente, die ebenfalls zu den Halogenen zählen!

S.: Fluor, Chlor und Jod.

L.: Können Sie eine Vermutung äußern, wo wir in der Natur Brom finden müssen?

S.: Da die Elemente einer Gruppe sich chemisch sehr ähnlich verhalten, ist anzunehmen, daß sie in ähnlichen Verbindungen und auch in ähnlichen Lagerstätten auftreten. Das Chlor kommt als Kochsalz im Meerwasser vor, daher müßte wohl auch das Brom im Meerwasser zu finden sein.

L.: Wir finden es nicht nur im Meerwasser, sondern auch ...

S.: ... in den Steinsalzlagern, die sich durch Austrocknung abgeschlossener Meeresteile gebildet haben.

L.: In Deutschland benutzt man als Ausgangsverbindung der Bromdarstellung hauptsächlich den Bromcarnallit, ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6\,H_2O$. Es findet sich in größeren Mengen in den Endlaugen der Kalisalze bei der Kaliumchloridgewinnung.

S.: Wie können wir das Brom aus diesem Salz in Freiheit setzen?

L.: Denken Sie an die chemische Affinität innerhalb der Gruppe der Halogene!

S.: Die Affinität nimmt vom Fluor über Chlor und Brom zum Jod hin ab. Chlor ist chemisch reaktionsfähiger als Brom, dieses wieder reaktionsfähiger als Jod.

L.: Bei chemischen Umsetzungen verdrängt stets der Stärkere den Schwächeren, also ...?

S.: Brom muß in der Lage sein, Jod aus seinen Salzen zu verdrängen. Chlor kann sowohl Brom als auch Jod in Freiheit setzen, und das Fluor kann alle übrigen Halogene aus ihren Verbindungen verdrängen.

L.: Wie werden Sie also Brom gewinnen können?

S.: Durch Einwirkung von Chlor auf den Bromcarnallit.

L.: Bilden Sie die Reaktionsgleichung zwischen Kaliumbromid und Chlor!

S.: $2\,KBr + Cl_2 \longrightarrow 2\,KCl + Br_2$.

L.: Bilden Sie die Reaktionsgleichung zwischen Magnesiumbromid und Chlor!

S.: $MgBr_2 + Cl_2 \longrightarrow MgCl_2 + Br_2$.

L.: In welchen technischen Apparaturen wird eine besonders gute Durchmischung einer Flüssigkeit mit einem Gase erzielt?

S.: In den Rieseltürmen. In ihnen erfolgt z. B. die Absorption von Ammoniakgas durch Wasser im Gaswerk.

L.: In der Praxis läßt man die bromhaltigen Endlaugen in einem mit Zwischenböden versehenen Rieselturme herabrieseln und leitet ihnen einen Chlorstrom entgegen. Das Chlor vermischt sich mit der Mutterlauge, wobei das Brom vom Chlor ausgetrieben wird.

S.: Dann kann man das Jod wohl in der gleichen Weise gewinnen?

L.: Theoretisch können wir es ebenfalls durch Chlor aus seinen Verbindungen in Freiheit setzen. In der Praxis verfährt man allerdings anders. – Wir haben bereits gelernt, wo man Jodverbindungen besonders stark angereichert zur Verfügung hat.

S.: Bei der Gewinnung des Chilesalpeters besitzen die Endlaugen einen relativ hohen Prozentsatz von Jodverbindungen.

L.: In diesen Mutterlaugen kommt Jod namentlich als Natriumjodat vor. Bilden Sie die Formel!

S.: Natriumjodat ist das Natriumsalz der Jodsäure HJO_3; es hat die Formel $NaJO_3$.

L.: Auf die dem Jodsalz zugrunde liegende Jodsäure lassen wir schweflige Säure als Reduktionsmittel einwirken. – Inwiefern betätigt sich die schweflige Säure als Reduktionsmittel?

S.: Schweflige Säure H_2SO_3 geht unter Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure H_2SO_4 über.

L.: Durch Sauerstoffentzug wird die Jodsäure zu Jodwasserstoff reduziert. Bilden Sie die Reaktionsgleichung!

S.: Es sind drei Moleküle schweflige Säure erforderlich, um die drei Sauerstoffatome der Jodsäure aufzunehmen: $HJO_3 + 3\,H_2SO_3 \longrightarrow 3\,H_2SO_4 + HJ$.

L.: Die Jodsäure führt dann gleichzeitig die Rückoxydation des Jodwasserstoffs zu Jod durch: $HJO_3 + 5\,HJ \longrightarrow 3\,H_2O + 3\,J_2$.

S.: Die Jodgewinnung verläuft also in zwei Stufen. Die erste Stufe ist eine Reduktion der Jodsäure zu Jodwasserstoff, die zweite Stufe eine Rückoxydation des Jodwasserstoffs durch Jodsäure.

L.: In der Praxis gibt man nur $^5/_6$ der nach der ersten Reaktion erforderlichen Menge schweflige Säure zu: $2\,HJO_3 + 5\,H_2SO_3 \longrightarrow 5\,H_2SO_4 + H_2O + J_2$. Es bleibt dann die zur Rückoxydation erforderliche Menge von Jodsäure übrig, so daß man direkt das gewünschte Jod erhält.

D. Wiederholung

1. Wie gewinnen Sie Wasserstoff im Labor? Schildern Sie das Verfahren! [78]
2. Wie wird Wasserstoff großtechnisch hergestellt? [76], [267], [270]
3. Schildern Sie das autogene Schweißen! [58], [84]
4. Beschreiben Sie das autogene Schneiden! [58]
5. Wozu wird der Schwefel technisch verwendet? [140]
6. Nennen Sie die vier Halogene, nach steigendem Atomgewicht geordnet! (Tafel III]
7. Was wissen Sie über die Reaktionsfähigkeit der Halogene? [624]
8. Nennen Sie die Elemente, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind! [Tabelle 1]

E. Prüfungsfragen

1. Unter welcher Bedingung wirkt das Chlor bleichend?
2. Wie ist die Bleichwirkung des Chlors zu erklären?
3. Bei welchen Prozessen wird Chlor frei?
4. Wo wird in diesem Falle das Chlor in Freiheit gesetzt, und welche anderen Endprodukte entstehen außerdem?
5. Wie kann Sauerstoff nachgewiesen werden?
6. Wie kann Wasserstoff nachgewiesen werden?
7. Was versteht man unter „stillen Verbrennungen"?
8. Nennen Sie Beispiele stiller Verbrennungen!

F. Übungen

1. Wieviel l Chlorgas (18° C, 760 mm Hg) werden gebraucht, um aus 25 g Bromcarnallit das Brom in Freiheit zu setzen?
2. Wieviel g Brom entstehen hierbei?

87. Kapitel: Überblick über die dreiwertigen und vierwertigen Nichtmetalle

C. Lehrgespräch

Schüler: Während meines Ferienaufenthaltes im Erzgebirge lernte ich einen Forstbezirk kennen, der den seltsamen Namen „Gifthütte" trägt. Wie mag dieser Name wohl entstanden sein?

Lehrer: Er deutet auf die Verhüttung sulfidischer Erze hin, die in manchen Gegenden des Erzgebirges in kleinen Hüttenwerken betrieben wird.

S.: Was hat aber die Verhüttung sulfidischer Erze mit „Gift" zu tun?

L.: Denken Sie an die Lagerstätten der sulfidischen Erze! Was fiel uns bei der Besprechung der Metallsulfide ganz allgemein auf?

S.: Wir erkannten, daß die sulfidischen Erze selten in reinen Lagerstätten auftreten. Meist treten in den natürlichen Lagern zahlreiche Sulfide miteinander vergesellschaftet auf.

L.: Die Metallsulfide kommen nicht nur in gemischten Lagern vor, sondern sie bilden außerdem auch Mischverbindungen untereinander aus. Können Sie mir einige Beispiele nennen?

S.: Mischsulfide sind z. B. der Arsenkies FeAsS, der Glanzkobalt CoAsS und der Arsennickelkies NiAsS.

L.: Daneben finden sich Fahlerze als gemischte Kupfer-Arsen-Sulfide und das lichte Rotgültigerz, das als Arsensilberblende die Zusammensetzung $3\,Ag_2S \cdot As_2S_3$ aufweist. Unter diesen gemischten Metall-Arsen-Sulfiden trägt der Arsenkies auch die bergmännische Bezeichnung „Giftkies".

S.: Arsen ist ein sehr starkes Gift. Also deutet wohl die Forstbezeichnung „Gifthütte" auf die Verhüttung arsenhaltiger Erze hin?

L.: Ja. Beim Abrösten von Metallsulfiden entsteht als Nebenprodukt Arsentrioxyd As_2O_3, das als „Hüttenrauch" oder „Giftmehl" aufgefangen wird. Ein beachtlicher Teil der Arsenproduktion entfiel früher auf die Bergwerke und Hüttenbetriebe von Freiberg in Sachsen, in denen zahlreiche Metallsulfide und gemischte Erze verarbeitet wurden. – Es ergaben sich zwei Möglichkeiten, um das Arsen aus den Metallen zu gewinnen. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck sublimiert das Arsen bei 633° C, ohne vorher zu schmelzen.

S.: Dann kann man also Arsenkies unter Luftabschluß erhitzen und das Arsen durch Sublimation gewinnen?

L.: Die Darstellung des Arsens erfolgt in der Hauptsache nach diesem Verfahren. Die entstehenden Arsendämpfe werden in kalten Vorlagen zu Arsen verdichtet. Formulieren Sie den Vorgang chemisch!

S.: $FeAsS \longrightarrow FeS + As$.

L.: Nach einer zweiten Methode kann Arsen beim Abrösten sulfidischer Erze gewonnen werden. Es entsteht Arsentrioxyd. Wie können Sie dieses in Arsen umsetzen?

S.: Durch Reduktion des Oxyds mit Kohlenstoff oder anderen Reduktionsmitteln.

L.: Wie verläuft das Abrösten sulfidischer Erze?

S.: Die Erze werden in Kiesröstöfen unter Zutritt eines reichlichen Stromes von Frischluft erhitzt, wobei sich Metalloxyde und Schwefeldioxyd bilden. Letzteres wird auf Schwefelsäure weiterverarbeitet.

L.: Moderne Kiesröstöfen enthalten mehrere Herdplatten, die übereinander angeordnet sind (Abb. 17). Die Sulfide werden in die oberste Etage des Ofens eingefüllt und dort von Rührarmen erfaßt, die von einer zentralen, senkrechten Welle bewegt werden. Welche Aufgabe haben diese Rührarme?

S.: Sie sollen die Sulfide gleichmäßig verteilen. Da fällt mir auf, daß die Herdplatten geneigt und an ihren tiefsten Stellen teils innen, teils außen unterbrochen sind. Durch die Öffnungen fällt das Röstgut bei Bewegung der Rührarme von Stockwerk zu Stockwerk immer tiefer, bis schließlich der Abbrand des Erzes aus dem Ofen fällt.

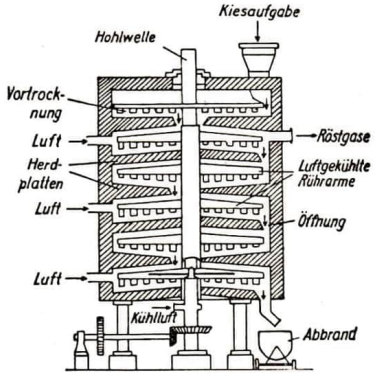


Abb. 17. Schematischer Schnitt durch einen Kiesröstofen

L.: In modernen, größeren Betrieben röstet man die Erze auch in langen Drehrohröfen ab, wie sie in der Zementindustrie verwendet werden. Das Röstgut rutscht durch die langsamen Umdrehungen der geneigt gelagerten Eisenzylinder den heißen Flammen entgegen. – Welche Endprodukte entstehen beim Abrösten von Arsenkies?

S.: Nach der Gleichung $2\,FeAsS + 5\,O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2\,SO_2\uparrow + As_2O_3$ entstehen Eisen(3)oxyd, Schwefeldioxyd und Arsentrioxyd.

L.: Wozu werden diese Endprodukte verwendet?

S.: Eisen(3)oxyd kann im Hochofenprozeß auf Eisen verarbeitet werden. Das Schwefeldioxyd dient zur Erzeugung von Schwefelsäure.

L.: Warum kann man das entstehende Röstgas nicht unmittelbar in die Kontaktelemente leiten?

S.: Es enthält viele mechanische Verunreinigungen, die sich als Flugstaub auf der fein verteilten Kontaktmasse ablagern und damit die Kontaktwirkung verhindern würden. Die in den Röstgasen enthaltenen Arsenverbindungen wirken außerdem als Kontaktgifte und verhindern die Kontaktwirkung. Vor der Einleitung in die Kontaktelemente müssen die Röstgase in Flugstaubkammern gereinigt werden.

L.: Früher benutzte man als Flugstaubkammern gemauerte Räume mit eingebauten Scheidewänden, an denen die Gase wegen des ständigen Richtungswechsels des Gasstromes einen großen Teil des mitgeführten Flugstaubes absetzten. Heute bedient man sich meist elektrischer Entstaubungsanlagen.

S.: Wie kann der Staub elektrisch niedergeschlagen werden?

L.: In der Elektrofiltration durchströmt das auf 40° C abgekühlte Gas ein starkes elektrisches Feld von 50 000 bis 60 000 Volt. Die Kathode wirkt als Sprühelektrode und sendet Elektronen aus. Durch Aufnahme dieser Elektronen werden die Staubteilchen negativ aufgeladen, schlagen sich an der Anode, die als Niederschlagselektrode wirkt, nieder und werden entladen. Nach Abscheidung des Flugstaubes und des Giftmehles gelangt das gereinigte Röstgas in die Kontaktkammern.

S.: Es ist mir unverständlich, daß dieses Giftmehl oder Arsenik, obwohl es ein sehr starkes Gift ist, in der Medizin als Heilmittel Verwendung findet.

L.: In der Medizin werden viele Gifte als Heilmittel angewendet. Es kommt hierbei auf genaue und sachgemäße Dosierung der Medikamente an. Arsenik gehört zu den stärksten Giften. Bereits 0,1 g tötet bei Einwirkung vom Magen aus einen erwachsenen Menschen. Trotzdem kann sich der Körper durch regelmäßige Aufnahme kleiner, sich steigernder Dosen an größere Mengen des Giftes gewöhnen und dann bis zu 0,5 g auf einmal zu sich nehmen, ohne daß Vergiftungserscheinungen auftreten.

S.: Die sogenannten „Arsenikesser" tun dies wohl?

L.: Ja. Sie zeigen anfangs durch regelmäßigen Arsengenuß ein blühendes, gesundes Aussehen. Gleichzeitig gelangen sie aber in eine körperliche Abhängigkeit vom Gift und erfahren beim Entzug des einseitigen Reizmittels einen um so rascheren Verfall. Dies können wir auch bei anderen Reizgiften beobachten, wie z. B. beim Morphium, beim Kokain und beim Nikotin. Bei gewohnheitsmäßiger Anwendung dieser Reizgifte machen sich auf die Dauer

gewöhnlich schwere innere Störungen bemerkbar, die nicht wieder rückgängig gemacht werden können.

S.: Wozu dienen die Arsenikpräparate in der Heilkunde?

L.: Arsen bewirkt Fettansammlungen unter der Haut, so daß die Haut glatt, prall und schwammig wird; Arsenpräparate dienen daher zur Korrektur mangelhaften Fettansatzes unter der Haut und sind in vielen Schönheitssalben enthalten, um die Runzeln der Haut zu glätten.

S.: Auf den Flaschen flüssiger Medikamente, welche innerlich angewendet werden, liest man auch häufig, daß Arsenverbindungen in ihnen enthalten sind.

L.: Diese Medikamente dienen als Arzneimittel gegen Blutarmut und Nervenschwäche. Sie beseitigen Störungen des Knochenbaues und werden gegen Rachitis angewendet. Endlich verwendet man Arsenpräparate auch gegen Hautkrankheiten und als Salvarsan und Neosalvarsan durch Einspritzung in die Blutbahn zur Bekämpfung der Syphilis, der Malaria, des Rückfallfiebers und anderer schwerer Erkrankungen.

S.: In welchen Konzentrationen ist Arsen in den Medikamenten enthalten?

L.: Man bietet Arsenik im allgemeinen in einer Verdünnung von etwa 0,012 g pro Liter dar. – Aber auch die Giftwirkung des Arseniks wird industriell ausgenutzt. Kennen Sie hierfür Beispiele?

S.: Arsenik kann zum Vertilgen von Fliegen, Mäusen und Ratten verwendet werden. Arsenikpräparate dienen zum Vergiften von Tierbälgen, um deren Zerstörung durch Tier- und Pflanzenschädlinge zu verhindern (Fraßgift).

L.: Auch in der Land- und Forstwirtschaft werden Arsenikpräparate vielfach als Pflanzenschutzmittel angewendet. Durch Zusammenkochen von Kupferazetat mit Arsenik bildet sich ein Doppelsalz, das Schweinfurter Grün.

S.: Das ist wohl gleichzeitig eine Malerfarbe?

L.: Früher wurde sie vielfach als prächtige Farbe zu Tapetendruck und als Malerfarbe verwendet; heute ist ihre Anwendung wegen ihrer Giftwirkung gesetzlich verboten.

S.: In welcher Form wendet man es als Pflanzenschutzmittel an?

L.: Es dient als Fraßgift gegen tierische Schädlinge im Weinbau, Rübenbau, in Obstkulturen und im Forst. Man bestäubt die befallenen oder gefährdeten Pflanzen mit dem trockenen Pulver oder bespritzt oder bestäubt sie mit Aufschwemmungen des Pulvers in Wasser. Selbst ganze Forstbezirke werden von Flugzeugen aus mit dem staubfeinen Pulver bestreut, um die Nonne und andere Forstschädlinge zu vernichten.

D. Wiederholung

1. Schildern Sie die Haber-Bosch-Ammoniaksynthese! [265]
2. Beschreiben Sie den chemischen Aufbau der Zündholzkuppe und der Reibfläche an den Zündholzschachteln! [296]
3. Welche Modifikationen des Kohlenstoffs sind Ihnen bekannt? [313], [316], [319], [322]

4. Nennen Sie wichtige technische Anwendungsgebiete des Kohlenstoffs in seinen verschiedenen Modifikationen! [316], [317], [320] bis [322]
5. Welche Elemente gehören zur Stickstoffgruppe? [622]

E. Prüfungsfragen

1. Wie kommt es zur Entzündung des Zündholzes?
2. Nennen Sie die Hauptwertigkeiten, in denen die Elemente der Stickstoffgruppe auftreten! In welchen Fällen treten sie in den verschiedenen Wertigkeiten auf?
3. Wie wird der Stickstoff großtechnisch gewonnen?
4. Welche technische Anwendung findet das Antimon?
5. Welche Aufgabe erfüllt Antimon in seinen Legierungen?
6. Wie wirkt Wismut in den Wismutlegierungen?
7. Zu welcher Gruppe von Elementen gehört das Bor?

F. Übungen

1. Welche beiden Modifikationen bildet der Phosphor aus?
2. Stellen Sie die Eigenschaften beider Modifikationen in Form einer kleinen Tabelle einander gegenüber!
3. Gehört Bor zu den Säurebildnern oder zu den Basenbildnern?

88. Kapitel: Die Nichtmetall-Wasserstoff-Verbindungen und ihre Salze

C. Lehrgespräch

Lehrer: Haben Sie schon einmal darüber nachgedacht, warum die Chemiker in besonders großem Umfange Glasgeräte, -apparate und -flaschen verwenden?
Schüler: Weil die Gläser volle Sicht des Inhaltes und der ablaufenden chemischen Reaktionen gewähren. Außerdem wird Glas von den meisten Chemikalien überhaupt nicht oder nur in sehr geringem Umfange angegriffen.
L.: Dennoch gibt es eine Verbindung, welche das Glas zerstört. Dies ist ...
S.: ... der Fluorwasserstoff HF, der beim Erhitzen von gepulvertem Flußspat CaF_2 mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht.
L.: Schreiben Sie die Reaktionsgleichung nieder!
S.: $CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\,HF\uparrow$.
L.: Der entstehende Fluorwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes, giftiges Gas. Welche Verbindung weist ähnliche Eigenschaften auf?
S.: Der Chlorwasserstoff, der ebenfalls ein farbloses, stechend riechendes und giftiges Gas ist.
L.: Wie verhält sich der Chlorwasserstoff beim Einleiten in Wasser?

S.: Chlorwasserstoff löst sich im Wasser zu Salzsäure. Ebenso wird sich auch Fluorwasserstoff in Wasser zu Flußsäure lösen.

L.: Richtig! – Fluorwasserstoff und Flußsäure greifen das Glas an, indem sie den Hauptbestandteil des Glases, das Siliziumdioxyd, in Siliziumtetrafluorid umwandeln. Versuchen Sie, die Reaktionsgleichung aufzustellen!

S.: $SiO_2 + 4\,HF \longrightarrow SiF_4 + 2\,H_2O$.

L.: Das entstehende Fluorid entweicht gasförmig.

S.: Wie wird die Glasätzung in der Praxis durchgeführt?

L.: Wir überziehen zunächst den gläsernen Gegenstand mit einem Ätzgrund.

S.: Woraus besteht dieser?

L.: Es ist eine dünne Schicht aus Wachs, Paraffin oder aus einem Harzgemisch. Welche Aufgabe fällt diesem Ätzgrunde zu?

S.: Er muß den Fluorwasserstoff vom Glase fernhalten.

L.: In den Ätzgrund ritzt man mit einem Stichel die gewünschten Zeichnungen oder Buchstaben ein, so daß an den betreffenden Stellen das Glas freigelegt wird.

S.: Verwenden wir zur Glasätzung Fluorwasserstoff oder Flußsäure?

L.: Wir verwenden beide Verbindungen, je nachdem, welche Art der Ätzung wir wünschen. Mit gasförmigem Fluorwasserstoff erreichen wir eine Mattätzung, da die zersetzten Glasteile nicht weggeführt werden. In der wässerigen Fluorwasserstofflösung bleibt die Ätzung klar und durchsichtig; es entsteht eine Blankätzung.

S.: Wie wird die Mattätzung durchgeführt?

L.: Wir übergießen in einer Bleischale den Flußspat mit der konzentrierten Schwefelsäure und bedecken die Schale mit der Glasplatte, wobei der Ätzgrund nach unten zeigt. Das aufsteigende Gas, das sich beim Erwärmen der Schale bildet, ätzt das Glas an den vom Ätzgrund befreiten Stellen an.

S.: Dann müßte ich wohl beim Blankätzen die Glasscheibe in die Flußsäure eintauchen?

L.: Ja. Allerdings muß dann der Glasgegenstand allseitig vom Ätzgrund umgeben sein.

S.: Wie können wir nach der Ätzung den Ätzgrund wieder beseitigen?

L.: Durch Ablösen mit Terpentinöl oder mit Alkohol. – Soll der gesamte Gegenstand mattgeätzt werden, so arbeitet man ohne Ätzgrund. Doch muß das Glas stets vor dem Ätzen einer gründlichen Reinigung unterzogen werden. Nennen Sie ein Beispiel der Mattätzung aus der Elektroindustrie!

S.: Die Glasteile der elektrischen Glühbirnen werden z. T. mit Flußsäure matt geätzt, damit sie das Licht gleichmäßiger zerstreuen.

L.: Auch die an den Glasgeräten der Chemiker sichtbaren matten Firmenstempel sind durch Flußsäureätzung erzeugt worden.

S.: Da die Flußsäure Glas auflöst, kann man die wässerige Lösung wohl nicht aufbewahren?

L.: Wir füllen die Flußsäure in Gefäße aus Blei, Hartparaffin, Hartgummi oder Kautschuk. Neuerdings bewahrt man die Flußsäure auch in Flaschen aus dem Werkstoff Trolitul auf.

S.: Wirkt die Flußsäure ätzend auf die menschliche Haut ein?

L.: Ja. Die Flußsäure gehört zu den gefährlichen Substanzen. Bei ihrer Anwendung muß man sehr vorsichtig sein. Flußsäure erzeugt sehr schwer heilende Hautwunden und schmerzhafte, langwierige Geschwüre unter den Fingernägeln. Die Nägel fallen meist ab und wachsen häufig nicht wieder nach, da die Horn- und Hautbildungsgewebe durch die Flußsäure zerstört werden.

D. Wiederholung

1. Was ist „Königswasser", und wozu wird es verwendet? [240]
2. Wozu wird Natriumchlorid in der Technik und im Alltag verwendet? [113]
3. Notieren Sie die wichtigsten sulfidischen Erze und ihre Fundorte! [170 ff.]
4. Nennen Sie die Wasserstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe [649], [651], ihre physikalischen Eigenschaften [250 ff.], [310], [651] und ihre chemischen Reaktionen! [254], [256 ff.], [260], [310], [651]
5. Wie heißen die Salze des Jodwasserstoffs und des Fluorwasserstoffs? [642]
6. Welche Formel hat die Blausäure, und wie heißen ihre Salze? [644]

E. Prüfungsfragen

1. Zeichnen Sie einen Kippschen Gasentwicklungsapparat aus dem Kopfe auf, und beschreiben Sie seine Arbeitsweise!
2. Wozu wird die Flußsäure technisch verwendet?
3. Wie wird der Schwefelwasserstoff hergestellt?
4. Was ist Salmiak chemisch, und wie wird er gewonnen?

F. Übungen

1. Wodurch haben die Silberhalogenide technische Bedeutung erlangt?
2. Bei welchem chemischen Nachweis spielen die Silberhalogenide eine große Rolle? – Inwiefern?
3. Wie entsteht Ammoniumsulfat, und wozu wird es verwendet?
4. Bilden Sie die Formel von Ammoniumbikarbonat!
5. Was verstehen Sie allgemein unter einem „Bi"karbonat?

89. Kapitel: Die Nichtmetalloxyde

C. Lehrgespräch

Personen: Lehrer; die Schüler A. und B.

Lehrer: Täglich benutzen wir Zahnpasten und Zahnpulver zur Reinigung und Verschönerung unserer Zähne. Was mag wohl chemisch in diesen Putzmitteln enthalten sein?

Schüler A.: Es ist doch nur Schlämmkreide, mit der wir unsere Zähne polieren und blankscheuern.

Schüler B.: Da ziehe ich mir die Zahnpasta schon vor; sie wirkt erfrischend und belebend auf alle Teile der Mundhöhle und schmeckt nicht so dumpf und fade wie das Schlämmkreidepulver.

L.: Untersuchen wir einmal die chemische Zusammensetzung der Zahnpulver und Zahnpasten! Dann wollen wir die Aufgaben der Einzelbestandteile feststellen und ein allgemeines Bild vom Wert der Zahnreinigung gewinnen. – Nehmen Sie etwas Zahnpulver oder drücken Sie etwas Zahnpasta aus der Tube! Übertragen Sie das Zahnreinigungsmittel in ein Reagenzglas, das zu $^1/_3$ mit destilliertem Wasser gefüllt ist! Schütteln Sie kräftig um!

A.: Es entsteht eine dicke, milchige Trübung.

L.: Geben Sie nunmehr Salzsäure zu!

A.: Die Trübung verschwindet unter lebhafter Gasentwicklung.

B.: Ich prüfe das entstehende Gas mit einem glimmenden Span – er erlischt. Also kann es kein Sauerstoff sein.

A.: Jetzt senke ich eine kleine brennende Kerze in den oberen Teil des Reagenzglases – die Kerze erlischt.

B.: Leiten wir das Gas mit einem Gasableitungsrohr in Kalkwasser! – Eine milchige Trübung entsteht. – Kohlendioxyd!

A.: Die anfängliche Trübung rührte offenbar von Kalk (Schlämmkreide) her; wir haben zunächst beim Umschütteln in Wasser Kalkmilch hergestellt.

B.: Die zugesetzte Salzsäure setzte dann aus dem Kalk die schwache Kohlensäure in Freiheit: $CaCO_3 + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$.

L.: In der Zahnpasta und im Zahnpulver ist also ein Karbonat enthalten; dies ist fein pulverisierter Kalk, Schlämmkreide oder Magnesiumkarbonat. Welche Aufgabe hat das Karbonat zu erfüllen?

A: Es ist ein feinkörniges Scheuerpulver, mit dem die Zähne mechanisch abgerieben werden.

L.: Darüber hinaus hat der Kalk noch eine besondere Aufgabe zu erfüllen. Denken Sie an unsere Versuche!

B.: Kalk kann gleichzeitig Säuren neutralisieren.

L.: So hat der Kalk auch in der Mundhöhle die Aufgabe, außer der mechanischen Scheuerwirkung die schädlichen Säuren zu beseitigen.

A.: Wie kommen schädliche Säuren in unsere Mundhöhle?

L.: Besonders nach dem Genuß zuckerhaltiger Speisen und Süßigkeiten bleiben klebrige Speisereste in allen Ritzen und Fugen zwischen den Zähnen haften. Bakterien dringen in diese Speisereste ein und bilden als Stoffwechselprodukt Milchsäure, welche das Zahnbein angreift und bei ungenügender Mundpflege die Zähne schwer schädigt. Daher ist es von grundlegender Bedeutung, des Abends vor dem Schlafengehen die Zähne einer gründlichen Reinigung zu unterziehen.

B.: Im Reagenzglas haben sich nach der Zugabe der Salzsäure kleine, rote Körnchen auf der Wasseroberfläche abgesetzt. Was ist das?

L.: Viele Zahnputzsteine und -pasten sind mit Spuren von Farbstoffen versetzt, der ihnen einen rötlichen Farbton verleiht. Hier handelt es sich um den Farbstoff Karmin. – Viele Pasten enthalten außerdem ein Oxydationsmittel, wie z. B. Wasserstoffperoxyd in chemischer Bindung, Kaliumchlorat usw.

B.: Welche Aufgabe hat dieses Oxydationsmittel zu erfüllen?

L.: Es spaltet in der Mundhöhle Sauerstoff im Entstehungszustand ab. Dieser zersetzt die gefärbten Verunreinigungen an der Oberfläche der Zähne und bleicht das Zahnbein. Gleichzeitig tötet er zahlreiche Bakterien in der Mundhöhle ab, die in Sauerstoff nicht leben können, und zerstört üble Gerüche, die von Fäulnisprozessen herrühren. – Schreiben Sie die Zerfallsgleichung des Wasserstoffperoxyds nieder!

A.: $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + (O)\uparrow$.

L.: Häufig ist in den Pasten das Oxydationsmittel Natriumperborat enthalten.

B.: Welche Formel hat diese Verbindung?

L.: Natriumperborat ist keine echte Peroxydverbindung, wie der Name vermuten läßt; diese enthält stets die Gruppe –O–O–. Natriumperborat ist eine reine Additionsverbindung von Natriumborat und Wasserstoffperoxyd; sie hat die Zusammensetzung $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3\,H_2O$. Das Natriumperborat findet in den Zahnpasten als Desinfektionsmittel und in der Kosmetik als Bleichmittel für Haare Verwendung.

A.: Woher stammt der charakteristische Geschmack der Zahnputzmittel?

L.: In den Pasten sind ätherische Öle enthalten, die den Wohlgeschmack erhöhen sollen, so z. B. Pfefferminzöl oder Zimtöl; den Pulvern ist verschiedentlich Zitronenöl oder auch Zitronensäure beigemischt. – Wodurch unterscheiden sich die Zahnpasten noch wesentlich in ihrer Beschaffenheit von den Zahnpulvern und -steinen?

B.: Sie sind geschmeidig und bleiben feucht.

L.: Wenn Sie gute Pasten aus der Tube herausdrücken und an der Luft liegen lassen, so bleiben sie noch tagelang feucht. Warum trocknen sie nicht ein?

B.: Sie werden einen hohen Wassergehalt besitzen.

L.: Der Wassergehalt würde an der Luft sehr schnell verdunsten, und die Pasten würden eintrocknen. Ein Glyzerinzusatz macht die Pasten geschmeidig. Das Glyzerin ist eine Flüssigkeit, die an der Luft nicht verdunstet, sondern im Gegenteil als hygroskopische Substanz den Wasserdampfgehalt der Luft anzieht. Vielfach sind den Zahnpasten auch medizinische Seifen beigemischt, die ihnen eine schäumende, zähflüssige und schwer trocknende Beschaffenheit geben. Es gibt neuerdings sogar Zahnpasten mit radioaktiven Präparaten (mit aktiviertem Thoriumhydroxyd).

A.: So ist die Zahnpasta, die einem im täglichen Leben so einfach scheint, bei genauer Betrachtung ein kompliziert aufgebautes Gemenge.

L.: Zählen Sie noch einmal ihre Einzelbestandteile auf!

B.: Sie enthält:

1. ein Karbonat als Scheuerpulver,
2. Glyzerin, das sie feucht hält (Paste),
3. wohlriechende ätherische Öle (Pfefferminzöl),
4. sauerstoffabspaltende Desinfektions- und Bleichmittel (Wasserstoffperoxyd, Natriumperborat, Kaliumchlorat),
5. medizinische Seifen,
6. färbende Zusätze,
7. z. T. radioaktive Präparate.

L.: Benutzen Sie daher Zahnpasten und Zahnpulver recht häufig! Nach jeder Mahlzeit und ganz besonders vor der Bettruhe sollten Sie Ihre Zähne gründlich reinigen. Die im Munde befindlichen Bakterien rufen während der Nacht starke Gärungen in den Zahnzwischenräumen hervor und schädigen die Zahnsubstanz durch die entstehenden Säuren. Vor allen Dingen dürfen Sie nicht nur die Vorderflächen der Zähne mit der Bürste behandeln, sondern ebenso müssen die Kauflächen und die Rückseiten gereinigt werden. Ein gesundes, kaufähiges Gebiß ist die Voraussetzung für eine normale Verdauungstätigkeit.

D. Wiederholung

1. Unter welchen Bedingungen entsteht a) Kohlenmonoxyd [353], [354], b) Kohlendioxyd? [340]
2. Wie wird Kohlendioxyd technisch gewonnen? [205]
3. Nennen Sie die Eigenschaften des Kohlendioxyds! [342] bis [345]
4. Schildern Sie den Kohlendioxyd-Sauerstoff-Kreislauf in der Natur! [56]

E. Prüfungsfragen

1. Welche beiden Oxydformen bildet der Schwefel aus?
2. Unter welchen Bedingungen entstehen diese Oxyde?
3. Wie geht die Bildung des Stickoxyds vor sich?
4. Wie können Sie Phosphorpentoxyd herstellen?

F. Übungen

1. Welche Bleichmittel sind Ihnen bekannt? – Wodurch wirken sie bleichend?
2. Nennen Sie Industriegase und ihren Gehalt an Kohlenmonoxyd!
3. Welche Nichtmetalloxyde sind Ihnen als giftige Gase bekannt?
4. Welche Nichtmetalloxyde sind besonders stark hygroskopisch?
5. Welche Nichtmetalloxyde sind starke Reduktionsmittel?

90. Kapitel: Die Sauerstoffsäuren der Nichtmetalle

C. Lehrgespräch

Schüler: Gestern ist mir ein Unglück passiert. Durch Unachtsamkeit habe ich einen großen Tintenklecks auf die Tischdecke gebracht. Wie kann ich den Schaden wieder beseitigen?

Lehrer: Kaufen Sie in der Drogerie etwas Chlorkalk! Von welchen Säuren leitet er sich ab?

S.: Von der Salzsäure HCl und der unterchlorigen Säure HOCl. Chlorkalk ist das gemischte Kalziumsalz dieser beiden Säuren.

L.: Was wissen Sie über die Säureeigenschaften der unterchlorigen Säure?
S.: Sie gehört zu den schwachen Säuren.
L.: Daher zeigen sich bei ihren Salzen die Erscheinungen der Hydrolyse.
S.: Die Salze bilden in wässeriger Lösung unterchlorige Säure zurück. Diese ist sehr unbeständig und gehört zu den starken Oxydationsmitteln; sie zersetzt sich unter Bildung von Salzsäure und Sauerstoff: $2\,HOCl \longrightarrow 2\,HCl + O\uparrow$.
L.: Aus dem Chlorkalk wird durch Zusatz von Essig oder einer anderen schwachen Säure Chlor abgespalten, das mit dem Wasser Salzsäure und Sauerstoff bildet. Was wird sich nun bei Einwirkung von Chlorkalk und angesäuertem Wasser auf den Tintenfleck zeigen?
S.: Der Sauerstoff bildet mit dem Tintenfarbstoff ein farbloses Oxyd.
L.: Auf diese Weise verschwindet der Tintenklecks anscheinend aus der Decke. In Wirklichkeit ist er nur in eine unsichtbare Form umgewandelt worden.
S.: Wie wird die Bleiche in der Praxis durchgeführt?
L.: Rühren Sie etwas Chlorkalk mit Wasser an und fügen Sie Essig hinzu!
S.: Der Chlorkalk beginnt zu schäumen; es entwickelt sich grünes Chlor.
L.: Tauchen Sie den Teil der Decke mit dem Tintenklecks ein!
S.: Der Fleck wird schwächer; jetzt verschwindet er völlig.
L.: Nach der Bleiche wässern Sie die Decke sehr gründlich, um Salzsäurereste zu entfernen. Besser noch ist eine Nachbehandlung in Fixiernatron, das die Salzsäure chemisch bindet; man bezeichnet dieses Salz daher auch als Antichlor.

D. Wiederholung

1. Welche Säuren des Chlors sind Ihnen bekannt? [656]
2. Von welcher Säure leitet sich das Kaliumchlorat ab? [658]
3. Wozu wird Kaliumchlorat verwendet? [658]
4. Wie wird Phosphorsäure technisch hergestellt? [294]
5. Welche Reihen von Salzen bildet die Phosphorsäure, und wie werden die Salze benannt? [663]
6. Welche Eigenschaften der Kieselsäure sind Ihnen bekannt? [665]

E. Prüfungsfragen

1. Welche Rolle spielt das Natriumsulfit in der photographischen Entwicklungstechnik?
2. Wodurch erhält die rohe Schwefelsäure ihre schmutzigbraune Färbung?
3. Was sind Thiosulfate?
4. Nennen Sie das bekannteste Thiosulfat! Wozu wird dieses verwendet?

F. Übungen

1. Was verstehen Sie unter einem Säureanhydrid?
2. Nennen Sie das Salpetrigsäureanhydrid! (Formelmäßige Begründung!)
3. Nennen Sie das Salpetersäureanhydrid! (Formelmäßige Begründung!)
4. Was wissen Sie über die Wasserlöslichkeit der Nitrate?

C. Lehrgespräch

Lehrer: Wie verhalten sich Gebrauchsmetalle an feuchter Luft und im Wasser?
Schüler: Sie überziehen sich in kurzer Zeit mit Oxydhäuten, so z. B. das Magnesium und das Aluminium, das Zink und das Eisen.
L.: Dennoch unterscheidet sich in dieser Beziehung das Eisen grundlegend von den übrigen Metallen, die Sie nannten.
S.: Magnesium, Aluminium und Zink bilden eine zwar dünne, aber zusammenhängende Oxydschicht aus, welche das Metall gegen die Luft abschließt und eine weitere zerstörende Einwirkung der Luft verhindert. Man spricht in diesem Falle vom Entstehen einer Oxydschutzschicht. Die Oxydschicht des Eisens hingegen ist unzusammenhängend; sie ist krümelig und bröckelt ab.
L.: Sie lernten bereits, daß das Eisen über das Zwischenstadium des Eisenbikarbonats luftdurchlässige, wasserhaltige Oxyde bildet, die man als Rost bezeichnet. Da beim Rostvorgang das zur Karbonatbildung erforderliche Kohlendioxyd immer wieder frei wird und nur einen Kreislaufprozeß durchmacht, verwandelt sich das Eisen schließlich völlig in Rost; es rostet durch. – Wie wirkt sich der Rostvorgang gewichtsmäßig aus?
S.: Es zeigt sich beim Rosten eine beträchtliche Gewichtszunahme des Eisens.
L.: Ein Kilogramm Eisen liefert nach vollständigem Durchrosten etwa 3 Kilogramm Rost. Die Rostbildung ist einer der größten Feinde der modernen Technik. Durch das Rosten des Eisens werden jährlich Millionenwerte an Eisengegenständen vernichtet. Zur Bekämpfung des Rostes muß die deutsche Bahnverwaltung allein jährlich etwa 50 Millionen DM ausgeben.
S.: Wie schützt man das Eisen in der Praxis vor dem Rosten?
L.: Die Rostschutzmittel müssen sich ganz den gegebenen Umständen anpassen. So ist in technischen Betrieben besonders darauf zu achten, daß die kostbaren Dampfkessel durch Rost nicht zerstört werden. Ist ein Dampfkessel einige Tage außer Betrieb, so wird er entleert; in den Hohlraum setzt man Gefäße mit Kalziumchlorid und verschließt darauf den Kessel wieder luftdicht. Welche Aufgabe erfüllt hierbei das Kalziumchlorid?
S.: Kalziumchlorid ist eine stark hygroskopische Substanz, die wir bereits in Trockenröhren und Trockentürmen zum Trocknen von Gasen verwendet haben. $CaCl_2$ zieht im Dampfkessel den Feuchtigkeitsgehalt der Innenluft an sich und zerfließt hierbei. Die Luft im Kesselraum wird durch $CaCl_2$ getrocknet.
L.: Trockene Luft greift das Eisen kaum an; in heißer, feuchter Luft hingegen rostet es schnell durch. Es gibt noch andere Mittel, um das Rosten des Eisens zu verhindern. Welche Möglichkeiten hierfür bietet die Elektrochemie?
S.: Man kann Eisen auf galvanischem Wege verzinken, verzinnen, verchromen oder vernickeln. Die sich bildenden luftbeständigen Überzüge schließen das Eisen nach außen hin ab.
L.: Wie wird übrigens verzinntes Eisenblech genannt?
S.: Verzinntes Blech heißt Weißblech, weil es silberhell glänzt.

L.: Wie heißt das unverzinnte Rohblech?
S.: Schwarzblech; es trägt einen schwarzen Überzug von Eisenhammerschlag.
L.: Daneben gibt es noch verzinkte, verbleite und emaillierte Bleche.
S.: In welche Gruppe gehört denn das Wellblech?
L.: Der Name „Wellblech" sagt nichts aus über die Oberflächenbeschaffenheit des Bleches, sondern gibt nur das Profil an, das wellenförmig ist. Riffelbleche haben ein zickzackförmiges Profil, Waffelbleche tragen erhöhte Waffelrippung und Gleitschutzbleche unterbrochene erhöhte Leisten. Nach ihrer Dicke unterscheidet man Grobbleche (Stärke 5 mm und darüber), Mittelbleche und Feinbleche (Stärke $<$ 3 mm).

D. Wiederholung

1. Schildern Sie die Verwendung des Gipses im Baugewerbe! [190]
2. Wie entsteht Superphosphat? [352]
3. Schildern Sie den Rostvorgang! [560]

E. Prüfungsfragen

1. Welcher chemische Nachweis wird mit Silbernitrat geführt?
2. Wozu wird Natriumbikarbonat verwendet?
3. Was ist Grünspan? Wie bildet er sich?
4. Unter welcher Bedingung wird Kalk in der Natur in Lösung gebracht?
5. Welche wasserlösliche Kalkverbindung entsteht hierbei? (Formel!)
6. Wie entsteht Kesselstein? Wie kann seine Bildung verhindert werden?
7. Unter welchen Bedingungen entsteht die Patina? Was ist Patina chemisch?

F. Übungen

1. Wasser von 25 Härtegraden soll technisch verwendet werden. Wie groß ist der Kalkgehalt dieses Wassers? [435]
2. Wieviel Kalziumbikarbonat ist demnach in 20 Litern Wasser gelöst, wenn das Wasser nur Kalziumbikarbonat enthält?
3. Wieviel Kesselstein würde sich beim Erhitzen dieses Wassers absetzen?
4. Wieviel Kalziumhydroxyd muß zugesetzt werden, um diese vorübergehende Härte zu beseitigen?

92. Kapitel: Die Leichtmetalle und die Basen

C. Lehrgespräch

Schüler: Neulich habe ich einen Küchenstuhl mit Emaillelack neu gestrichen; aber der Anstrich läßt viel zu wünschen übrig. Die alten Ölfarbenreste bildeten einen ungleichmäßigen Untergrund, auf dem der Anstrich unschön wirkt. Nun platzt der neue Anstrich auch schon wieder ab!

Lehrer: Vor dem Anstrich hätten Sie die alten Farbreste gründlich beseitigen müssen; dies allein ist die Ursache Ihres Mißerfolges.

S.: Ich habe es getan, so gut es ging. Alle losen Farbteile habe ich mit dem Messer sorgfältig abgekratzt. Der festsitzende Farbrest ließ sich mechanisch nicht entfernen.

L.: Die alten Ölfarben- und Lackanstriche werden durch Abbeizen entfernt.

S.: Womit werden sie abgebeizt?

L.: Mit Laugen. Wir verwenden hierzu konzentrierte Natronlauge, die man durch Auflösen von Ätznatron erhält, oder konzentrierten Salmiakgeist.

S.: Womit werden diese ätzenden Flüssigkeiten aufgetragen?

L.: Mit einem alten, verbrauchten Pinsel.

S.: Welche Wirkung üben die Laugen auf den alten Ölfarbenanstrich aus?

L.: Die Laugen „verseifen" das festgetrocknete Öl des Anstriches; es findet ein ähnlicher chemischer Vorgang statt, wie wir ihn später beim Seifensieden kennenlernen werden. Durch mehrmaligen Laugenaufstrich wird die Farbdecke derart erweicht, daß sie sich leicht mit dem Spachtel entfernen läßt.

S.: Wirkt sich die scharfe Ätzflüssigkeit nicht ungünstig auf den nachfolgenden neuen Anstrich aus?

L.: Selbstverständlich müssen die Ätzflüssigkeiten restlos beseitigt werden, sonst kann der neue Anstrich nie richtig austrocknen, und Sie bleiben auf dem Stuhle kleben, wenn Sie sich darauf setzen.

S.: Wie kann man die Flüssigkeiten restlos beseitigen?

L.: Denken Sie selbst nach, welche zwei Möglichkeiten zur Verfügung stehen!

S.: Durch starke Verdünnung oder durch Neutralisation läßt sich die Laugenwirkung ausschalten.

L.: So können Sie durch Waschen mit viel heißem Wasser oder durch Abspülen mit Essig oder verdünnter Salzsäure und Nachspülen mit Frischwasser zum Ziele kommen.

S.: Kann durch Abbeizen jeder alte Anstrich beseitigt werden?

L.: Nein. Natronlauge, Soda und Salmiakgeist wirken nur auf Ölfarben und Öllackanstriche erweichend ein. Ölfreie Lacke werden nicht angegriffen. Harzreiche Lacke werden am besten mit Terpentinöl gelöst. Andere Lösungsmittel sind Benzol, Spiritus, Schwefelkohlenstoff, Äther, Azeton und Tetrachlorkohlenstoff.

S.: Werden die Lösungsmittel ebenfalls mit dem Pinsel aufgetragen?

L.: Ja. Man überpinselt den alten Anstrich mehrere Male, muß aber beachten, daß alle Lösungsmittel mit Ausnahme des Tetrachlorkohlenstoffs sehr feuergefährlich sind und sehr schnell verdunsten. Die erweichte, quellende Schicht muß mit dem Spachtel abgezogen werden, ehe das Lösungsmittel wieder verdunstet ist.

D. Wiederholung

1. Wozu wird das Aluminium technisch verwendet? [605]
2. Wie wird Ätznatron hergestellt? [678]
3. Wozu wird die Natronlauge technisch verwendet? [678]

4. Welche Produkte gewinnt man beim Löschen des Kalkes, und wozu werden sie verwendet? [680]
5. Wozu verwendet man das Magnesium? [599]
6. Wodurch zeichnen sich die Magnesiumlegierungen vor anderen Metallen und Legierungen aus? [600]
7. Woraus besteht Thermit? [605]
8. Wozu wird Thermit verwendet? [605]
9. Was ist Salmiakgeist, und wie wird er gewonnen? [253], [265]

E. Prüfungsfragen

1. Wie werden die Leichtmetalle eingeteilt?
2. Wie werden die Leichtmetalle hergestellt?
3. Welche Aufgabe hat das Eloxalverfahren?
4. Wozu wird Aluminium in der Metallurgie verwendet?
5. Was ist Kalkwasser?
6. Welche Stoffe werden durch Ätzkali aus der Luft absorbiert?

F. Übungen

Zur Bestimmung des Kochsalzgehaltes wird eine NaCl-Lösung mit $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$-Lösung versetzt. Zur völligen Ausfällung des Chlorgehaltes werden für 50 cm^3 Untersuchungsflüssigkeit 35 cm^3 n/10-$AgNO_3$-Lösung verbraucht. Wieviel NaCl ist im Liter der Untersuchungsflüssigkeit enthalten?

93. Kapitel: Die Schwermetalle

C. Lehrgespräch

Lehrer: In den Weinbergen sieht man an den Blättern der Weinrebe häufig blaugrüne Fleckenbildungen. Wie kommen diese zustande?
Schüler: Es sind aufgetrocknete Spritzmittel, die der Schädlingsbekämpfung dienen.
L.: Sie entstehen beim Spritzen mit Kupferkalkbrühe.
S.: Wie wird diese hergestellt?
L.: Man löst Kupfervitriol in Wasser und gießt die Lösung in Kalkmilch.
S.: Die Kupferverbindungen sind giftig, der Kalk ist nicht giftig. Welche Aufgabe hat der Kalk bei der Spritzung zu erfüllen?
L.: Lösen Sie etwas Kupfervitriol in Wasser auf, und prüfen Sie die Lösung mit Lackmuspapier!
S.: Es zeigt sich eine deutliche Rotfärbung. Also reagiert die Kupfersulfatlösung sauer.
L.: Diese Lösung würde die Blätter der behandelten Pflanzen angreifen. Welche Aufgabe übernimmt also der Kalk?

S.: Der Kalk hat Baseneigenschaften; er muß die Säure neutralisieren.

L.: Der Kalk hat noch eine weitere Aufgabe zu erfüllen. Das Kupfersulfat ist wasserlöslich und würde vom Regen leicht von den Blättern gelöst und fortgespült. – Lösliche Basen fällen aus den Kupfersalzlösungen das hellblaue Kupferhydroxyd. Dieses greift die Blätter nicht an und ist außerdem unlöslich; es haftet besser auf den Blättern und kann daher auch länger wirken. Formulieren Sie die chemische Gleichung für die Einwirkung von Kupfersulfat auf Kupferhydroxyd!

S.: $CuSO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Cu(OH)_2 + CaSO_4$.

L.: In Wirklichkeit bilden sich beim Zusammenbringen von Kupfersulfatlösung und Kalkmilch Niederschläge von komplizierter Zusammensetzung.

S.: Welche Pflanzenkrankheiten werden mit der Kupferkalkbrühe bekämpft?

L.: Man verwendet dieses Spritzmittel vor allem gegen Pilzkrankheiten und bekämpft mit ihm den falschen Meltau, der die Blattfallkrankheit der Reben hervorruft, die Blattfallkrankheit der Stachel- und Johannisbeeren, den Schorf der Äpfel und Birnen und die Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel.

S.: Dient Kupfersulfat auch als Saatbeizmittel?

L.: Früher verwendete man eine einprozentige Kupfersulfatlösung als Beizmittel. Man tauchte das Saatgut einige Minuten in die Lösung und ließ es anschließend wieder trocknen. Heute ist die Kupfersulfatbeize außer Gebrauch, da 10–20% der damit behandelten Getreidekörner abgetötet werden. Man beizt neuerdings das Saatgetreide hauptsächlich mit organischen Quecksilberverbindungen.

S.: Welche Schädlinge werden durch die Beizmittel bekämpft?

L.: Es handelt sich wiederum um pflanzliche Schädlinge. Vielen Getreidekörnern haften mikroskopisch kleine Pilzsporen an, die beim Keimen der Saat auswachsen, die Getreidepflanze von Jugend an aussaugen und den Ernteertrag stark herabsetzen.

S.: Das sind wohl die Brandpilze?

L.: Ja. Man bekämpft durch Beizmittel den Steinbrand und den Flugbrand des Weizens, den Haferflugbrand des Hafers, den Schneeschimmel des Roggens und die Streifenkrankheit der Gerste.

D. Wiederholung

1. Beschreiben Sie die Gewinnung des Kupfers! [568]
2. Welche Kupferlegierungen sind Ihnen bekannt, und wozu werden sie verwendet? [571]
3. Wie wird das Silber aus den Silbererzen gewonnen? [573]
4. Schildern Sie die Goldgewinnung! [580]
5. Wie kann das Chromoxyd auf Chrom verarbeitet werden? [605]
6. Nennen Sie die Quecksilber-Fundorte! [175]
7. Nennen Sie den chemischen Namen und die Formel des Zinnobers! [175]
8. Wo liegen die Hauptnickelvorkommen der Welt? [686]
9. Was ist Braunstein? [685]

E. Prüfungsfragen

1. Wie wird die Versilberung von Kupfergegenständen durchgeführt?
2. Was sind Amalgame?
3. Warum werden die Gebrauchsgegenstände aus Gold mit Kupfer legiert?
4. Wie wird der Goldgehalt dieser Gegenstände angegeben?
5. Wie wird der Silbergehalt der Silbergegenstände angegeben?
6. Welche Schwermetalle dienen als Legierungszusätze zur Vergütung des Stahles?

F. Übungen

Wieviel kg Ätznatron sind erforderlich, um 50 kg 38prozentige Salzsäure zu neutralisieren?

G. Gesamtwiederholung (86.–93. Kapitel)

1. Wie teilen wir die Elemente ein? (2 Hauptgruppen!)
2. Wie verhalten sich die beiden Gruppen in elektrochemischer Hinsicht?
3. Wie kommt dieses verschiedene Verhalten zustande?
4. Wie kommt es zur Verbindungsbildung?
5. Erklären Sie das Zustandekommen der Knallgasexplosion!
6. Was versteht man unter einem Reduktionsmittel?
7. Wie lautet die Definition der Reduktionsmittel in elektrochemischer Hinsicht?
8. Was ist Generatorgas?
9. Was bedeutet der Name „Halogen"?
10. Welche Methoden der Salzbildung sind Ihnen bekannt?
11. Worauf beruht die Desinfektionswirkung des Chlors?
12. Bei welchen Fabrikationszweigen werden Brom- und Jodsalze als Nebenprodukte gewonnen?
13. Welche technische Verwendung findet der Schwefel?
14. Nennen Sie die Formeln der Phosphorsäure und der Arsensäure!
15. Was ist über die Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff zu sagen?
16. Welche Elemente dienen zum Schneiden und Bohren von Gesteinen in Steinbruchsbetrieben und bei Gesteinssprengungen?
17. Wie können Sie Fluorwasserstoff erzeugen, und wozu dient er?
18. Zu welcher Gruppe von Verbindungen gehört der Zyanwasserstoff?
19. Wozu werden die Zyanide verwendet?
20. Welche Eigenschaft des Kalziumchlorids ist Ihnen bekannt, und wozu wird diese Verbindung verwendet?
21. Welche Formel hat die Zinkblende?
22. Wozu wird der Pyrit technisch verwendet?
23. Wie wird das Zinn aus Weißblechabfällen zurückgewonnen?
24. In welchen Wertigkeitsstufen treten die Metalle Blei und Zinn auf?

79. Kapitel: Die Bleigruppe I: Das Blei

Zu E. Prüfungsfragen

1. Das wichtigste Bleierz ist der Bleiglanz = Bleisulfid PbS.
2. Bleisulfid ist ein Salz des Schwefelwasserstoffs H_2S.
3. Röstreduktion ist ein kombiniertes Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus sulfidischen Erzen. Diese werden zunächst unter Luftzutritt geröstet, d. h. zu Schwefeldioxyd und Metalloxyd oxydiert. Das entstandene Metalloxyd wird in einem zweiten Arbeitsgange durch Kohlenstoff zu Metall reduziert.
4. Weil Blei mit den Härtebestandteilen des natürlichen Wassers (z. B. Kalziumbikarbonat und Kalziumsulfat) schützende, weiße Überzüge von Bleikarbonat bzw. Bleisulfat bildet, welche weitere lösende Angriffe des Wassers verhüten.
5. Alle Legierungen mit sehr niedrigem Schmelzpunkt enthalten Blei, so z. B. das Woodmetall, das für elektrische Sicherungen verwendet wird, und das Weichlot oder Lötzinn, das zum Löten von Metallen dient. Das Letternmetall wird zur Herstellung der Druckbuchstaben verwendet; durch Antimonzusatz erhält es die notwendige Härte. Die Bleilagermetalle finden zur Herstellung der Achsenlager von Maschinenwellen Verwendung.

Zu F. Übungen

(Praktische Übung)

80. Kapitel: Die Bleigruppe II: Die Bleiverbindungen – Das Zinn

Zu E. Prüfungsfragen

1. Bleiglätte PbO, Mennige Pb_3O_4 und Blei(4)oxyd PbO_2.
2. Die Fällung von weißem Bleichlorid $PbCl_2$, von weißem Bleisulfat $PbSO_4$ und von gelbem Bleichromat $PbCrO_4$.
3. Die Spitzenlichter der Ölgemälde werden mit Bleiweiß gemalt, das basisches Bleikarbonat ist und sich durch unübertroffene Deckkraft und hohen Glanz auszeichnet. Durch den Schwefelwasserstoffgehalt der Zimmerluft wird das Bleiweiß allmählich in schwarzes Bleisulfid verwandelt, wodurch die hellen Farben dunkel werden.
4. Zinn ist in seinen Verbindungen zweiwertig und vierwertig.
5. Zweiwertiges Zinn geht in den vierwertigen Zustand über. Hierbei gibt es zwei Elektronen an andere Metalle ab, die durch Elektronenaufnahme vom ionogenen Zustand in den atomaren übergehen, d. h. reduziert werden.

Zu F. Übungen

1. $Sn + 2\,Cl_2 \longrightarrow SnCl_4$.
   $118{,}7 + 142 = 260{,}7$.
   100 t Weißblech enthalten 3 t Zinn.

   118,7 t Zinn erfordern 142 t Chlor
   3 t Zinn erfordern x t Chlor

   $$x = \frac{3 \cdot 142}{118{,}7} \approx 3{,}6$$

   Es sind 3,6 t flüssiges Chlor erforderlich.

2. 118,7 t Zinn ergeben 260,7 t Zinn(4)chlorid
3 t Zinn ergeben x t Zinn(4)chlorid

$$x = \frac{3 \cdot 260{,}7}{118{,}7} \approx 6{,}6.$$ Man erhält **6,6 t** Zinn(4)chlorid.

81. Kapitel: Die leichten Gebrauchsmetalle I: Das Magnesium

Zu E. Prüfungsfragen

1. An der Luft bildet Magnesium einen schützenden Überzug von Magnesiumoxyd aus, der das darunterliegende Metall vor weiteren chemischen Angriffen schützt.
2. Dem Brennen des Kalkes. Beide Verfahren gehen vom Karbonat als Rohstoff aus und liefern Kohlendioxyd und Leichtmetalloxyd (Magnesiumoxyd bzw. gebrannten Kalk).
3. Elektron und Magnewin.
4. Aus zusammengesintertem Magnesiumoxyd.
5. Magnesium reißt bei höheren Temperaturen begierig Sauerstoff an sich und geht hierbei in Magnesiumoxyd über.

Zu F. Übungen

Vergleichen Sie Ihre Aufzeichnungen
1. mit der Periodendarstellung auf Tafel III und
2. mit dem Lehrgespräch des 81. Kapitels!

82. Kapitel: Die leichten Gebrauchsmetalle II: Das Aluminium

Zu E. Prüfungsfragen

1. Stoffe, die sowohl säurebildenden als auch basenbildenden Charakter zeigen können. Die amphoteren Stoffe verhalten sich Säuren gegenüber basisch und Basen gegenüber sauer.
2. $Al_2(SO_4)_3$.
3. Ein Doppelsalz, und zwar Kalium-Aluminium-Sulfat.
4. a) $Al(OH)_3 + 3\,HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3\,HOH$
   b) $H_3AlO_3 + 3\,NaOH \longrightarrow Na_3AlO_3 + 3\,HOH$.
5. a) Ein Molekül Aluminiumhydroxyd löst sich in drei Molekülen Salzsäure unter Ausbildung von einem Molekül Aluminiumchlorid und drei Molekülen Wasser.
   b) Ein Molekül Aluminiumhydroxyd löst sich in drei Molekülen Natronlauge unter Ausbildung von einem Molekül Natriumaluminat und drei Molekülen Wasser.

Zu F. Übungen

1. Molekulargewicht von $K_2SO_4 = 174$, Molekulargewicht von $Al_2(SO_4)_3 = 342$, Molekulargewicht von $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O = 948$, Molekulargewicht von $Al(OH)_3 = 78$.
2. $2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O$
   $156 + 294 \quad = \quad 342 + 108$
   156 g Aluminiumhydroxyd liefern 342 g Aluminiumsulfat
   18 g Aluminiumhydroxyd liefern x g Aluminiumsulfat

$$x = \frac{18 \cdot 342}{156} \approx 39{,}5.$$ **18 g** Aluminiumhydroxyd liefern **39,5 g** Aluminiumsulfat.

3. 342 g Aluminiumsulfat liefern 948 g krist. Alaun
39,5 g Aluminiumsulfat liefern x g krist. Alaun

$$x = \frac{39{,}5 \cdot 948}{342} \approx 109.$$ Es läßt sich hieraus 109 g kristallisierter Alaun herstellen.

4. 948 g Alaun enthalten 432 g Kristallwasser
100 g Alaun enthalten x g Kristallwasser

$$x = \frac{100 \cdot 432}{948} \approx 45{,}6.$$ Alaun enthält 45,6 % Kristallwasser.[1]

83. Kapitel: Radioaktivität.

Zu E. Prüfungsfragen

1. Die radioaktive Strahlung zerfällt in α-, β- und γ-Strahlen.
2. Durch ihren hohen Energiegehalt, da sie mit sehr großer Geschwindigkeit ausgeschleudert werden.
3. Die α-Strahlen bestehen aus Heliumkernen (= α-Partikeln), die β-Strahlen bestehen aus Elektronen.
4. Heliumkerne, Wasserstoffkerne (= Protonen) und die Kerne des schweren Wasserstoffs, die Deuteronen.
5. Entweder verwendet man Teilchen, die durch natürliche radioaktive Strahlung mit hoher Geschwindigkeit ausgesandt werden, oder die erzeugten Teilchen müssen in einem Beschleuniger durch elektrische Stöße allmählich auf immer größere Geschwindigkeiten gebracht werden.

84. Kapitel: Übersicht über die Hauptgruppen I bis III (Leichtmetalle)

Zu E. Prüfungsfragen

1. Die Leichtmetalle der ersten Hauptgruppe sind einwertig, die der zweiten Hauptgruppe zweiwertig, die der dritten Hauptgruppe dreiwertig.
2. Die erste Hauptgruppe, die Alkalimetalle.
3. Die Alkalimetalle stehen in der Spannungsreihe am weitesten links, da sie am leichtesten oxydiert werden, d. h. am unedelsten sind.
4. Die dritte Hauptgruppe, die Erdmetalle (Aluminium). Sie weisen unter den Leichtmetallen die geringste Oxydierbarkeit auf und werden chemisch weniger leicht angegriffen als die beiden vorhergehenden Gruppen (siehe Spannungsreihe [525]!).

Zu F. Übungen

(entfallen)

85. Kapitel: Übersicht über die Hauptgruppen IV bis VIII

Zu E. Prüfungsfragen

1. Die Hauptwertigkeit der Nichtmetalle (gegen Wasserstoff und andere elektropositive Elemente) nimmt von der Kohlenstoffgruppe (4. Gruppe) bis zur Edel-

gasgruppe (8. Gruppe) beständig ab (Kohlenstoffgruppe vierwertig; Stickstoffgruppe dreiwertig; Sauerstoffgruppe zweiwertig; Halogengruppe einwertig; Edelgasgruppe nullwertig).

2. Die 7. Hauptgruppe, die Halogene.
3. Der elektropositive Charakter oder Metallcharakter, die basenbildenden Eigenschaften und die Beständigkeit der Sauerstoffverbindungen nehmen zu; der Aggregatzustand wird fester, die Farbe meist dunkler.

Zu F. Übungen

(entfallen)

Zu G. Gesamtwiederholung (79.–85. Kapitel)

1. Bleioxyd hat die Formel PbO.
2. Beim Erhitzen von Blei an der Luft, z. B. beim Bleigießen.
3. PbO sieht gelbrot aus.
4. Die Verbindung bildete sich beim Erhitzen der Bleischmelze im Tiegel.
5. Es wirkt stark oxydierend, gibt leicht Sauerstoff ab und wird hierbei reduziert.
6. Bei Besprechung des Bleiakkumulators, dessen Anode aus PbO_2 besteht.
7. Das Bleisulfid PbS und das Weißbleierz $PbCO_3$.
8. Aus dem Bleisulfid durch Röstreduktion (= Rösten zu Schwefeldioxyd und Bleioxyd und nachfolgende Reduktion des Bleioxyds).
   Aus dem Weißbleierz durch Brennen und nachfolgende Reduktion des entstandenen Bleioxyds.
9. Blei und alle Bleiverbindungen sind sehr giftig und führen zu schleichenden Bleivergiftungen.
10. Auf der Halbinsel Malakka und den angrenzenden indomalaiischen Inseln sowie in Bolivien.
11. Es ist die Rückgewinnung von Zinn aus Weißblechabfällen durch Behandlung mit flüssigem Chlor.
12. Stanniol ist Zinnfolie, die heute vielfach durch Aluminiumfolie als Austauschwerkstoff ersetzt wird.
    Weißblech ist verzinntes Schwarzblech oder Eisenblech. Der Zinnbelag stellt einen Rostschutzüberzug für das Eisen dar.
13. Magnesit $MgCO_3$, Dolomit $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, ferner Magnesiumsulfat = Bittersalz $MgSO_4$ im Meerwasser und in den Bitterwässern. Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid kommen auch in den Abraumsalzen der Steinsalzlager, häufig als Doppelsalz in Verbindung mit Kalisalzen, vor.
14. Durch Schmelzflußelektrolyse aus geschmolzenen Salzen.
15. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Magnesium trotz seiner großen Affinität zu Sauerstoff ziemlich beständig, da es sich oberflächlich mit einer Oxydschutzschicht bedeckt. Bei höherer Temperatur verbrennt es unter Aussendung eines blendendweißen Lichtes.
16. Lettenmetall ist eine Bleilegierung, die etwas Zinn und als härtenden Bestandteil Antimon enthält.
    Elektron ist eine Magnesiumlegierung mit geringen Zusätzen von Al, Zn, Mn, Cu und Si.
    Duralumin ist eine technisch viel verwendete Aluminium-Kupfer-Legierung.
17. Thermit ist eine Erhitzungsmasse, die aus Eisenhammerschlag und Aluminiumgrieß besteht. Sie wird bei der Thermitschweißung zum Verbinden von Eisenteilen verwendet.

18. Die Leichtmetalle spielen in der Metallurgie die Rolle von Reduktionsmitteln, so besonders das Aluminium. Es dient als Desoxydationsmittel in der Eisenverhüttung und als Reduktionsmittel in der Aluminothermie.
19. Das Eloxalverfahren dient zur Verstärkung der oberflächlichen Aluminiumoxydschicht zum Schutze des darunterliegenden Leichtmetalls gegen die chemischen Angriffe der Luft und des Wassers.
20. Durch anodische Oxydation des Werkstückes. Es wird als Anode in einen Elektrolyt gehängt und bei Stromdurchgang oberflächlich oxydiert.
21. Amphotere Stoffe haben sowohl säurebildende als auch basenbildende Eigenschaften. Beispiel: Aluminium.

86. Kapitel: Überblick über die einwertigen und zweiwertigen Nichtmetalle

Zu E. Prüfungsfragen

1. Bei Gegenwart von Wasser.
2. Durch die oxydierende Kraft des Chlors bei Gegenwart von Wasser. Cl reißt den Wasserstoff des Wassermoleküls unter Bildung von HCl an sich, so daß atomarer Sauerstoff frei wird.
3. Bei der Elektrolyse von Salzsäure und von Kochsalzlösung.
4. Das Chlor entsteht als elektronegatives Element stets an der Anode. Außerdem entstehen bei der Salzsäureelektrolyse an der Kathode Wasserstoff und bei der Kochsalzelektrolyse an der Kathode Wasserstoff und Natronlauge.
5. Durch einen glimmenden Span; er flammt im Sauerstoffstrom hell auf.
6. Durch die Chlorknallgasexplosion. Wasserstoff-Sauerstoff-Gemenge und Wasserstoff-Luft-Gemenge explodieren beim Entzünden heftig (kleine Mengen!).
7. Verbrennungen, die langsam und ohne ausgesprochene Licht- und Wärmeentwicklung ablaufen.
8. Stille Verbrennungen sind die Verarbeitung der aufgenommenen Nährstoffe im menschlichen und tierischen Stoffwechsel, das Vermodern und Verwesen abgestorbener Tiere und Pflanzen, das Anlaufen der Metalle an der Luft.

Zu F. Übungen

1) und 2)

$$\underset{822\text{ g}}{2\,KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6\,H_2O} + \underset{+\,67{,}2\text{ l}}{3\,Cl_2} \longrightarrow 2\,KCl + 2\,MgCl_2 + 12\,H_2O + \underset{480\text{ g}}{6\,Br}$$

822 g Bromcarnallit verbrauchen 67,2 l Chlorgas und ergeben 480 g Br

25 g Bromcarnallit verbrauchen x l Chlorgas und ergeben y g Br

$$x = \frac{25 \cdot 67{,}2}{822} \approx 2{,}04\ (0\,^\circ) \qquad y = \frac{25 \cdot 480}{822} \approx 14{,}60$$

$$V_t = V_0 \cdot \left(1 + \frac{t}{273}\right) = 2{,}04 \cdot \frac{291}{273} \approx 2{,}18\ (18\,^\circ)$$

Lösung 1: Es werden 2,18 l Chlorgas (18° C, 760 mm Hg) verbraucht.
Lösung 2: Es entstehen 14,60 g Brom.

87. *Kapitel: Übersicht über die dreiwertigen und vierwertigen Nichtmetalle*

Zu E. Prüfungsfragen

1. Durch die Reibungswärme wird etwas Kaliumchlorat der Zündkuppe zersetzt. Es entsteht freier Sauerstoff, der den roten Phosphor der Reibfläche oxydiert. Diese exotherme Reaktion veranlaßt die Oxydation der Schwefelverbindungen in der Zündkuppe und deren Entzündung. Beim Schräghalten des Hölzchens wird durch Vorwärmung die Übertragung des Brandes auf das paraffingetränkte Holz erreicht.
2. Gegenüber elektropositiven Elementen (Wasserstoff, Metalle) verhalten sich die Elemente der Stickstoffgruppe dreiwertig, gegenüber elektronegativen Elementen (Nichtmetalle) dreiwertig und fünfwertig.
3. Durch fraktionierte Verdampfung flüssiger Luft, die nach dem Lindeverfahren aus atmosphärischer Luft gewonnen wird.
4. Es ist wichtiger Legierungsbestandteil der weichen Metalle Zinn und Blei.
5. Antimonzusatz macht die weichen Metalle Zinn und Blei bedeutend härter.
6. Wismutzusatz dient zur Herstellung besonders leicht schmelzender Legierungen (Rosemetall, Woodmetall).
7. Bor gehört in die Gruppe der dreiwertigen Leichtmetalle = Erdmetalle.

Zu F. Übungen

1. Gelben und roten Phosphor.
2.

	gelber Phosphor	roter Phosphor
Aussehen	farblose, durchscheinende, weiche Massen	rotes, hygroskopisches Pulver
Löslichkeit	löslich in Schwefelkohlenstoff	unlöslich in Schwefelkohlenstoff
chemische Reaktionsfähigkeit	groß	gering
Entzündungstemperatur	50 ° C	200 ° C
Aufbewahrung	unter Wasser	trocken
Leuchten	leuchtet im Dunkeln	leuchtet nicht
Giftigkeit	sehr giftig	ungiftig

3. Bor gehört zu den schwachen Säurebildnern; es bildet die Borsäure H_3BO_3, die auch frei in der Natur vorkommt.

88. *Kapitel: Die Nichtmetall-Wasserstoff-Verbindungen und ihre Salze*

Zu E. Prüfungsfragen

1. Der Kippsche Apparat (Abb. 36 in [78]) ist ein Gasentwickler mit automatischer Unterbrechung des Arbeitsgangs. Bei Gasentnahme fließt Säure aus dem Kugeltrichter in den Reaktionsraum; es entwickeln sich neue Gase. Werden keine Gase entnommen, so drückt der entstehende Gasdruck die Säure in den Kugeltrichter zurück, wodurch die Gasentwicklung unterbrochen wird.
2. Zum Ätzen von Glas (Blankätzung mit Flußsäure; Mattätzung mit Fluorwasserstoff).
3. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Schwefeleisen im Kippschen Apparat.
4. Salmiak ist Ammoniumchlorid NH_4Cl. Die Gewinnung von Salmiak erfolgt durch Einleiten von Ammoniak in Salzsäure (Gaswerk).

Zu F. Übungen

1. Es sind die lichtempfindlichen Bestandteile photographischer Schichten. Sie werden durch einwirkendes Licht verändert und bei nachfolgender Behandlung mit dem Entwickler zu metallischem Silber reduziert.
2. Beim Nachweis der Halogene. Beim Zusammenbringen von Silber-Ion mit Halogen-Ion entsteht eine käsige Fällung von Silberhalogenid. Da dieses deutlich sichtbar und im Wasser praktisch unlöslich ist, ist der Nachweis sehr empfindlich und zeigt selbst geringste Halogenmengen an.
3. Ammoniumsulfat entsteht a) beim Einleiten von Ammoniak in Schwefelsäure (Gaswerk), b) durch Umsetzung von Ammoniumkarbonat mit Gips. – Ammoniumsulfat ist der wichtigste Stickstoffkunstdünger.
4. Ammoniumbikarbonat hat die Formel NH_4HCO_3.
5. Bikarbonate sind kohlensaure Salze, die noch Säurewasserstoff in ihren Molekülen enthalten. Nur die Hälfte der Wasserstoffatome des Säuremoleküls ist durch Metalle ersetzt.

89. Kapitel: Die Nichtmetalloxyde

Zu E. Prüfungsfragen

1. Schwefeldioxyd SO_2 und Schwefeltrioxyd SO_3.
2. Schwefeldioxyd bildet sich beim Verbrennen des Schwefels an der Luft. Der Übergang in Schwefeltrioxyd erfolgt erst bei Gegenwart von Katalysatoren (Schwefelsäuregewinnung nach dem Kontaktverfahren).
3. Stickstoff und Sauerstoff vereinigen sich nur in der Temperatur des elektrischen Lichtbogens (bei etwa 3000 ° C) zu Stickoxyd.
4. Durch Verbrennen von Phosphor an der Luft.

Zu F. Übungen

1 a) Chlor bei Gegenwart von Wasser (Abspaltung von O),
b) Wasserstoffperoxyd (Zerfall unter Abspaltung von O),
c) Natriumperborat (Zerfall von Wasserstoffperoxyd),
d) Schwefeldioxyd (Reduzierende Wirkung).
2. Generatorgas ($^1/_3$), Wassergas ($^1/_2$), Mischgas ($^1/_3$), Stadtgas ($^1/_5$).
3. Schwefeldioxyd SO_2, Stickoxyd NO, Stickstoffdioxyd NO_2, Kohlenmonoxyd CO.
4. Phosphorpentoxyd P_2O_5, Bortrioxyd B_2O_3.
5. Schwefeldioxyd SO_2, Stickoxyd NO, Arsentrioxyd As_2O_3, Kohlenmonoxyd CO.

90. Kapitel: Die Sauerstoffsäuren der Nichtmetalle

Zu E. Prüfungsfragen

1. Es dient als Reduktionsmittel und schützt die angesetzten Entwicklerlösungen vor der oxydierenden Einwirkung des Luftsauerstoffes (Übergang in Natriumsulfat).
2. Durch verkohlte Teilchen des Verpackungsmaterials (Stroh).
3. Thiosulfate sind die Salze der Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$.
4. Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$. Als Fixiernatron zum Fixieren in der Photographie und als Antichlor in der Chlorbleiche.

Zu F. Übungen

1. Ein Säureanhydrid ist ein Nichtmetalloxyd, das sich mit Wasser zu einer Säure vereinigen kann. Säureanhydrid = Säure minus Wasser.
2. Es ist Stickstofftrioxyd: $N_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_2$.
3. Es ist Stickstoffpentoxyd: $N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_3$.
4. Alle Nitrate sind wasserlöslich. Wenn man bei der Herstellung von Metallsalzlösungen Nitrate verwendet, begegnet man keinen besonderen Lösungsschwierigkeiten, während andere Metallsalze vielfach schwer löslich oder unlöslich sind. ($AgNO_3$ zur Herstellung von Silbersalzlösung für den Chlornachweis.)

91. Kapitel: Die Salze wichtiger Sauerstoffsäuren

Zu E. Prüfungsfragen

1. Mit Silbernitrat wird Chlor-Ion nachgewiesen, das sich mit dem Silber zu unlöslichem weißem Silberchlorid vereinigt.
2. Natriumbikarbonat dient als Backpulver (Treibmittel), als Brausepulver (Kohlendioxydentwicklung), als Abstumpfungsmittel überschüssiger Magensäure (doppeltkohlensaures Natron).
3. Grünspan ist basisches Kupferazetat $CH_3COOCuOH$. Er bildet sich durch Einwirkung von Essigsäure auf Kupfer bei Luftzutritt.
4. Durch Einwirkung kohlensäurehaltiger Wässer.
5. Es entsteht das wasserlösliche Kalziumbikarbonat $Ca(HCO_3)_2$.
6. Beim Erhitzen von hartem Wasser wird Kohlendioxyd ausgetrieben, wobei sich die gelösten Bikarbonate in Karbonate verwandeln und als Kesselstein absetzen. Man verhütet ihn durch Wasserenthärtung (Niederschlagen der Härtebildner im Kalk-Soda-Verfahren).
7. Patina oder Edelrost entsteht bei Einwirkung feuchter Luft auf Kupfer. – Patina ist basisches Kupferkarbonat.

Zu F. Übungen

1. 100 l Wasser enthalten 25 g CaO.
2. 20 l Wasser enthalten 5 g CaO.
   Molekulargewicht von CaO = 56; von $Ca(HCO_3)_2 = 162$.
   $\frac{56}{162} = \frac{5}{x}$; $x = \frac{162 \cdot 5}{56} \approx 14{,}46$. In 20 l Wasser sind 14,46 g Kalziumbikarbonat enthalten.
3. $\underset{162}{Ca(HCO_3)_2} \longrightarrow \underset{100}{CaCO_3} + H_2O + CO_2$
   $\frac{162}{100} = \frac{14{,}46}{y}$; $y \approx 8{,}9$. Es würde sich 8,9 g Kesselstein absetzen.
4. $\underset{162}{Ca(HCO_3)_2} + \underset{74}{Ca(OH)_2} \longrightarrow 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O$
   Zum Niederschlagen von 162 g $Ca(HCO_3)_2$ sind 74 g $Ca(OH)_2$ erforderlich
   Zum Niederschlagen von 14,46 g $Ca(HCO_3)_2$ sind z g $Ca(OH)_2$ erforderlich

   $z = \frac{14{,}46 \cdot 74}{162} \approx 6{,}6$. Es sind 6,6 g $Ca(OH)_2$ erforderlich.

92. Kapitel: Die Leichtmetalle und die Basen

Zu E. Prüfungsfragen

1. Einteilung der Leichtmetalle in
   a) Alkalimetalle: Kalium und Natrium,
   b) Erdalkalimetalle: Magnesium, Kalzium, Strontium, Barium, Radium,
   c) Erdmetalle: Aluminium.
2. Durch Schmelzflußelektrolyse aus wasserfreien Schmelzen.
3. Durch Eloxieren wird die Oberflächenschutzhaut des Aluminiums verstärkt, die das darunterliegende Metall vor chemischen Angriffen der Luft und des Wassers schützt.
4. Als Desoxydationsmittel, da es in der Hitze eine große Affinität zu Sauerstoff besitzt.
5. Eine klare Lösung von gelöschtem Kalk in Wasser.
6. a) Wasserdampf (KOH ist hygroskopisch), b) Kohlendioxyd.

Zu F. Übungen

1 cm^3 Silbernitratlösung enthält 1/10 000 Äquivalent, 50 cm^3 Untersuchungsflüssigkeit enthalten 35/10 000 Äquivalente NaCl, also sind im Liter 700/10 000 Äquivalente enthalten. Das Äquivalentgewicht NaCl beträgt 58,5.

1 Liter Untersuchungsflüssigkeit enthält $\frac{7 \cdot 58{,}5}{100}$ Äquivalente NaCl. Dies sind ungefähr 4,1 g NaCl.

93. Kapitel: Die Schwermetalle

Zu E. Prüfungsfragen

1. Man hängt den Kupfergegenstand als Kathode in ein Bad von Kaliumsilberzyanid. Auf galvanischem Wege bildet sich bei Stromdurchgang ein zusammenhängender Silberüberzug auf dem Kupfer aus.
2. Amalgame sind die Legierungen von Quecksilber mit anderen Metallen.
3. Weil Gold allein sehr weich und biegsam ist und sich zu schnell abnutzt.
4. Früher nach Karat: 24karätiges Gold ist reines Gold; heute Angabe des Feingehaltes an Gold in Tausendsteln.
5. Angabe des Feingehaltes an Silber in Tausendsteln.
6. Stahlveredler sind Nickel, Chrom, Molybdän, Wolfram, Kobalt, Mangan, Vanadin.

Zu F. Übungen

$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$.

1 Mol HCl wird durch 1 Mol NaOH neutralisiert,
36,5 kg HCl werden durch 40 kg NaOH neutralisiert,

50 kg 38proz. HCl werden neutralisiert durch $\frac{40 \cdot 50 \cdot 38}{36{,}5 \cdot 100} \approx 20{,}8$ (kg NaOH).

Zur Neutralisation von 50 kg HCl (38%) sind 20,8 kg Ätznatron erforderlich.

1. Einteilung der Elemente in Nichtmetalle und Metalle.
2. Die Nichtmetalle verhalten sich elektronegativ, die Metalle elektropositiv.
3. Alle Elemente haben das Bestreben, durch Elektronenaufnahme oder -abgabe in den Außenschalen den Edelgaszustand herzustellen. Die Metalle erreichen den Edelgaszustand eher durch Abgabe der Außenelektronen, die Nichtmetalle durch Aufnahme neuer Elektronen und Auffüllung der Außenschale. Hierdurch haben die Metalle ein Zuwenig, die Nichtmetalle ein Zuviel an Elektronen.
4. Elektropositive Elemente vereinigen sich mit den elektronegativen Elementen, wobei beide Partner Edelgas-Elektronenschalen aufbauen. Es entsteht dann das elektrisch neutrale Molekül.
5. Bei erhöhter Temperatur besitzt der Wasserstoff zum Sauerstoff eine sehr große Affinität; beide vereinigen sich heftig. Da dies eine exotherme Reaktion ist, werden die Gase durch die freiwerdende Wärme stark ausgedehnt (Explosion).
6. Reduktionsmittel sind Stoffe, die anderen Verbindungen Sauerstoff entreißen und hierbei selbst oxydiert werden.
7. Reduktionsmittel sind elektronenzuführende Stoffe; Reduktion = Elektronenzufuhr.
8. Generatorgas ist ein Gemenge von CO + N.
9. Halogen heißt „Salzbildner". Der Name weist darauf hin, daß diese Elemente sich direkt mit vielen Metallen zu Salzen vereinigen.
10. a) Säure + Metall = Salz + Wasserstoff, c) Säure + Base = Salz + Wasser, b) Säure + Metalloxyd = Salz + Wasser, d) Nichtmetall + Metall = Salz.
11. Chlor ist a) Giftgas, b) Oxydationsmittel bei Gegenwart von Wasser (O-Abspaltung). Giftgase wirken keimtötend; O wirkt keimtötend.
12. Brom gewinnt man aus den Mutterlaugen der Kalisalzindustrie, Jod aus den Mutterlaugen der Chilesalpetergewinnung.
13. Schwefel dient zur Vulkanisation des Kautschuks, wobei je nach der Menge des verwendeten Schwefels Weichgummi oder Hartgummi entsteht.
14. Phosphorsäure H_3PO_4, Arsensäure H_3AsO_4.
15. Kohlenstoff hat zu Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr geringe Affinität. Bei höherer Temperatur ist die Affinität so groß, daß C als ein wichtiges Reduktionsmittel im Hochofen und bei anderen metallurgischen Prozessen verwendet wird.
16. Kohlenstoff in der Modifikation des Diamanten; Bor.
17. Durch Erhitzen von gemahlenem Flußspat CaF_2 mit konzentrierter Schwefelsäure. Er dient zum Mattätzen von Glas, da er SiO_2 chemisch angreift.
18. Zyanwasserstoff (= Blausäure) gehört zu den schwachen Säuren.
19. Zum Auslaugen geringer Gold- und Silbermengen aus dem Gestein.
20. $CaCl_2$ ist stark hygroskopisch. Verwendung in Trockenröhren und Trockentürmen; Verwendung als Rostschutzmittel in entleerten Dampfkesseln.
21. ZnS (Kiese, Glanze und Blenden sind Metallsulfide).
22. Pyrit = Schwefelkies FeS_2 ist Ausgangsstoff der Schwefelsäuregewinnung.
23. Durch Chlorentzinnung. Zinn wird hierbei zu Zinntetrachlorid $SnCl_4$ gelöst.
24. Blei und Zinn treten zweiwertig und vierwertig auf.

Best.-Nr. 16330/21 1.–10. Tsd. – Lizenz Nr. 334 – 1000/48 – II 183/48 – Verfaßt von einer Autoren-Arbeitsgemeinschaft – Herausgeber: Volk und Wissen Verlag GmbH, Berlin/Leipzig – Schriftleitung: Leipzig S 3, Arthur-Hoffmann-Straße 175.

Gesetzt in der Offizin Haag-Drugulin in Leipzig (M 103) – Der Druck erfolgte durch Bonneß & Hachfeld in Potsdam

DIE DEUTSCHE FERNSCHULE
LEHRBRIEFE FÜR FERN- UND SELBSTUNTERRICHT
VOLK UND WISSEN VERLAG · BERLIN / LEIPZIG

Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen

94. Kapitel: Aufbau und Einteilung der organischen Chemie

A. Lehrgang

[687] **Abgrenzung der organischen Chemie.** Die Chemie der Stoffe, die im lebenden Pflanzen- und Tierkörper entstehen, wurde noch im vergangenen Jahrhundert als „organische Chemie" bezeichnet und der „anorganischen Chemie" gegenübergestellt, die sich mit den chemischen Verbindungen der unbelebten Natur und mit den Elementen beschäftigte. Man nahm an, daß die organischen Verbindungen nur unter dem Einfluß einer unbekannten, rätselhaften „Lebenskraft" erzeugt würden und außerhalb des lebenden Pflanzen- und Tierkörpers nicht dargestellt werden könnten. Selbst die denkwürdige Synthese des Harnstoffes im Jahre 1828 durch den deutschen Chemiker Friedrich Wöhler war noch nicht in der Lage, das einmal gefaßte Vorurteil zu überwinden. Bald aber folgten die Synthesen zahlreicher anderer organischer Verbindungen, wie z. B. die Synthese der Essigsäure, zahlreicher Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Fette.

Man erkannte, daß bei den künstlichen Synthesen organischer Stoffe die gleichen Gesetze der Bildung und Umwandlung herrschen wie bei den Stoffen der unbelebten Natur. Heute sind wir in der Lage, fast alle bekannten organischen Verbindungen künstlich aus einfachsten Rohstoffen oder direkt aus den Elementen

B. Kurzfassung

Die Elemente und die Verbindungen der unbelebten Natur faßte man früher in der „anorganischen Chemie" zusammen und stellte dieser die „organische Chemie" gegenüber, welche sich mit den Verbindungen beschäftigt, die im Körper der Lebewesen gebildet werden. Man nahm an, daß sie unter dem Einfluß einer geheimnisvollen Lebenskraft entstehen und nicht künstlich erzeugt werden können. Um die Mitte des vorigen Jahrhunderts gelang es, zahlreiche organische Verbindungen künstlich darzustellen. Trotzdem wurde die Einteilung in anorganische und organische Chemie aus Zweckmäßigkeitsgründen beibehalten.

aufzubauen, so daß die frühere Einteilung in anorganische und organische Chemie gegenstandslos geworden ist. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wird sie aber auch heute noch beibehalten.

[688] Die Kohlenstoffchemie. Man bezeichnet heute die organische Chemie auch als Kohlenstoffchemie, da in allen organischen Verbindungen als *Grundelement* der *Kohlenstoff* vorkommt. Außer dem Kohlenstoff sind im allgemeinen nur wenige andere Elemente am Aufbau der organischen Verbindungen beteiligt, so vor allem der Wasserstoff H, der Sauerstoff O, der Stickstoff N und der Schwefel S.

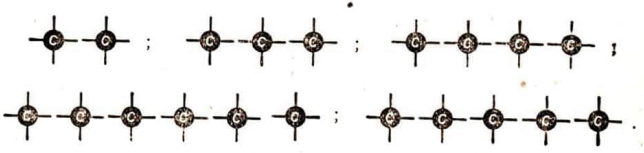
Alle organischen Verbindungen enthalten als Grundelement den Kohlenstoff. Man bezeichnet daher heute die organische Chemie als Kohlenstoffchemie.
Außer dem Kohlenstoff nehmen am Aufbau der organischen Verbindungen im wesentlichen Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel teil. Wir kennen heute ~ 30 000 anorganische und mehr als 300 000 organische Verbindungen.

Trotz der geringen Zahl der Aufbauelemente gibt es eine ungeheure Fülle von organischen Verbindungen. Den etwa 30 000 anorganischen Verbindungen stehen mehr als 300 000 bekannte organische gegenüber.

Nur der Kohlenstoff als Element, die Oxyde des Kohlenstoffs (CO und CO_2), die Kohlensäure und die Karbonate werden zur anorganischen Chemie gezählt. In seiner Verbindungsfähigkeit unterscheidet sich der Kohlenstoff selbst von seinen nächsten Verwandten im Periodensystem, dem Bor und Silizium, beachtlich. Mit seinen vier Valenzen [313] ist er imstande, nicht nur andere Elemente zu binden, sondern sich auch mit seinesgleichen in fast unendlicher Vielfalt zu vereinigen.

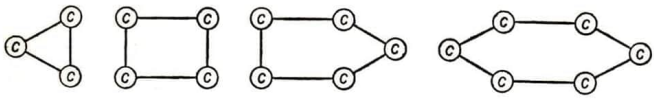
[689] Die Kohlenstoffbindung. Die Kohlenstoffatome können sich in zwei Formen zusammenlagern. Im ersten Falle bilden sie mehr oder weniger lange Kohlenstoffketten aus, wobei die freien Valenzen der

Die Kohlenstoffatome lagern sich zu Kohlenstoffketten oder Kohlenstoffringen zusammen.



einzelnen Kohlenstoffatome im einfachsten Falle mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind. Im zweiten Falle

schließen sich die Enden einer solchen Kohlenstoffkette zusammen, so daß eine Ringbindung entsteht:



[690] Die Vielzahl der Kohlenstoffverbindungen. Die Ketten- und die Ringsysteme können sich untereinander wieder verketten. Neue Elemente können an Stelle des Wasserstoffes an den Kohlenstoffketten und -ringen auftreten, und Radikale als Außengruppen können sich anschließen. So entsteht durch das einfache Prinzip der Verkettung die unerschöpfliche Welt der Kohlenstoffverbindungen. Die Verkettung erfolgt nach einfachen mathematischen Regeln und Gesetzmäßigkeiten, so daß im Gegensatz zur Vielgestaltigkeit anorganischer Bildungsformen ein übersichtliches System der Kohlenstoffchemie entsteht. Durch die Kenntnis weniger Aufbaugesetze sind wir in der Lage, dieses System logisch aufzubauen und mühelos zu überblicken, und wir können uns mit Sicherheit in der Menge der Verbindungen zurechtfinden. Auch die langen und scheinbar so schwierigen Namen der Verbindungen sind zum größten Teil systematisch gebildet, so daß wir sie bei Kenntnis weniger Bildungsgesetze ohne Schwierigkeiten selbst bilden und auch leicht überblicken können.

Kohlenstoffketten und Kohlenstoffringe können sich gegenseitig wieder verketten und sich mit anderen Elementen und Außengruppen koppeln. Die Verkettungen erfolgen nach mathematischen Regeln und Gesetzmäßigkeiten, so daß ein klares System der Kohlenstoffchemie entsteht.

[691] Einteilung der Kohlenstoffverbindungen. Nach den beiden herrschenden Bindungsprinzipien des Kohlenstoffs teilt man die Kohlenstoffverbindungen in Kettenverbindungen und Ringverbindungen ein.

Wichtige Vertreter der *Kettenverbindungen* sind die Fette. Daher bezeichnet man die Kettenverbindungen auch als *Verbindungen der Fettreihe*. Viele *Ringverbindungen* zeichnen sich durch einen aromatischen Geruch aus, den Sie von Harzen, Balsamen, Fruchtessenzen, vom Bittermandelöl und Pfefferminzöl her kennen. Daher bezeichnet man die Ringverbindungen auch als *aromatische Verbindungen*.

Die Kohlenstoffverbindungen werden eingeteilt in

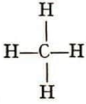
a) Kettenverbindungen = Verbindungen der Fettreihe
und
b) Ringverbindungen = aromatische Verbindungen.

95. Kapitel: Die gesättigten Kohlenwasserstoffe

A. Lehrgang | B. Kurzfassung

[692] Methan als Ausgangspunkt der Kohlenwasserstoffe. Die einfachsten Vertreter der Kettenverbindungen sind die *Kohlenwasserstoffe,* die außer dem Kohlenstoff nur das Element Wasserstoff aufweisen. Ihr natürlicher Ausgangspunkt ist das Methan CH_4, bei dem die vier Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms mit Wasserstoff abgesättigt sind:

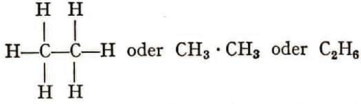
Die einfachsten Vertreter der Kettenverbindungen sind die Kohlenwasserstoffe. Ihre Ausgangsverbindung ist das Methan CH_4.



Es ist das Sumpfgas und Grubengas, das die schlagenden Wetter in den Kohlengruben hervorruft und als Faulgas im Moder der Sümpfe entsteht.

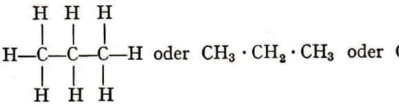
[693] Die Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Lagern sich zwei Kohlenstoffatome zu einer zweigliedrigen Kette zusammen, so hat jedes Kohlenstoffatom dieser Kette nur noch drei Wertigkeiten frei und kann demnach auch nur drei Wasserstoffatome binden. Es entsteht die Verbindung *Äthan.*

Eine zweigliedrige Kohlenstoffkette bildet das Äthan $CH_3 \cdot CH_3$ mit der Summenformel C_2H_6.



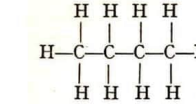
Treten drei Kohlenstoffatome zu einer Kette zusammen, so haben die Endglieder der Kette noch drei Bindungsarme frei und das Mittelglied nur deren zwei; es entsteht der Kohlenwasserstoff *Propan.*

Propan besitzt eine dreigliedrige Kohlenstoffkette: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Summenformel C_3H_8).



Beim Zusammentritt von vier Kohlenstoffatomen kann nur ein neues mittleres Glied hinzutreten, das zwei Valenzen frei hat. Es bildet sich *Butan*.

Butan besitzt eine viergliedrige Kohlenstoffkette: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Summenformel C_4H_{10}).



oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder C_4H_{10}

[694] Der gesetzmäßige Aufbau der Reihe. Schon entdecken Sie den gesetzmäßigen Aufbau der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Ihr Name besagt, daß alle freien Valenzen der Kohlenstoffatome mit Wasserstoff abgesättigt sind. Die Enden aller Ketten werden durch die Gruppe $—CH_3$ gebildet, während alle Mittelglieder die Zusammensetzung $—CH_2—$ aufweisen. Jede Verbindung innerhalb der Reihe weist gegenüber der vorangehenden ein Mehr von $—CH_2—$ auf.

Jedes Glied in der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe besitzt gegenüber dem vorhergehenden Gliede ein Mehr an $—CH_2—$. Die Allgemeinformel aller gesättigten Kohlenwasserstoffe lautet: $C_n H_{2n+2}$ (n = Anzahl der C-Atome).

Bezeichnen wir die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette mit dem Buchstaben „n", so lautet die allgemeine Formel aller gesättigten Kohlenwasserstoffe

$$C_n H_{2n+2}.$$

Methan	$= CH_4$	CH_4
Äthan	$= CH_3—CH_3$	$+ CH_2$ / C_2H_6
Propan	$= CH_3—CH_2—CH_3$	$+ CH_2$ / C_3H_8
Butan	$= CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$	$+ CH_2$ / C_4H_{10}
Pentan	$= CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	$+ CH_2$ / C_5H_{12}
Hexan	$= CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	$+ CH_2$ / C_6H_{14}
Heptan	$= CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	$+ CH_2$ / C_7H_{16}
Oktan	$= CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	$+ CH_2$ / C_8H_{18}
Nonan	$= CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	$+ CH_2$ / C_9H_{20}
Dekan	$= CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	$+ CH_2$ / $C_{10}H_{22}$
.....		.....
Hexakontan	=	$C_{60}H_{122}$

Tabelle 15. Aufbauschema der gesättigten Kohlenwasserstoffe

Dieser Aufbau der Kohlenwasserstoffreihe zeigt Ihnen, wie die Natur mit einfachsten Mitteln arbeitet und durch einen klaren, gesetzmäßigen Grundrhythmus des Aufbaues selbst die kompliziertesten organischen Verbindungen hervorbringt.
Die ersten vier Glieder der Reihe haben die Namen Methan, Äthan, Propan und Butan erhalten. Von C_5 an benennt man die Verbindungen unter Zugrundelegung lateinischer und griechischer Zahlwörter.

[695] Gesetzmäßige Änderung der physikalischen Eigenschaften. Mit zunehmender Zahl der Atome werden die Moleküle der Kohlenwasserstoffe größer und dadurch auch schwerer.

Mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome nehmen in der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt und Siedepunkt zu, und der Aggregatzustand wird dichter.

Durch die Massenzusammenballung in den größeren Molekülen wächst die Anziehungskraft der Atome untereinander; die Stoffe werden dichter. In Tabelle 16 sehen wir, daß die niederen Kohlenwasserstoffe bis einschließlich Butan (C_4H_{10}) bei Zimmertemperatur Gase sind. Die folgenden Kohlenwasserstoffe bis einschließlich C_{16} sind Flüssigkeiten und die höheren Glieder der Reihe feste Stoffe.

Name	Formel	Dichte $\frac{gr}{cm^3}$	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Aggregatzustand
Methan	$C\ H_4$	0,42	— 183	— 161	gasförmig
Äthan	$C_2\ H_6$	0,55	— 172	— 89	gasförmig
Propan	$C_3\ H_8$	0,59	— 187	— 42	gasförmig
Butan	$C_4\ H_{10}$	0,60	— 135	— 0,5	gasförmig
Pentan	$C_5\ H_{12}$	0,63	— 130	+ 36	flüssig
Hexan	$C_6\ H_{14}$	0,66	— 95	+ 69	flüssig
Heptan	$C_7\ H_{16}$	0,68	— 91	+ 98	flüssig
Oktan	$C_8\ H_{18}$	0,70	— 57	+ 126	flüssig
. . . . .					
Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	0,76	+ 6	+ 253	flüssig
Hexadekan	$C_{16}H_{34}$	0,77	+ 18	+ 287	flüssig
. . . . .					
Hexakontan	$C_{60}H_{122}$	0,75	+ 99	—	fest

Tabelle 16. Die physikalischen Eigenschaften der gesättigten Kohlenwasserstoffe

Mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome wird der Aggregatzustand dichter, und das spezifische Gewicht nimmt zu. Die fester zusammenhaltenden grö-

ßeren Moleküle lassen sich schwieriger auseinanderreißen und verdampfen; Schmelzpunkt und Siedepunkt steigen daher ebenfalls mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome an, und die Löslichkeit in Wasser nimmt ab.

[696] Das chemische Verhalten der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Im Gegensatz zu den gesetzmäßigen Änderungen der physikalischen Eigenschaften zeigt das chemische Verhalten der gesättigten Kohlenwasserstoffe eine weitgehende Übereinstimmung. Es genügt, wenn wir die chemischen Eigenschaften eines Gliedes dieser Reihe kennen, um Schlüsse auf die wesentlichsten chemischen Eigenschaften der anderen Glieder ziehen zu können. Wir fassen daher die Kettenverbindungen in Reihen zusammen, deren Einzelglieder in ihrem chemischen Verhalten übereinstimmen und sich in ihrem Aufbau von Glied zu Glied durch ein Mehr von —CH_2— unterscheiden. Solche Reihen nennen wir *homologe*[1]) *Reihen*. Durch diese Gleichförmigkeit im chemischen Verhalten innerhalb der homologen Reihen erfährt das Studium der Kohlenstoffverbindungen eine wesentliche Vereinfachung.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe zeigen weitgehende Übereinstimmungen in ihrem chemischen Verhalten.
Reihen von Verbindungen mit gleichartigem chemischem Verhalten, deren einzelne aufeinanderfolgende Glieder sich durch ein Mehr oder Weniger von $-CH_2-$ unterscheiden, nennt man homologe Reihen.

[697] Das Vorkommen der Kohlenwasserstoffe in der Natur. Das Erdöl ist ein sehr kompliziertes Gemisch der verschiedensten Kohlenwasserstoffe; es kann durch fraktionierte Destillation in die einzelnen Anteile zerlegt werden [386]. In dem Gasolin oder Petroläther sind hauptsächlich die Glieder C_5 und C_6 enthalten. Benzin besteht aus den Gliedern C_6, C_7 und C_8. Mittlere Glieder der flüssigen Kohlenwasserstoffe setzen das Petroleum zusammen, die höheren Glieder das Treiböl (Dieselöl) und das Schmieröl. Die festen Kohlenwasserstoffe bilden die Paraffine[2]), und zwar besteht das weiche Vaselin aus den niedrigsten unter ihnen, das Erdwachs aus den mittleren festen Kohlenwasserstoffen mit 35—40 Kohlenstoffatomen und das Petroleumpech aus den höchsten festen Gliedern der Reihe.

Das Erdöl ist ein kompliziertes Gemisch der verschiedensten Kohlenwasserstoffe. Durch fraktionierte Destillation wird es zerlegt in
a) Gasolin oder Petroläther (bis 90° C),
b) Benzin und andere Leichtöle (90°–150° C),
c) Leuchtpetroleum (150°–300° C),
d) Treiböl (Dieselöl) (300°–350° C),
e) Schmieröle (über 350° C).
Im Rückstand befinden sich Vaselin, Paraffine und Petroleumpech.

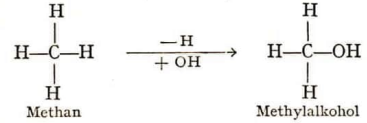
[1]) homólogos (griech.) = übereinstimmend.

[2]) parum affinis (lat.) = wenig verwandt (d. h. reaktionsträge). Bei Anwendung von Katalysatoren sind die Paraffine durchaus nicht so reaktionsträge, wie man früher annahm.

A. Lehrgang

B. Kurzfassung

[698] Die Bildung der Alkohole. Wenn wir bei den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe ein Wasserstoffatom H gegen die Hydroxylgruppe —OH austauschen, so entstehen Verbindungen, die man als *Alkohole* bezeichnet.



Methan — Methylalkohol

Die Alkohole sind durch den Besitz der Hydroxylgruppe gekennzeichnet und entsprechen somit in ihrer Zusammensetzung den Basen der anorganischen Chemie ([207], [208]).

Wenn Sie rotes Lackmuspapier in einen Alkohol hineinhalten, so tritt aber die erwartete Blaufärbung durch die Hydroxylgruppe nicht ein. Die an das Kohlenstoffatom gebundene OH-Gruppe sitzt zu fest, als daß sie als Anion [475] abgespalten werden könnte. Die Alkohole sind, wie die meisten organischen Verbindungen, Nichtleiter des elektrischen Stromes, d. h. sie sind nicht dissoziiert, nicht in Ionen gespalten. Daher haben die Alkohole auch nicht die charakteristischen Basenwirkungen, die wir aus der anorganischen Chemie kennen [212].

Die Alkohole entstehen aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Ersetzen eines Wasserstoffatoms durch die Hydroxylgruppe.
Die Alkohole entsprechen im Aufbau den anorganischen Basen, weisen aber nicht die charakteristischen Basenwirkungen auf, denn sie sind nicht dissoziiert.

[699] Organische Radikale. Bei Abspaltung eines Wasserstoffatoms gehen die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} in Restgruppen mit der allgemeinen Formel $—C_nH_{2n+1}$ über. Diese Restgruppen haben noch eine Wertigkeit frei; es sind also keine Verbindungen. Sie betätigen sich als Radikale [152], d. h. sie gehen als geschlossene Gruppen von einer Verbindung in die andere über.

Während die Namen der gesättigten Kohlenwasserstoffe auf „-an" enden, schließen die Namen der entsprechenden Radikale mit „-yl". Durch Abgabe eines Wasserstoffatoms wird aus

Methan CH_4 das Radikal Methyl $—CH_3$,
Äthan C_2H_6 das Radikal Äthyl $—C_2H_5$,

Durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms gehen die gesättigten Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n+2} in die einwertigen Radikale der Formel $—C_nH_{2n+1}$ über, die man als Alkyle bezeichnet.

Propan C_3H_8 das Radikal Propyl $-C_3H_7$,
Butan C_4H_{10} das Radikal Butyl $-C_4H_9$,
Pentan C_5H_{12} das Radikal **Amyl** $-C_5H_{11}$.

Eine Abweichung in der Namengebung zeigt sich nur in der fünfgliedrigen Kette. Die allgemeine Bezeichnung der Radikale der gesättigten Kohlenwasserstoffe ist *Alkyl*.

[700] Benennung der Alkohole. Aus Methan geht durch Ersatz eines H-Atoms durch die OH-Gruppe der Methylalkohol hervor. „Methyl" ist der Name des Radikals $-CH_3$; „alkohol" deutet den Besitz der OH-Gruppe an.

Die Alkohole werden nach den in ihnen enthaltenen Alkylgruppen benannt, oder man charakterisiert sie durch Anfügen der Endung „-ol" an den Namen des entsprechenden Kohlenwasserstoffes [701].

$CH_3 \cdot OH$ heißt Methylalkohol oder Methanol, $C_2H_5 \cdot OH$ Äthylalkohol oder Äthanol, $C_3H_7 \cdot OH$ Propylalkohol oder Propanol.

Die allgemeine Formel der Alkohole ist

$$C_nH_{2n+1} \cdot OH .$$

Die Alkohole sind die Hydroxylabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe; es sind Alkylhydroxyde.

Die Alkohole werden nach den in ihnen enthaltenen Alkylgruppen oder durch Anfügen der Endung -ol an den Namen des Kohlenwasserstoffs benannt.

Die Alkohole sind die Hydroxylabkömmlinge der gesättigten Kohlenwasserstoffe und haben die allgemeine Formel $C_nH_{2n+1} \cdot OH$.

[701] Die homologe Reihe der Alkohole. Aus der Tabelle 17 ersehen Sie, daß sich die physikalischen Eigenschaften in der homologen Reihe der Alkohole mit steigendem Molekulargewicht in ähnlicher Weise ändern wie diejenigen der gesättigten Kohlenwasserstoffe.

In der Alkoholreihe verändern sich die physikalischen Eigenschaften in ähnlicher Weise wie in der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Name	Formel	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Aggregatzustand	Geruch	Wasserlöslichkeit
Methylalkohol = Methanol	$CH_3 \cdot OH$	— 97	+ 65	bewegliche Flüssigkeiten	weingeistartig	
Äthylalkohol = Äthanol	$C_2H_5 \cdot OH$	— 114	+ 78			
Propylalkohol = Propanol	$C_3H_7 \cdot OH$	— 127	+ 97			
Butylalkohol = Butanol	$C_4H_9 \cdot OH$	— 90	+ 118			
Amylalkohol = Pentanol	$C_5H_{11} \cdot OH$	— 79	+ 138	ölige Flüssigkeiten	unangenehm	
Hexylalkohol = Hexanol	$C_6H_{13} \cdot OH$	— 52	+ 157			
Heptylalkohol = Heptanol	$C_7H_{15} \cdot OH$	— 35	+ 176			
Oktylalkohol = Oktanol	$C_8H_{17} \cdot OH$	— 16	+ 195			
Nonylalkohol = Nonanol	$C_9H_{19} \cdot OH$	— 5	+ 213			
usw.	$C_{12}H_{25} \cdot OH$			fest	geruchlos	

Tabelle 17. Die homologe Reihe der Alkohole

Die Schmelzpunkte und die Siedepunkte steigen mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome. Die Anfangsglieder der Reihe sind bewegliche, die mittleren Glieder ölige Flüssigkeiten und die höheren Glieder bei Zimmertemperatur feste Substanzen. Die ersten drei Alkohole lassen sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischen; bei den folgenden Alkoholen nimmt die Löslichkeit in Wasser sehr rasch ab. Während die niederen Glieder der Reihe den uns vom Weingeist her bekannten Geruch entwickeln, zeigen die mittleren Glieder den unangenehmen Fuselgeruch. Die festen Alkohole sind geruchlos.

Mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome steigen die Siedepunkte und Schmelzpunkte an, und der Aggregatzustand wird fester.

Jedes Glied der homologen Reihe geht aus dem vorangehenden Gliede durch ein Mehr von $—CH_2—$ hervor [694]. In der Namengebung zeigt sich eine Abweichung von der allgemeinen Regel beim fünften Gliede, das die Bezeichnung „Amylalkohol" erhält.

[702] Methylalkohol. Der Methylalkohol[1]) = Methanol hat die Formel $CH_3 \cdot OH$. Er wurde früher auch *Holzgeist* genannt, weil er durch Trockendestillation [322] von Buchenholz in eisernen Retorten gewonnen wurde. Bei der Trockendestillation des Holzes entstehen Methan und Wasserstoff als brennbare Gase, ferner wässerige Destillationsprodukte mit einem Gehalt von 1–2% Methylalkohol (bezogen auf das Holzgewicht), 5–6% Essigsäure und 0,2% Azeton, außerdem der Holzteer und als fester Rückstand die Holzkohle.

Methylalkohol = Methanol = Holzgeist $CH_3 \cdot OH$ entsteht bei der Trockendestillation von Holz als wässeriges Destillationsprodukt.

Heute wird der weitaus größte Teil des Methylalkohols durch katalytische Hydrierung von Wassergas [267] gewonnen, d. h. durch Anlagerung von Wasserstoff unter Mitwirkung von Katalysatoren.

Technisch gewinnt man Methanol durch katalytische Hydrierung von Wassergas.

$$\underbrace{CO + H_2}_{\text{Wassergas}} + \underset{\substack{\text{Wasser-}\\\text{stoff}}}{H_2} \xrightarrow[\text{Katalysator}]{\text{200 atü; 400°C}} \underset{\substack{\text{Methyl-}\\\text{alkohol}}}{CH_3 \cdot OH}$$

[703] Eigenschaften und Verwendung des Methylalkohols. Methylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Er brennt mit blaßblauer Flamme, ist in jedem Verhältnis in Wasser löslich und ein gutes Lösungsmittel für Harze. Methylalkohol ist sehr giftig; bei seinem Genuß treten schwere Verdauungsstörungen ein. Größere Mengen führen zur Erblindung und wirken tödlich.

Methylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit mit eigentümlichem Geruch und brennendem Geschmack, die in Wasser leicht löslich ist und giftig wirkt.

Methylalkohol dient zur Herstellung von Anilinfarben und Formaldehyd, zur Lack- und Firnisbe-

[1]) méthy (griech.) = Wein; hýlē (griech.) = Holz.

Technisch findet Methanol zur Darstellung von Anilinfarben und von Formaldehyd Verwendung. Es dient zur Bereitung von Firnis und Lack, zum Vergällen des Alkohols (= Denaturieren) und als Treibstoffzusatz.

reitung, als Treibstoff und zum Vergällen von Alkohol.

[704] Äthylalkohol [Weingeist = Spiritus] $C_2H_5 \cdot OH$. Der wasserfreie Äthylalkohol oder *absolute Alkohol* ist eine leicht entzündliche, wasserhelle, hygroskopische Flüssigkeit, die bei 78°C siedet. Äthylalkohol mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis. Er hat einen angenehmen Geruch, ist giftig und besitzt eine große Lösungsfähigkeit für ätherische Öle und Harze.

Der handelsübliche Alkohol ist stets wasserhaltig. Zur Verwendung in der Industrie und als Brennspiritus wird ein steuerfreier Alkohol geliefert, der durch einen Zusatz von 5% Holzgeist [702] und 0,5% Pyridin vergällt (denaturiert), d. h. ungenießbar gemacht worden ist.

Äthylalkohol wird technisch in drei Verfahren gewonnen:

a) durch Überführen von Kartoffelstärke in Zucker und Vergären des entstandenen Zuckers; es entsteht der „Kartoffelspiritus".

b) aus den Rohstoffen Kohle, Kalk und Wasser über Kalziumkarbid, Azetylen und Azetaldehyd; es entsteht der „Karbidspiritus".

c) als Nebenprodukt aus den Abwässern der Zellulosefabriken. Die Abwässer enthalten etwa 1% vergärbaren Zucker, der in Alkohol umgewandelt wird; es entsteht der „Sulfitspiritus".

Alkohol dient zur Bereitung feiner Lacke und Firnisse (Spirituslack), zur Konservierung anatomischer Präparate, zur Herstellung wohlriechender Essenzen (Haarwasser, Kölnisches Wasser), als Lösungsmittel in der chemischen Industrie, zur Darstellung von Teerfarben und pharmazeutischen Präparaten, als Heizmittel (Spirituskocher) und mit Benzin gemischt als Motorentreibstoff.

Äthylalkohol = Weingeist $C_2H_5 \cdot OH$. Der wasserfreie absolute Alkohol ist hygroskopisch; er siedet bei 78° C. Äthylalkohol mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis, löst ätherische Öle und Harze, riecht angenehm und wirkt giftig.

Da Trinkbranntwein steuerpflichtig ist, wird zur industriellen Verwendung denaturierter Spiritus geliefert, der mit Holzgeist und Pyridin ungenießbar gemacht wird. Äthylalkohol wird als Kartoffelspiritus durch Überführen von Stärke in Zucker und durch Vergären des gebildeten Zuckers gewonnen, ferner als Karbidspiritus aus Karbid und als Sulfitspiritus aus Zellulose-ablauge.

A. Lehrgang

B. Kurzfassung

[705] **Alkohol als Genußmittel.** Der Alkohol ist als Genußmittel Bestandteil aller alkoholischen Getränke. In kleinen Mengen genossen wirkt er zunächst anregend auf Herz- und Verdauungstätigkeit und verursacht durch Erweiterung der Blutgefäße ein Wärmegefühl in der Haut. In größeren Mengen zeigt er eine narkotische Wirkung und ist giftig. Seine größere oder geringere Schädlichkeit hängt besonders von dem Grade seiner Reinheit ab, da besonders die in ihm enthaltenen Fuselöle sehr schädlich wirken.
Gewohnheitsmäßiger Alkoholgenuß führt zu Erkrankungen des Herzens, der Nieren und der Leber und zu Schädigungen des Nervensystems. Größere Alkoholmengen, auf einmal genossen, führen zu Bewußtlosigkeit und oft sogar zum Tode. Besonders schädlich wirkt sich der Alkoholgenuß im Jugendalter auf die Entwicklung aus. Aber auch beim Erwachsenen führen die alkoholischen Getränke zu einer Herabsetzung der geistigen und körperlichen Leistungsfähigkeit (Verbot des Alkoholgenusses für Kraftfahrer; Blutuntersuchungen auf Alkoholgehalt nach Verkehrsunfällen). Trotz des geringen Gehaltes an Kohlenhydraten sind die alkoholischen Getränke nicht unter die Nahrungsmittel zu rechnen. In der Süßmostbereitung hingegen liegt die Möglichkeit vor, Trauben- und Obstsäfte ohne alkoholische Gärung haltbar zu machen und den in ihnen enthaltenen Zucker dem Körper als Nahrungsmittel zuzuführen.
Die alkoholischen Getränke teilt man ein in
a) destillierte Getränke (Branntwein, Kognak) mit einem Alkoholgehalt von 40–50% und
b) nichtdestillierte Getränke (Bier mit 3–6% und Wein mit 8–10% Alkohol).

Alkoholische Getränke sind Genußmittel, hingegen keine Nahrungsmittel. Alkohol schädigt bei regelmäßigem Genuß zahlreiche Organe des Körpers und setzt auch bei gelegentlichem Genuß die geistigen und körperlichen Leistungen herab. In Mengen genossen wirkt er giftig.

[706] **Das Maischen.** Der gewöhnliche Alkohol des Handels, der auch die Bezeichnung „Weingeist" trägt, wird großtechnisch durch Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten hergestellt. Hierbei gehen wir meist von der Kartoffel als Rohstoff aus, deren Stärke zunächst in Zucker verwandelt wird.
Die Getreidekörner enthalten ebenfalls sehr viel Stärke als Speicherstoff, der bei der Keimung zum Aufbau der

In der Brennerei verwendet man zur Alkoholherstellung als Rohmaterial meist die Kartoffel, deren Stärkegehalt vor der alkoholischen Gärung in Zucker verwandelt werden muß. Dies geschieht durch das Enzym Dia-

jungen Pflanzen dient. Da Stärke aber in Wasser unlöslich ist, muß sie bei der Keimung erst in eine lösliche Form, in Malzzucker, umgesetzt werden. Dies geschieht durch das Enzym *Diastase*[1]), das bei der Keimung wirksam wird. Die Fähigkeit der Diastase, Stärke in Zucker zu verwandeln, macht man sich auch in der Brennerei und in der Brauerei zunutze.

stase, das in besonders reicher Menge von den Gerstenkörnern während der Keimung gebildet wird.

Zunächst bringt man die an Diastase besonders reichen Gerstenkörner in Quellbehältern zum Keimen. Nach 18 Tagen haben die Gerstenkörner den Höchstgehalt an Diastase gebildet. Nunmehr werden Kartoffeln mit gespanntem Wasserdampf von etwa 150° C behandelt und in einen dünnen Brei umgewandelt. Dem abgekühlten Kartoffelbrei wird gequetschtes Malz [709] zugesetzt, dessen Diastasegehalt die Stärkemoleküle der Kartoffel in Zuckermoleküle aufspaltet. Diesen Prozeß der Verzuckerung von Stärke mit Diastase bezeichnet man als *Maischen.*

[707] **Die Zuckergärung.** Die gewonnene Zuckerlösung wird bei 20–30° C mit Hefe versetzt (Abb. 192).

Die gewonnene Zuckerlösung wird bei 20 — 30° C durch Hefezellen vergoren, welche die Zuckerspaltung durch das Enzym Zymase herbeiführen.

Durch Destillation wird der Alkohol aus der Gärflüssigkeit gewonnen und von Aldehyden und Fuselölen gereinigt.



Abb. 192. Hefezellen
Durch Zellsprossung vermehren sich die Hefezellen sehr rasch und erfüllen bald die ganze Flüssigkeit.

Das in den lebenden Hefezellen sich bildende Enzym Zymase[2]) führt die Zuckerspaltung in Alkohol und Kohlendioxyd durch:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow[\text{der Hefe}]{+\ \text{Zymase}} \underset{\text{Äthylalkohol}}{2\,C_2H_5 \cdot OH} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2\,CO_2\uparrow} + 16\ \text{kcal}.$$

Wie die Gleichung zeigt, verläuft die Aufspaltung exotherm. Die entstehende Energie dient den Hefezellen zum Aufbau ihrer Körperstoffe, während Alkohol und Kohlendioxyd als Stoffwechselprodukte ausgeschieden werden.

Der entstehende Alkohol wirkt als Gift auf die lebenden Hefezellen ein; bei einem Gehalt der Flüssigkeit an

[1]) énzymos (griech.) = gegoren; diástasis (griech.) = Spaltung.
[2]) zyme (griech.) = Sauerteig.

15–18% Alkohol sterben sie ab. Daher kann der Alkoholgehalt der vergorenen Maische diesen Prozentgehalt nicht überschreiten.
Durch Destillation wird der Alkohol aus der Maische gewonnen. Der entstehende Rohweingeist ist durch die leichter siedenden Aldehyde und die schwerer siedenden Fuselöle verunreinigt, die der Flüssigkeit einen unangenehmen Geruch und Geschmack verleihen. Durch fraktionierte Destillation [12] = Rektifikation[1]) erhält man als Endprodukt einen gereinigten 96%igen Alkohol, der durch Destillation über gebranntem Kalk noch völlig entwässert werden kann (= absoluter Alkohol). Der alkoholfreie Rückstand nach der Destillation, die Schlempe, enthält alle Eiweißstoffe der Kartoffel und wird als Futtermittel verwendet.

[708] Die Weinbereitung. Die geernteten Trauben werden ausgepreßt. Der gelblichweiße Saft (= Most) enthält Trauben- und Fruchtzucker, Weinstein und andere Salze und Eiweißstoffe. Die den Trauben äußerlich anhaftenden Hefezellen gelangen beim Auspressen in den Most. Bald setzt die stürmisch verlaufende Hauptgärung ein, wobei der Most durch die starke Vermehrung der Hefezellen trübe und undurchsichtig wird. Das bei der Zuckerspaltung sich bildende Kohlendioxyd entweicht unter Bildung einer Schaumdecke. Nach etwa 14 Tagen ist die Hauptmasse des Zuckers vergoren. Die Hefezellen scheiden sich mit den Farb- und Gerbstoffen auf dem Boden des Gärgefäßes ab, und die lehmgelbe Flüssigkeit beginnt sich zu klären. In lose verschlossenen Fässern macht der abgezogene Wein eine Nachgärung durch und erfährt durch langes Ablagern eine Geschmacksveredlung.

Der aus den Trauben ausgepreßte Most wird durch Hefezellen vergoren, die den Trauben äußerlich anhaften. Nach Beendigung der stürmischen Hauptgärung wird der Wein abgezogen und einer Nachgärung unterworfen. Dann wird er auf Flaschen gefüllt.

Bei der Herstellung von Rotwein läßt man den Fruchtsaft der zerquetschten blauen Trauben zusammen mit den Schalen und Stielen der Beeren gären. Der gebildete Alkohol löst den in Wasser unlöslichen roten Farbstoff der Beerenhüllen auf. Gleichzeitig gehen die Gerbstoffe der Kerne und Stiele mit in Lösung, verleihen dem Rotwein einen herben Geschmack und rufen die zusammenziehende Wirkung auf die Schleimhäute des Mundes hervor. Obst- und Beerenwein erhält man durch Auspressen der Früchte und Vergären des mit Zucker versetzten Fruchtsaftes.

[1]) rectus (lat.) = richtig; facere (lat.) = bereiten.

[709] Die Bierbereitung. Zunächst wird beim *Mälzen* Gerste durch Aufweichen in Quellbottichen zum Keimen gebracht, wobei sich die Diastase bildet [706]. Sie zersetzt die Eiweißstoffe der Gerste und spaltet die Stärkemoleküle in Zuckermoleküle auf. Dann bringt man durch *Darren* (= Trocknen bei hohen Wärmegraden) die Gerstenkeime zum Absterben. Das entstehende „Malz" bräunt sich, wird trocken und haltbar.

Beim Mälzen wird Gerste zum Keimen gebracht, wobei sie Diastase ausbildet. Die Diastase spaltet die Stärkemoleküle in Zuckermoleküle auf. Durch Darren (= Trocknen) entsteht aus der gekeimten Gerste das trokkene, haltbare Malz.

Nun wird das Darrmalz durch Schroten zerkleinert und in Maischbottichen mit Wasser auf 80° C erwärmt. In der Wärme wandelt die beim Mälzen gebildete Diastase die Hauptmasse der Stärke in Zucker um. Die vom Rückstand, den Trebern (Futtermittel), abgelassene süße, klare Flüssigkeit heißt *Würze*; sie wird eingedickt. Ein Zusatz von weiblichen Hopfenblüten gibt der Flüssigkeit durch den in ihnen enthaltenen Bitterstoff den charakteristischen Biergeschmack und macht das Bier haltbarer. Nach dem Abkühlen gelangt die Würze in große Gärbottiche. Sie wird mit Hefe versetzt und macht etwa 7 Tage lang eine Hauptgärung durch. Hierbei wird der Zucker durch die Zymase der Hefezellen in Alkohol und Kohlendioxyd gespalten. Das entstandene Jungbier macht in Lagerkellern bei 0° C eine mindestens 4 Wochen dauernde Nachgärung durch. Hierbei klärt sich das Bier und sättigt sich mit Kohlensäure. Nach einer Lagerzeit von 3 bis 4 Wochen wird es in Fässer oder Flaschen abgezogen.

Der Alkoholgehalt des Bieres beträgt 1–3½%, Exportbier enthält bis 5% Alkohol. „9 bis 12%iges Starkbier" (diese Prozentangabe bezieht sich auf den Gehalt an Stammwürze) hat 3,4–3,8% Alkohol.

Durch Zymase von Hefezellen wird der Zukker dann vergoren und das entstandene Jungbier in einer Nachgärung mit Kohlendioxyd gesättigt.

[710] Die Bäckerei. Auch bei der Herstellung des Brotes sind Gärungsvorgänge wesentlich mitbeteiligt. Das Mehl enthält neben der Stärke auch geringe Mengen von Zucker. Zunächst knetet der Bäcker das Mehl mit Wasser zu einem Teig und setzt Sauerteig zu. Man bereitet den Sauerteig, indem man Roggen- oder Weizenkleie mit Wasser zu einem dicken Teig anrührt und 24–30 Stunden bei etwa 30° C stehenläßt.

Der Sauerteig hat seinen Namen von dem sauren Geschmack, der durch die Stoffwechselprodukte von Essigsäure-, Milchsäure- und Buttersäurebakterien in ihm hervorgerufen wird. Außerdem enthält er Hefezellen, durch deren Zymase der Zucker zu Alkohol und

Bei der Brotbereitung wird ein Teil der Stärke in Zucker verwandelt und dieser durch die Hefezellen des Sauerteiges in Alkohol und Kohlendioxyd zerlegt.

Alkohol und Kohlendioxyd entweichen zusammen mit der eingeschlossenen Luft und dem Wasserdampf als Gase und lockern hierbei den Teig auf.

Kohlendioxyd vergoren wird. Die entstehenden Gärungsgase lockern den Teig. Ist der Teig gegangen, d.h. schwammig locker geworden, so wird er mit Mehl nochmals durchgeknetet, wobei er ein zweites Mal gärt. Nunmehr werden die Brote geformt, mit Wasser bestrichen, um ein Aufspringen der Kruste zu verhüten, und in den Ofen geschoben. Die Hitze im Backofen (etwa 200° C) tötet die Hefezellen ab; der Alkohol und das gebildete Kohlendioxyd treiben den Teig auf, machen ihn locker und entweichen mit der eingeschlossenen Luft und den Wasserdämpfen. Ein Teil der Stärke verwandelt sich oberflächlich in Dextrin und bildet mit dem in Karamel übergegangenen Zucker die feste, braune, glänzende Brotrinde.

[711] Die höheren Alkohole. *Propylalkohol* $C_3H_7 \cdot OH$ ist im Fuselöl enthalten und kann aus ihm durch fraktionierte Destillation gewonnen werden. Er ist giftiger als der Äthylalkohol und wird als Lösungsmittel viel verwendet.

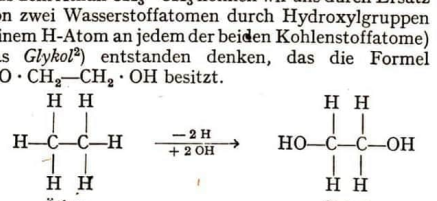
Propylalkohol $C_3H_7 \cdot OH$ und Amylalkohol $C_5H_{11} \cdot OH$ sind im Fuselöl enthalten und können aus diesem durch fraktionierte Destillation gewonnen werden. Sie riechen und schmecken unangenehm und sind giftig.

Amylalkohol[1]) $C_5H_{11} \cdot OH$ bildet sich ebenfalls bei der Gewinnung des Kartoffelbranntweins [704] und ist ein wichtiger Bestandteil des Fuselöls. Er riecht unangenehm und reizt zum Husten. Die ölige Flüssigkeit ist in Wasser nur wenig löslich.

[712] Mehrwertige Alkohole. Will man mehrere Wasserstoffatome eines gesättigten Kohlenwasserstoffs durch Hydroxylgruppen ersetzen, so zeigt sich, daß Verbindungen mit mehreren Hydroxylgruppen an *einem* Kohlenstoffatom meist nicht beständig sind. Wohl aber kennen wir zahlreiche Verbindungen, welche mehrere Hydroxylgruppen an *verschiedenen* Kohlenstoffatomen enthalten.

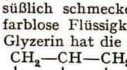
Mehrwertige Alkohole entstehen aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen, wenn mehrere Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt sind. Doch läßt sich an jedem Kohlenstoffatom der Kette jeweils nur ein H-Atom durch —OH ersetzen.

Aus dem Äthan $CH_3 \cdot CH_3$ können wir uns durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch Hydroxylgruppen (einem H-Atom an jedem der beiden Kohlenstoffatome) das *Glykol*[2]) entstanden denken, das die Formel $HO \cdot CH_2—CH_2 \cdot OH$ besitzt.



$HO \cdot CH_2 — CH_2 \cdot OH$, Glykol, ist ein zweiwertiger Alkohol. Es ist eine süßlich schmeckende farblose Flüssigkeit.

Glyzerin hat die Formel



Es ist ein dreiwertiger Alkohol.

[1]) amylum (lat.) = Stärke. [2]) glykýs (griech.) = süß.

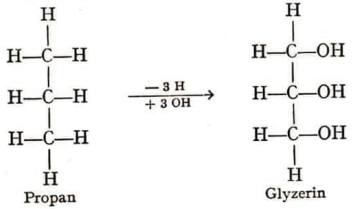
Glykol ist eine dicke, farblose Flüssigkeit von süßlichem Geschmack (Name!).

Eine Verbindung mit zwei Hydroxylgruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen bezeichnen wir als *zweiwertigen Alkohol.*

Vom Propan $CH_3—CH_2—CH_3$ kann man entsprechend durch Ersatz von drei Wasserstoffatomen durch Hydroxylgruppen eine Verbindung von der Formel

$$CH_2 \cdot OH—CH \cdot OH—CH_2 \cdot OH$$

ableiten, das Glyzerin[1]).



Durch den Besitz von drei Hydroxylgruppen ist Glyzerin als *dreiwertiger Alkohol* gekennzeichnet.

[713] Das Glyzerin. Glyzerin[1]) ist eine sirupartige Flüssigkeit von süßem Geschmack (Name!). Es ist farblos, stark hygroskopisch und in jedem Verhältnis in Wasser und Alkohol löslich. Völlig wasserfrei erstarrt es bei + 19° und siedet bei 290° C. Die tierischen und pflanzlichen Fette und Öle sind Verbindungen von Glyzerin mit Fettsäuren.

Aus Fetten und Ölen gewinnen wir das Glyzerin als Nebenprodukt bei der Seifenfabrikation. Es bildet sich auch in geringen Mengen bei der alkoholischen Gärung des Zuckers. Technisch gewinnt man es durch Synthese aus Essigsäure über Azeton und andere Zwischenprodukte hinweg.

Glyzerin wird als Zusatz zu Seifen und Salben, Pomaden und Zahnpasta, Schuhkrem, Stempelfarbe usw. verwendet; in wässeriger Lösung dient es zum Füllen von Gasuhren und hydraulischen Pressen, da ein Glyzerinzusatz den Erstarrungspunkt des Wassers so stark erniedrigt, daß die Gefahr des Gefrierens nicht mehr besteht.

Glyzerin ist eine farblose, sirupartige, süß schmeckende, hygroskopische Flüssigkeit.
Es wird als Nebenprodukt bei der Fettverseifung und synthetisch aus Essigsäure gewonnen.
Man verwendet Glyzerin als Zusatz zu Seifen, Salben, Stempelfarben, Schuhkrem und zum Füllen von Gasuhren.

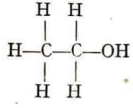
[1]) glykerós (griech.) = süß.

A. Lehrgang

[714] Ein Strukturbeweis der Alkohole. Sie werden sich schon gefragt haben, warum wir die Formel des Äthylalkohols $C_2H_5 \cdot OH$ oder gar noch umständlicher $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ schreiben und nicht einfach und schlicht die Summenformel C_2H_6O anwenden. Die Summenformel gibt uns nicht mehr als die Anzahl der Atome der einzelnen Elemente an, welche das Molekül zusammensetzen. Die Strukturformel hingegen verrät uns den inneren Aufbau der Verbindung, die Struktur. Wie können wir die Strukturformel ermitteln bzw. beweisen? Durch die chemischen Reaktionen der Verbindung!

Wenn wir z. B. die Verbindung C_2H_6O (Äthylalkohol) mit dem Leichtmetall Natrium zur Reaktion bringen, so können wir feststellen, daß aus einem Gramm-Molekül Äthylalkohol ein Grammatom Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Es entsteht hierbei eine Verbindung von der Zusammensetzung C_2H_5ONa. Auch wenn wir einen Überschuß von Natrium zusetzen, werden keine weiteren Wasserstoffatome dieser Verbindung durch Natrium ersetzt. Andere chemische Umsetzungen der Alkohole zeigen das gleiche Bild. Die Formel C_2H_6O kann dieses chemische Verhalten nicht erklären. In ihr scheinen sämtliche Wasserstoffatome gleichwertig zu sein.

Wie wir sahen, zeigt das chemische Verhalten der Alkohole, daß sie *ein* ausgezeichnetes Wasserstoffatom besitzen, das leicht mit Natrium reagiert, während die anderen Wasserstoffatome diese Fähigkeit nicht haben. Dieses Verhalten kann nur die Strukturformel des Äthylalkohols erklären:



Der ausgezeichnete Wasserstoff gehört der Hydroxylgruppe an. Es ist das einzige Wasserstoffatom des Alkoholmoleküls, das nicht direkt an Kohlenstoff, sondern an Sauerstoff gebunden ist. Dieses Wasserstoff-

B. Kurzfassung

Beim Einwirken von Natriummetall auf die Alkohole zeigt sich, daß nur ein Wasserstoffatom des Alkoholsdurch das Leichtmetall ersetzt werden kann. Ein Wasserstoffatom im Alkoholmolekül hat also eine Vorzugsstellung vor den übrigen Wasserstoffatomen, und zwar ist es das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe. Dieses ist nicht an Kohlenstoff direkt, sondern an Sauerstoff gebunden.

Während das Alkyl im Alkoholmolekül chemisch stabil ist und als Radikal von einer Verbindung in die andere übergeht, spielen sich die chemischen Umsetzungen an der Stelle des Moleküls ab, wo sich bereits Sauerstoff befindet, an der Hydroxylgruppe. Die Hydroxylgruppe bestimmt das charakteristische chemische Verhalten aller Alkohole.

atom ist den mannigfachsten chemischen Umsetzungen zugänglich.
Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome im Alkoholmolekül zeigen eine sehr stabile, feste Bindungsform. Der Kohlenwasserstoffrest, der die Hydroxylgruppe trägt, ist chemisch träge. Dieses Alkyl wandert von einer Verbindung in die andere über, verhält sich also wie ein typisches Radikal [152].
Die charakteristischen gemeinsamen Eigenschaften der Alkohole beruhen auf dem Besitz der Hydroxylgruppe; sie bestimmt das chemische Verhalten der Alkohole. Chemische Umsetzungen vollziehen sich an der Stelle des Moleküls, wo sich bereits Sauerstoff befindet. Dieses chemische Verhalten kann nicht durch die Summenformel der Alkohole erklärt werden. Es beweist die Richtigkeit der aufgestellten Strukturformel.

[715] Die Alkoholate. Die Verbindungen, die durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Metalle entstehen, nennt man *Alkoholate*. Die in [714] entstandene Verbindung C_2H_5ONa besitzt ein Natriumatom, das an den Hydroxylsauerstoff des Äthylradikals gebunden ist; die Verbindung heißt daher Natrium-äthyl-at, zusammengezogen zu Natriumäthylat. Bilden wir die Formeln für Natriummethylat und Magnesiumäthylat!
Im ersten Falle tritt das einwertige Natrium in die Hydroxylgruppe des Methylalkohols ein, im zweiten Falle das zweiwertige Magnesium in zwei Hydroxylgruppen zweier Moleküle Äthylalkohol. Die Formeln lauten also: $CH_3 \cdot ONa$ = Natriummethylat,
$(C_2H_5O)_2Mg$ = Magnesiumäthylat.

Alkoholate sind Verbindungen, die durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs von Alkoholen durch Metalle entstehen. Bezeichnen wir einwertiges „Metall" mit dem Buchstaben X, so erhalten wir als allgemeine Formel der Alkoholate: $C_nH_{2n+1} \cdot OX$.

[716] Die Halogenabkömmlinge der Alkohole. Wenn wir ein Gemisch von Äthylalkohol $C_2H_5 \cdot OH$ mit Bromwasserstoffsäure HBr erhitzen und als wasserentziehendes Mittel konzentrierte Schwefelsäure zusetzen, so vereinigt sich der Wasserstoff der Säure mit der Hydroxylgruppe des Alkohols zu Wasser, und das Brom tritt an Stelle der Hydroxylgruppe mit dem Alkyl zusammen.

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5 \cdot \boxed{OH + H}} \; \underset{\text{Bromwasserstoff}}{Br} \longrightarrow C_2H_5Br + H_2O$$

Diese Reaktion liefert wieder einen Beweis für die Richtigkeit der Strukturformel des Alkohols [714].

Die Hydroxylgruppe der Alkohole kann durch Halogene ersetzt werden. Es entstehen Verbindungen mit der Allgemeinformel $C_nH_{2n+1} \cdot X$, wobei X ein Halogen (F, Cl, Br oder J) ist.

Wie können wir die neu entstandene Verbindung benennen? Suchen Sie zur Klärung dieser Frage eine Parallele in der anorganischen Chemie!

[717] Salzbildung und Esterbildung. Die Hydroxydverbindungen der anorganischen Chemie sind die Basen. Fügen wir zu einer Base eine Säure hinzu, so bildet sich unter Wasseraustritt ein Salz [217]:

$$\underset{\text{Natronlauge}}{Na\,OH} + \underset{\substack{\text{Bromwasser-}\\\text{stoffsäure}}}{H\,Br} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{bromid}}}{NaBr} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}.$$

Bezeichnen wir in dieser Gleichung das Metall der Base mit dem Buchstaben R und den Säurerest der Säure mit dem Buchstaben X, so erhalten wir die allgemeine Gleichung:

$$\underset{\text{Base}}{R\,OH} + \underset{\text{Säure}}{H\,X} = \underset{\text{Salz}}{RX} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}.$$

In der organischen Chemie entsprechen die Alkohole in ihrem Aufbau den anorganischen Basen. Da der Alkohol aber nicht wie die Base dissoziiert ist, muß konzentrierte Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel bei der Reaktion nachhelfen [716]. Bezeichnen wir jetzt in der Reaktionsgleichung das Alkyl mit dem Buchstaben R und den Säurerest mit X, so erhalten wir die Allgemeingleichung:

$$\underset{\text{Alkohol}}{R\,OH} + \underset{\text{Säure}}{H\,X} = \underset{\text{Ester}}{RX} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}.$$

Die organischen Verbindungen vom Typus RX nennt man allgemein *Ester*.

Die Esterbildung der organischen Chemie entspricht der Salzbildung der anorganischen Chemie. Durch Umsetzung von Alkohol mit Säure entstehen unter Wasseraustritt die Ester. Die Ester sind Alkohole, bei denen die Hydroxylgruppe durch einen Säurerest ersetzt worden ist.

Säuren setzen sich mit Basen unter Wasseraustritt zu Salzen um. Die Esterbildung der organischen Chemie entspricht der Salzbildung der anorganischen Chemie. Die Alkohole setzen sich mit Säuren zu Estern um, wobei die Hydroxylgruppe durch den Säurerest ersetzt wird.

[718] Benennung der Ester. Die Verbindung C_2H_5Br bildet sich aus dem Äthylalkohol $C_2H_5 \cdot OH$, wenn die Hydroxylgruppe durch den Säurerest Br der Bromwasserstoffsäure ersetzt wird. Wir können die Verbindung daher als Bromwasserstoffsäure-äthyl-ester bezeichnen.

Die Namen der Ester werden zusammengesetzt aus
a) dem Namen der Säure,
b) dem Namen des Alkyls und

Man benennt aber die Verbindungen der Alkyle mit den Säureresten anorganischer Säuren, besonders der Halogenwasserstoffsäuren, einfach wie die entsprechenden anorganischen Salze. Die anorganischen Salze der Bromwasserstoffsäure heißen Bromide [165]. Also trägt C_2H_5Br den Namen Äthylbromid.

c) der Bezeichnung „Ester". Die Verbindungen der Alkyle mit anorganischen Säureresten werden allgemein wie die entsprechenden anorganischen Salze benannt.

[719] Die homologe Reihe der Alkylchloride. Wieder können wir eine Anzahl homologer Reihen aufstellen, von denen wir in Tabelle 18 die homologe Reihe der Alkylchloride sehen:

Auch die Alkylhalogenide kann man zu homologen Reihen zusammenstellen, deren Anfangsglieder gasförmig, deren Mittelglieder Flüssigkeiten und deren Endglieder feste, salbenartige Stoffe sind.

Name	Formel	Dichte $\frac{gr}{cm^3}$	Siedepunkt °C	Aggregatzustand
Methylchlorid	$CH_3 \cdot Cl$	0,952	— 24	gasförmig
Äthylchlorid	$C_2H_5 \cdot Cl$	0,924	+ 12	gasförmig
Propylchlorid	$C_3H_7 \cdot Cl$	0,915	+ 46	flüssig
Butylchlorid	$C_4H_9 \cdot Cl$	0,905	+ 79	flüssig
Amylchlorid	$C_5H_{11} \cdot Cl$	0,901	+ 108	flüssig

Tabelle 18. Die homologe Reihe der Alkylchloride

Die beiden ersten Glieder der Reihe, Methylchlorid und Äthylchlorid, sind bei Zimmertemperatur gasförmig. Sie besitzen einen angenehmen, ätherischen Geruch. Die folgenden Glieder sind flüssig und die höheren Glieder salbenartig fest. (Bei der Dichte wirken sich die schweren Halogene hauptsächlich in den Anfangsgliedern aus. Mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome wird die Wirkung der schweren Halogene kompensiert, so daß die Dichte in dieser Reihe abnimmt.)

[720] Die narkotische Wirkung des Äthylchlorids. Das Äthylchlorid $C_2H_5 \cdot Cl$ ist bei Zimmertemperatur gasförmig. Es kommt in flüssiger Form in Glasröhrchen in den Handel und spritzt beim Öffnen der Röhrchen mit Druck heraus. Bringt man das flüssige Äthylchlorid auf die Haut, so verdunstet es rasch und verursacht eine so starke lokale Abkühlung, daß die Hautstelle unempfindlich wird. Deshalb verwendet man das Äthylchlorid medizinisch zur lokalen Betäubung bei geringfügigen Hautoperationen. Eingeatmet wirkt das gasförmige Äthylchlorid narkotisch und führt zur Bewußtlosigkeit. Es wird daher auch für kurze Narkosen verwendet.

Äthylchlorid ist bei Zimmertemperatur gasförmig. Es kommt als Flüssigkeit in Glasröhrchen in den Handel und wird medizinisch zur lokalen Betäubung oder zu kurzen Narkosen verwendet.

A. Lehrgang

B. Kurzfassung

[721] Die Ätherbildung. Wenn wir ein Alkoholat mit einem Alkylhalogenid zusammenbringen, so reagiert das Metall des Alkoholats mit dem Säurerest unter Salzbildung:

$$CH_3 \cdot O\boxed{Na + J} \cdot CH_3 \longrightarrow NaJ + CH_3 \cdot O \cdot CH_3.$$

Natrium-methylat — Methyl-jodid — Natrium-jodid — Dimethyl-äther

In der neu entstandenen Verbindung sind die beiden Alkyle durch ein Sauerstoffatom verbunden. Derartige Verbindungen nennt man *Äther*.

Die Alkohole entsprechen in ihrem Aufbau den Metallhydroxyden der anorganischen Chemie, die Äther den anorganischen Metalloxyden.

Na—O—Na (Metalloxyd) CH₃—O—CH₃ (Äther)

Wenn ein Alkoholat mit einem Alkylhalogenid zusammentrifft, so vereinigt sich das Metall des Alkoholats mit dem Halogen zu Salz, während aus den beiden Restkörpern ein Äther entsteht. Die Äther bestehen aus zwei Alkylen, die durch ein Sauerstoffatom verbunden sind.

[722] Benennung der Äther. Die Äther bestehen aus 2 Alkylgruppen, die durch Sauerstoff verbunden sind. Nach diesen beiden Gruppen werden die Äther benannt.

$CH_3 \cdot O \cdot CH_3$ ist ein Äther mit zwei (= di) Methylgruppen; er heißt Di-methyl-äther.

$CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5$ ist Methyl-äthyl-äther.

$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ ist Di-äthyl-äther.

Die Äther werden nach den beiden Alkylgruppen benannt, die in ihren Molekülen enthalten sind: $CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5$ = Methyl-äthyläther.

[723] Die Bedeutung der Strukturformeln. Bilden Sie die Summenformel des Dimethyläthers $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$, so erhalten Sie C_2H_6O. Bilden Sie nunmehr die Summenformel des Äthylalkohols $C_2H_5 \cdot OH$, so erhalten Sie ebenfalls C_2H_6O.

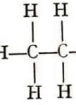
Die Summenformel des Methyläthyläthers $CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5$ ist C_3H_8O; sie entspricht der Summenformel des Propylalkohols $C_3H_7 \cdot OH$. Die Summenformel des Diäthyläthers $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ lautet $C_4H_{10}O$. Die gleiche Summenformel kommt dem Butylalkohol $C_4H_9 \cdot OH$ zu. Alkohole und Äther haben also trotz verschiedener physikalischer und chemischer Eigenschaften die gleichen Summenformeln. Dieser Eigentümlichkeit werden wir in der Kohlenstoffchemie noch sehr oft begegnen.

Das chemische Verhalten einer Verbindung kann man aus der Summenformel nicht erschließen. Nur die

In der organischen Chemie begegnen wir häufig der Tatsache, daß chemische Verbindungen mit der gleichen Summenformel in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten völlig verschieden sind.

Es ist daher notwendig, der Schreibung die Strukturformel zugrundezulegen. Hierbei fassen wir die Alkyle als Gruppen zusammen und schreiben getrennt von ihnen die chemisch wirksamen Atome oder Radikale der Verbindung (z. B. $CH_3 \cdot OH$).

Strukturformel der Verbindungen eröffnet uns das Verständnis der chemischen Reaktionen. Daher können Sie die Summenformeln, die zunächst so einfach scheinen, auch nur bei chemischen Berechnungen, z. B. bei der des Molekulargewichts, anwenden. Je ausführlicher die Formeln geschrieben werden, desto mehr kann man aus ihnen ablesen.
Natürlich können Sie nicht in jeder chemischen Reaktionsgleichung die ausführlichen Strukturformeln schreiben. Wir fassen vielmehr die einzelnen Glieder der Strukturformeln zu Gruppen zusammen. Die Strukturformel des Äthylalkohols



wird zur Gruppenformel $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Wie wir in [714] lernten, ist die Hydroxylgruppe die chemisch wirksame Gruppe des Alkohols, während das Alkyl als Radikal einen festen Zusammenhalt wahrt. Es ist daher üblich, auch in der Schreibung das Alkyl zusammenzufassen, so daß wir in Zukunft immer schreiben werden: $C_2H_5 \cdot OH$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist es aber nicht möglich, diese Schreibweise weiter zu vereinfachen und etwa durch die Summenformel zu ersetzen.

[724] Diäthyläther. Der Diäthyläther entsteht durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf wasserfreien Äthylalkohol. Die Schwefelsäure entzieht zwei Alkoholmolekülen ein Molekül Wasser.

Der am häufigsten verwendete Äther ist der Diäthyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$.

$$C_2H_5 \cdot O\boxed{H + HO} \cdot C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2O$$

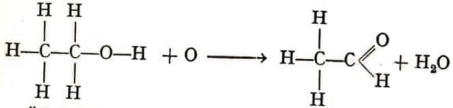
Der Diäthyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, der auch kurz „Äther" genannt wird, ist eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, die schon bei 35° C siedet. Infolge dieses niedrigen Siedepunktes verdampft der Äther rasch an der Luft und kühlt durch den Entzug der Verdunstungswärme seine Umgebung stark ab. Die Ätherdämpfe bilden mit Luft hochexplosive Gemenge. Das Arbeiten mit Äther ist also gefährlich und erfordert große Vorsicht. Wenn Sie mit Äther experimentieren, dürfen keine offenen Flammen im Raume brennen! Ätherdämpfe haben einen angenehm süßlichen Geruch; sie wirken narkotisch auf den Menschen ein und

Er entsteht durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf wasserfreien Äthylalkohol. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die infolge des niedrigen Siedepunktes leicht verdampft. Ätherdämpfe bilden mit Luft explosive Gemenge und haben beim Einatmen narkotische Wirkung; Verwendung zur Narkose

rufen beim Einatmen Bewußtlosigkeit hervor. Da die unangenehmen Nachwirkungen beim Erwachen gering sind, wird heute der Äther häufig an Stelle von Chloroform oder zusammen mit Chloroform zur Narkose bei operativen Eingriffen verwendet.
Äther ist ein wichtiges Lösungsmittel für zahlreiche organische Verbindungen, besonders für Fette, Farbstoffe und Heilmittel.

bei Operationen. Äther ist ein wichtiges Lösungsmittel in der chemischen Industrie.

[725] **Die Aldehyde.** Wenn ein Alkoholmolekül der besprochenen Alkohole durch Sauerstoffaufnahme oxydiert wird, so spaltet es Wasser ab:

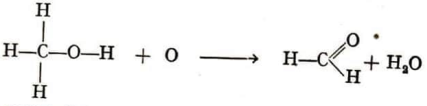


Aus dem Alkoholmolekül entsteht durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen (Oxydation) der dehydrierte Alkohol, der Aldehyd, welcher durch die Endgruppe



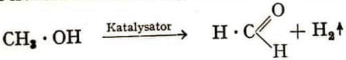
charakterisiert ist. In dieser Endgruppe sind der Sauerstoff und der Wasserstoff direkt an die Kohlenstoffkette gebunden.

Diese Abspaltung von Wasser nennt man *Dehydrierung*. Es entsteht ein dehydrierter Alkohol (= **Alko**holus **dehyd**rogenatus), abgekürzt ein **Al-dehyd.**
Aldehyd ist oxydierter Alkohol minus Wasser.



Wie wir den Alkohol an der Hydroxylgruppe —OH erkennen, so erkennen wir den Aldehyd an der -Gruppe. Diese Aldehydgruppe unterscheidet sich wesentlich von der Endgruppe des Alkohols —C—O—H. Wenn man keine Strukturformel schreibt, wendet man zum Unterschied von der Hydroxylgruppe —OH die Schreibweise „HO" an. Formaldehyd ist H · CHO.
Beim Alkohol ist das Wasserstoffatom an Sauerstoff und dieser an Kohlenstoff gebunden. Bei der Aldehydgruppe sind beide, Sauerstoff und Wasserstoff, direkt an die Kohlenstoffkette gebunden.
Die Dehydrierung der Alkohole kann auch ohne Oxydation erfolgen, indem Katalysatoren die Abspaltung

des Wasserstoffs direkt bewirken. Ein solcher Katalysator ist fein verteiltes Kupfer bei höherer Temperatur.



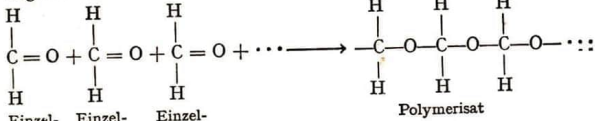
[726] Die Doppelbindung. Im Aldehyd lernen wir zum ersten Male eine organische Verbindung kennen, welche in ihrem Molekül eine Doppelbindung aufweist. Der Sauerstoff der Aldehydgruppe ist mit Doppelbindung an das endständige Kohlenstoffatom gekoppelt: . Verbindungen mit Doppelbindungen im Molekül haben einen ungesättigten Charakter. Sie können an der Stelle der Doppelbindung weitere Elemente oder Verbindungen aufnehmen, wobei die Doppelbindung in eine Einfachbindung übergeht. Dieses *Additionsvermögen ungesättigter Verbindungen* ist von großer Bedeutung für den Aufbau komplizierter organischer Verbindungen aus einfachen Bausteinen.

Die Aldehydgruppe  enthält eine Doppelbindung, mit der das Sauerstoffatom am endständigen Kohlenstoffatom der Kette hängt. Moleküle mit Doppelbindungen haben ungesättigten Charakter und sind bestrebt, die Doppelbindung in Einfachbindung zu verwandeln.

[727] Polymerisation. Die Aldehyde zeigen ferner die Eigentümlichkeit, daß sich ihre Einzelmoleküle unter der Wirkung von Katalysatoren zu neuen, größeren Molekülen zusammenlagern, wobei die Doppelbindungen in Einfachbindungen übergehen. Diesen Vorgang der Zusammenlagerung von Einzelmolekülen zu höhermolekularen Verbindungen nennt man *Polymerisation*[1]).

Aldehyde zeigen das Bestreben zur Polymerisation von Einzelmolekülen zu hochmolekularen Verbindungen.

Die Polymerisation kann z. B. so verlaufen, wie es das folgende Reaktionsschema zeigt:



Es entstehen dann lange Kettenverbindungen.

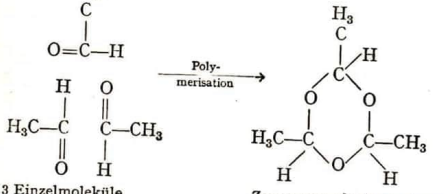
In anderen Fällen der Polymerisation setzen sich mehrere Einzelmoleküle zu ringförmigen Verbindungen zusammen. So bildet sich z. B. bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf den Azetaldehyd

Bei der Polymerisation der Aldehyde vereinigen sich zahlreiche Einzelmoleküle zu langkettigen Verbindungen,

[1]) polýs (griech.) = viel; méros (griech.) = Teil.

$CH_3 \cdot C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$ der Paraldehyd, dessen Molekulargewicht das Dreifache vom Molekulargewicht der Ausgangsverbindung beträgt. Die Doppelbindungen der drei Einzelmoleküle sind aufgehoben, und die drei Einzelmoleküle haben sich intramolekular abgesättigt, indem sie sich ringförmig zusammengeschlossen haben.

oder eine geringe Zahl von Einzelmolekülen schließt sich in ringförmiger Verkettung zusammen. Die Molekulargewichte der Polymerisate betragen dann ein ganzzahliges Vielfaches vom Molekulargewicht der Ausgangsverbindung.



3 Einzelmoleküle Azetaldehyd

Zusammenschluß zu einem Molekül Paraldehyd

[728] Benennung der Aldehyde. Die Aldehyde werden durch Oxydation in Fettsäuren umgewandelt, wie wir in einem der folgenden Kapitel lernen werden; nach diesen Fettsäuren werden sie benannt.

Durch Oxydation werden die Aldehyde in Fettsäuren umgewandelt. Nach diesen Fettsäuren werden sie benannt.

Name	Formel	Liefert bei Oxydation die
Formaldehyd	$H \cdot CHO$	Ameisensäure (acidum *formi*cicum)
Azetaldehyd	$CH_3 \cdot CHO$	Essigsäure (acidum *acet*icum)
Propionaldehyd	$C_2H_5 \cdot CHO$	*Propion*säure
Butyraldehyd	$C_3H_7 \cdot CHO$	Buttersäure (acidum *butyr*icum)
Valeraldehyd	$C_4H_9 \cdot CHO$	*Valer*iansäure

Tabelle 19. Die homologe Reihe der Aldehyde. (Die kursiv gedruckten Wortteile sind maßgebend für die Benennung der Aldehyde.)

[729] Allgemeine Eigenschaften der Aldehyde. Die Aldehyde sind meist Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch. Sie sieden bedeutend niedriger als die ihnen entsprechenden Alkohole. Durch ihre leichte Oxydierbarkeit wirken sie als Reduktionsmittel. In der Laboratoriumspraxis erkennt man die Aldehyde häufig an der Reduktion von Fehlingscher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung.

Die Aldehyde sind meist Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch. Durch ihre leichte Oxydierbarkeit wirken sie als Reduktionsmittel und reduzieren Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

● Versuch 263: Herstellung von Fehlingscher Lösung. *Stellen Sie zwei getrennte Stammlösungen her! Lösen Sie a) 2 g Kupfervitriol in 50 cm³ destilliertem Wasser,*

b) 9 g Seignettesalz (= das Kalium-Natrium-Salz der Weinsäure) und 3 g festes Ätznatron in 50 cm³ destilliertem Wasser.

Beide Stammlösungen halten sich jahrelang. Beim Zusammengießen erhalten Sie die leicht zersetzliche Fehlingsche Lösung, die sich tiefblau färbt. Wir gießen daher nur so viel von den Stammlösungen zusammen, wie wir gerade für einen Versuch brauchen.

Alle Aldehyde reduzieren Fehlingsche Lösung zu Kupfer(1)oxyd.

● Versuch 264: Aldehyde reduzieren Fehlingsche Lösung. *Gießen Sie zu 1 cm³ Aldehyd 1–2 cm³ Fehlingsche Lösung! Erhitzen Sie die Mischung im Reagenzglas!* Es entsteht ein grüngelber Niederschlag, der beim Erhitzen gelbrot wird und aus Kupfer(1)oxyd besteht. Das zweiwertige Kupfer der Fehlingschen Lösung ist durch den Aldehyd zu einwertigem Kupfer reduziert worden.

● Versuch 265: Herstellung einer ammoniakalischen Silberlösung. *Lösen Sie 2 g Silbernitrat in wenig Ammoniumhydroxyd (Salmiakgeist) auf! Geben Sie 0,5 g Ammoniumsulfat und etwas Natronlauge und zuletzt 200 cm³ destilliertes Wasser hinzu!* Die entstehende Lösung bezeichnet man als ammoniakalische Silberlösung.

Alle Aldehyde reduzieren ammoniakalische Silberlösung zu metallischem Silber (Silberspiegel).

● Versuch 266: Aldehyde reduzieren ammoniakalische Silberlösung. *Erwärmen Sie in einem reinen Reagenzglas ammoniakalische Silberlösung mit Aldehyd!* Das in der Silberlösung gebundene Ag wird zu metallischem Ag reduziert. Es bildet sich an der Glaswandung ein glänzender Silberspiegel aus.

Die Reduktion von Fehlingscher Lösung und von ammoniakalischer Silberlösung ist allen Aldehyden gemeinsam, doch ist diese Reduktion nicht auf die Aldehyde beschränkt.

Formaldehyd entsteht durch Dehydrierung von Methylalkohol. Er hat die Formel H · CHO.

[730] Die Gewinnung von Formaldehyd. Der Formaldehyd H · CHO entsteht durch Dehydrierung von Methylalkohol, wenn man ein Gemisch von Luft mit den Dämpfen des Methylalkohols über erhitztes Kupfer leitet.

● Versuch 267: Herstellung von Formaldehyd. *Füllen Sie ein Reagenzglas etwa 3 cm hoch mit Methylalkohol. Erhitzen Sie dann einen schmalen Streifen von Kupferblech in der nichtleuchtenden Bunsenflamme auf Rotglut und tauchen Sie ihn heiß in den Methylalkohol! Der Alkohol beginnt zu sieden. Das Kupferblech, das von einer*

dunklen Kupferoxydhaut bedeckt war [23], *färbt sich hellrot, und man nimmt deutlich den unangenehmen Geruch des entstandenen Formaldehyds wahr.* Der Sauerstoff der Kupferoxydhaut hat sich mit zwei Wasserstoffatomen des Methylalkohols zu Wasser verbunden, wobei der Methylalkohol zu Formaldehyd oxydiert wurde.

$$\underset{\text{Methyl-alkohol}}{CH_3 \cdot OH} + \underset{\text{Kupfer(2)-oxyd}}{CuO} \longrightarrow \underset{\text{Form-aldehyd}}{H \cdot CHO} + \underset{\text{Kup-fer}}{Cu} + \underset{\text{Was-ser}}{H_2O}$$

Die Oxydation besteht also in diesem Falle nicht im Hinzufügen von Sauerstoff, sondern in Wasserstoffentzug aus einer Verbindung [519].

[731] Eigenschaften und Verwendung des Formaldehyds. Formaldehyd ist ein stechend riechendes Gas. Es ist in Wasser leicht löslich. Eine 40proz. wässerige Lösung des Formaldehyds kommt als *Formalin* oder *Formol* in den Handel.

Formaldehyd ist ein stechend riechendes Gas, das sich leicht in Wasser löst.
Eine 40%ige wässerige Lösung des Formaldehyds kommt als Formol oder Formalin in den Handel.

● Versuch 268: Formalin bringt Eiweiß zum Gerinnen. *Versetzen Sie etwas Hühnereiweiß mit Formalin! Das Eiweiß gerinnt und wird fest.*

Formalin ist ein starkes Gift, bringt Eiweiß zum Gerinnen und tötet Kleinlebewesen ab. Man benutzt das Formalin zum Entseuchen von Krankenzimmern (Verdampfen von Formalin).

Formalin ist ein starkes Gift; es bringt Eiweiß zum Gerinnen und tötet Kleinlebewesen ab (Desinfektionsmittel).

● Versuch 269: Bildung von Paraformaldehyd. *Lassen Sie Formalin längere Zeit in einer verschlossenen Flasche stehen! Es bildet sich ein weißer Niederschlag.*

Der Aldehyd hat sich zu festem weißem *Paraformaldehyd* polymerisiert, dessen Moleküle aus einer größeren Zahl von Einzelmolekülen des Formaldehyds bestehen. Die Fähigkeit zur Ausbildung hochmolekularer Verbindungen wird technisch zur Herstellung von Kunststoffen ausgenutzt. So vereinigen sich die Moleküle des Formaldehyds unter intramolekularer Atomverschiebung und Ausbildung neuer direkter Kohlenstoffbindungen (= Kondensation) mit den Molekülen des Phenols zu den Riesenmolekülen des Bakelites und mit den Molekülen des Kaseins zu dem Kunststoff Galalith.

Formaldehyd polymerisiert in seinen Lösungen zu festem weißem Paraformaldehyd. Die leichte Kondensierbarkeit mit Phenol- und Kaseinmolekülen wird technisch zur Herstellung von Kunststoffen ausgenutzt (Bakelite, Galalith). Bei der Kondensation finden intramolekulare Atomverschiebungen statt, die zur Ausbildung neuer direkter Kohlenstoffbindungen führen.

[732] Der Azetaldehyd. Man gewinnt den Azetaldehyd $CH_3 \cdot CHO$ durch Oxydation von Äthylalkohol oder aus Azetylen. Die farblose Flüssigkeit ist sehr

Azetaldehyd $CH_3 \cdot CHO$ ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die durch

flüchtig; sie siedet schon bei 20,2° C. Sie riecht unangenehm, und ihre Dämpfe verursachen Kopfschmerzen. Bei Gegenwart von Katalysatoren polymerisiert der Azetaldehyd leicht zu *Paraldehyd* von der Summenformel $(CH_3 \cdot CHO)_3$, der aus drei Molekülen Azetaldehyd besteht.

Polymerisation ist also das Zusammenlagern mehrerer gleicher Moleküle zu einem größeren Molekül. Die großen Moleküle besitzen das gleiche Zahlenverhältnis der Atome wie die Einzelmoleküle. Ihr Molekulargewicht ist ein ganzzahliges Vielfaches vom Molekulargewicht des Ursprungsstoffes.

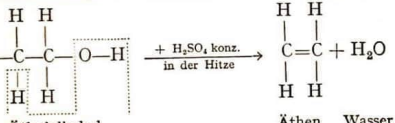
Oxydation von Äthylalkohol gewonnen wird. Azetaldehyd polymerisiert unter Mitwirkung von Katalysatoren zu Paraldehyd, dessen Molekül aus drei Einzelmolekülen Azetaldehyd besteht.

100. Kapitel: Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe

A. Lehrgang

[733] Das Auftreten von Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind dadurch gekennzeichnet, daß alle freien Valenzen des Kohlenstoffs durch Wasserstoffatome oder durch Atomgruppen abgesättigt sind. Es entsteht das typische Bild einer gleichmäßig aufgebauten Kohlenstoffkette von der auf S. 506 gezeigten Form.

Erhitzen wir die gesättigten Alkohole mit wasserentziehenden Mitteln (konzentrierte Schwefelsäure [182]), so wird aus dem Alkoholmolekül Wasser abgespalten:



Äthylalkohol — Äthen — Wasser

Die gleiche Reaktion zeigt sich beim Überleiten der Dämpfe eines gesättigten Alkohols über Katalysatoren, welche die Wasserabspaltung begünstigen.

In dem angeführten Formelbeispiel hat das erste Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom verloren und das zweite eine Hydroxylgruppe. Da sich die Kohlenstoffatome auch weiterhin vierwertig verhalten, hat jedes von ihnen eine Wertigkeit frei. Diese wird innerhalb des Moleküls (intramolekular) abgesättigt, indem sich zwischen beiden Kohlenstoffatomen eine Doppelbin-

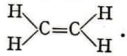
B. Kurzfassung

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe besitzen eine Kohlenstoffkette, deren Valenzen durch Wasserstoffatome oder durch Atomgruppen voll abgesättigt sind.

Durch wasserentziehende Mittel oder Katalysatoren können die Alkohole zur Abspaltung von Wasser aus ihrem Molekül veranlaßt werden. Es entstehen dann ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die durch das Auftreten von Mehrfachbindungen innerhalb der Kohlenstoffkette gekennzeichnet sind. Die ungesättigten Verbindungen sind durch ein großes Additionsvermögen ausgezeichnet. Durch Addition von Elementen oder Verbindungen werden die Doppelbindungen wieder aufgehoben und in Einfachbindungen zurückverwandelt.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe müssen bei der Bildung von Abkömm-

dung ausbildet. Die entstandene Verbindung, das Äthen oder Äthylen, hat die Strukturformel



Die doppelte Kohlenstoffbindung bedeutet nun keineswegs einen festeren Zusammenhalt zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Es besteht im Gegenteil das Bestreben, die Doppelbindung wieder aufzugeben und die Einfachbindung wiederherzustellen. Dies geschieht auf dem Wege der Anlagerung von Elementen oder Verbindungen. Das Additionsvermögen bei Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette verschaffte diesen Verbindungen die Bezeichnung „ungesättigte Kohlenwasserstoffe".

Wie unterscheiden sich die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe in ihrem chemischen Verhalten? Die gesättigten Kohlenwasserstoffe können nur durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch andere Elemente oder Atomgruppen Abkömmlinge bilden. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bilden Abkömmlinge ohne Wasserstoffabgabe durch reine Addition unter Aufgabe der Doppelbindungen.

lingen Wasserstoffatome durch andere Atome und Gruppen ersetzen, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe lagern dieselben unter Aufgabe der Doppelbindung an.

[734] Die Reihe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindung. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bilden die homologe Reihe der Olefine. Sämtliche Glieder der Reihe besitzen zwei Wasserstoffatome weniger als die gesättigten Kohlenwasserstoffe; ihre allgemeine Formel lautet C_nH_{2n}.

Name früher	Name heute bevorzugt	Formel	Siedepunkt °C	Aggregatzustand
Äthylen	Äthen	$CH_2 : CH_2$	— 104	gasförmig
Propylen	Propen	$CH_3 \cdot CH : CH_2$	— 48	gasförmig
Butylen	Buten	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$	— 7	gasförmig
Amylen	Penten	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$	+ 33	flüssig

Tabelle 20. Die Reihe der Olefine

Die Endung -an der gesättigten Kohlenwasserstoffe wurde früher bei der Bildung der Namen für ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch die Endung -ylen ersetzt. Heute bevorzugt man die Endung -en, die bei der Aussprache betont wird (Äthén, Propén usw., ebenso auch Äthylén, Propylén usw.).

Die niedrigsten Glieder der Reihe sind Gase, die in Wasser wenig löslich sind. Die mittleren Glieder sind Flüs-

Die Namen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe enden auf -ylen oder -en. Wiederum steigt mit steigendem Atomgewicht der Siedepunkt, und der Aggregatzustand wird fester.

Die allgemeine Formel

sigkeiten und die höheren Glieder feste Stoffe, die sich nicht in Wasser, aber in Äther und Alkohol lösen.

der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindung ist C_nH_{2n}.

[735] Äthen. Äthylen oder Äthen C_2H_4 bildet sich neben anderen Kohlenwasserstoffen bei der Trockendestillation organischer Substanzen. Daher kommt das Äthen auch im Stadtgas vor. Im Laboratorium stellt man es durch Erhitzen des Äthylalkohols mit Schwefelsäure dar [733].

Äthen $H_2C:CH_2$ bildet sich bei der Trockendestillation organischer Stoffe (Stadtgasbestandteil!).

Äthen ist ein farbloses Gas von süßlichem Geruch, das sich mit den Halogenen durch Addition verbindet.

Äthen ist ein farbloses Gas von süßlichem Geruch. Es brennt mit leuchtender, rußender Flamme. Beim Zusammentreffen mit Chlor bildet sich eine Additionsverbindung aus:

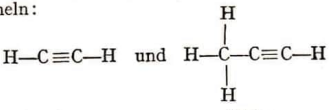
$$\underset{\text{Äthen}}{H_2C:CH_2} + 2\,Cl \longrightarrow \underset{\text{Äthenchlorid}}{ClH_2C—CH_2Cl}.$$
(Chlor)

Das gebildete Äthenchlorid hat keine Doppelbindung mehr. Es ist eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Wegen der Bildung des öligen Äthenchlorids nannte man früher das Äthen auch „gaz oléfiant" = ölbildendes Gas und damit die ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieser Reihe „Olefine".

[736] Das Auftreten von Dreifachbindungen in der Kohlenstoffkette. Neben den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Olefinreihe mit der Allgemeinformel C_nH_{2n} gibt es auch Verbindungen, die sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen durch ein Fehlen von 4 Wasserstoffatomen unterscheiden. Sie haben die allgemeine Formel $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$; man faßt sie in der *Azetylenreihe* zusammen.

Es gibt auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit der Allgemeinformel C_nH_{2n-2}. Sie haben im Molekül vier Wasserstoffatome weniger als die gesättigten Kohlenwasserstoffe. Man bezeichnet sie als Azetylene. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Azetylenreihe besitzen eine Dreifachbindung in der Kohlenstoffkette. Ihre Wasserstoffatome lassen sich durch Metalle ersetzen; diese Metall-Kohlenstoff-Verbindungen sind die Karbide.

Das erste Glied der Reihe ist das *Azetylen* mit der Summenformel C_2H_2, das zweite Glied das *Allylen* mit der Summenformel C_3H_4. Da sich auch in diesen Verbindungen die Kohlenstoffatome vierwertig verhalten, muß eine Dreifachbindung zwischen ihnen angenommen werden. So erhalten wir folgende Strukturformeln:



Azetylen Allylen

Unter bestimmten Bedingungen lassen sich die Wasserstoffatome der Azetylene durch Metalle ersetzen; die entstehenden Metall-Kohlenstoff-Verbindungen tragen

den Namen *Karbide*. Wie die Olefine, so entstehen auch die Azetylene bei der Trockendestillation organischer Verbindungen und finden sich zusammen mit den Olefinen als Bestandteil des Stadtgases.

[737] Die Gewinnung des Azetylens. Das Azetylen wird technisch aus Kalziumkarbid gewonnen. Wie können wir dieses Kalziumsalz des Azetylens herstellen?

Das Azetylen gewinnt man aus Kalziumkarbid, das durch Niederschmelzen von gebranntem Kalk mit Kohlenstoff im elektrischen Flammenbogenofen entsteht. Das Azetylengas entsteht durch Zersetzung des Kalziumkarbids mit Wasser. Reines Azetylen ist ein farbloses Gas von ätherischem Geruch, das narkotisch wirkt. In der Praxis ist es meist durch Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff verunreinigt und riecht unangenehm.

● Versuch 270: Herstellung von Kalziumkarbid. *Erhitzen Sie ein Gemisch von 3 g Kalziumspänen und 2 g Holzkohle in einem Eisentiegel! Nach einiger Zeit glüht die Mischung auf, und die beiden Elemente verbinden sich zu Kalziumkarbid.*

● Versuch 271: Gewinnung von Azetylen. *Übergießen Sie wenig Kalziumkarbid mit Wasser! Es entsteht ein Gas von charakteristischem Geruch, das sich entzünden läßt und mit rußender Flamme verbrennt.*

Das in der Industrie sehr viel gebrauchte Kalziumkarbid kann nicht aus dem teuren Kalziummetall hergestellt werden; man verwendet vielmehr als Rohstoffe gebrannten Kalk und Kohle. Beide Rohstoffe werden in große elektrische Flammenbogenöfen eingebracht und bei der hohen Temperatur des Lichtbogens niedergeschmolzen.

$$\underset{\text{gebrannter Kalk}}{CaO} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{3\,C} \longrightarrow \underset{\text{Kalziumkarbid}}{CaC_2} + \underset{\text{Kohlenmonoxyd}}{CO\uparrow} - 133\ \text{kcal}$$

Das reine Kalziumkarbid bildet farblose, durchsichtige Kristalle. Das technische Produkt hingegen ist durch Verunreinigungen mit Kohlenstoff, Kalziumphosphid und Kalziumsulfid gefärbt.

Durch Zersetzung mit Wasser entsteht aus dem Kalziumkarbid das Azetylen.

$$\underset{\text{Kalziumkarbid}}{CaC_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} \longrightarrow \underset{\text{Azetylen}}{C_2H_2} + \underset{\text{gelöschter Kalk}}{Ca(OH)_2}$$

Das reine Gas ist farblos und hat ätherischen Geruch; es wirkt narkotisch. Das aus technischem Karbid hergestellte, ungereinigte Gas enthält gleichzeitig Phosphorwasserstoff PH_3 und Schwefelwasserstoff H_2S, die dem Gas einen unangenehmen Geruch verleihen.

[738] Explosion und Explosionsbereich von Gasgemischen. Mit Luft bildet das Azetylen ein Gas-

Mit Luft bildet das Azetylengas explosive Ge-

gemisch, das sehr leicht explodiert. Die Gefährlichkeit eines explosiven Gasgemisches hängt im wesentlichen von den Explosionsgrenzen der Mischung ab. So explodieren

menge mit besonders weitem Explosionsspielraum.

Benzin-Luft-Gemenge bei einem Benzingehalt von 2,5–5% Benzin,
Methan-Luft-Gemenge (schlagende Wetter) bei 6–13% CH_4,
Stadtgas-Luft-Gemenge bei 5–28% Stadtgas und
Azetylen-Luft-Gemenge bei 3–70% Azetylen.

Aus dieser Zusammenstellung ersehen Sie, daß der Explosionsbereich bei Azetylen-Luft-Gemengen ungewöhnlich weit ist. Bei diesem Gasgemisch ist also meist mit Explosionsmöglichkeit zu rechnen. Reines Azetylen, das bei Atmosphärendruck nicht explosiv ist, neigt schon bei geringem Überdruck zur Explosion. Man löst daher das Gas in Azeton, das von einem Gemisch von Holzkohle und Kieselgur aufgesaugt wird. Beim Öffnen des Ventiles entweicht aus der Stahlflasche nur das Azetylen, während das Lösungsmittel von den Adsorptionsmitteln zurückgehalten wird.

[739] Verwendung des Azetylens. Wegen seiner billigen und einfachen Darstellung aus Karbid wird Azetylen industriell viel verwendet. Seine hohe Leuchtkraft wird zu Beleuchtungszwecken ausgenutzt. Um Explosionen zu verhindern, werden besonders konstruierte Azetylenbrenner und -entwicklungsgeräte verwendet. Wegen der großen Hitzeentwicklung der Azetylenflamme (Temp. bis 3100°) dient es zum Schweißen und Schneiden [58].

Azetylen wird als Leuchtstoff (hohe Leuchtkraft), beim Schweißen und Schneiden als Brennstoff (große Hitze der Azetylenflamme) und medizinisch zur Narkose verwendet.

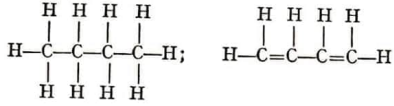
In neuester Zeit ist Azetylen ein wichtiger Rohstoff zur Darstellung zahlreicher organischer Verbindungen geworden. Aus Azetylen gewinnt man über das Zwischenprodukt Azetaldehyd heute den Äthylalkohol und die Essigsäure, ohne die lebenswichtigen Nährstoffe der Kartoffel und des Getreides zu vergären. Auf dem Azetylen als Rohstoff baut sich die Bunasynthese auf, die Erzeugung des künstlichen Kautschuks. Azetylen bildet den Ausgangsstoff zur Darstellung zahlreicher Kunstharze (Igelit, Mipolam), des Sicherheitsglases Plexiglas und der vollsynthetischen PeCe-Faser.

Azetylen ist wichtiger Rohstoff zur Darstellung von Alkohol und Essigsäure, von künstlichem Kautschuk, von Kunstharzen, Sicherheitsglas und vollsynthetischen Fasern aus den Rohstoffen Kohle, Kalk und Wasser.

[740] Auftreten mehrerer Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette. Es gibt zahlreiche Verbindungen,

Zu den Kohlenwasserstoffen mit mehreren

welche in der Kohlenstoffkette mehrere Doppelbindungen aufweisen. Einer der bekanntesten Stoffe mit zwei Doppelbindungen ist das Butadiën (sprich: Buta-di-een!). Es enthält die viergliedrige Kohlenstoffkette des Butans, an der vier Wasserstoffatome in Wegfall gekommen sind:



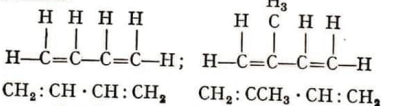
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ — Butan

$CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$ — Butadiën

Doppelbindungen gehört Butadiën $CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$. Es ist die Stammverbindung des Buna-Kautschuks. Ein Methylabkömmling des Butadiëns ist das Isopren (Methylbutadiën), die Stammverbindung des Naturkautschuks.

Auch die Verbindungen mit mehrfacher Doppelbindung zeichnen sich durch großes Additionsvermögen an den Doppelbindungen aus. Butadiën ist ein wichtiges Zwischenprodukt der Bunasynthese.

Während sich der künstliche Kautschuk aus Butadiënmolekülen aufbaut, ist die Stammverbindung des Naturkautschuks ein Methylabkömmling des Butadiëns, das Methylbutadiën oder *Isopren*. Es ist durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Methylgruppe $—CH_3$ entstanden:



$CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$ — Butadiën

$CH_2 : CCH_3 \cdot CH : CH_2$ — Methylbutadiën = Isopren

K. Zusammenfassung (94.–100. Kapitel)

Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen

94. Kapitel: Aufbau und Einteilung der organischen Chemie

Früher faßte man die Verbindungen, die im Pflanzen- und Tierkörper erzeugt werden, als organische Verbindungen zusammen und stellte sie den anorganischen Verbindungen gegenüber, die auch in der leblosen Natur gebildet werden können. In der Mitte des vorigen Jahrhunderts gelang die künstliche Synthese zahlreicher organischer Verbindungen, wodurch sich der Unterschied zwischen organischer und anorganischer Chemie verwischte.

Aus Zweckmäßigkeitsgründen behielt man die Trennung bei und versteht heute unter organischer Chemie die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Die Kohlenstoffatome binden sich gegenseitig unter Ausbildung von Kohlenstoffketten

(Verbindungen der Fettreihe) und Kohlenstoffringen (aromatische Verbindungen), die sich auch untereinander wieder verketten können. Außerdem kommen in den organischen Verbindungen häufig die Elemente H, O, N und S vor.

A. Kettenverbindungen = Verbindungen der Fettreihe

95. Kapitel: Die gesättigten Kohlenwasserstoffe

Ausgangsstoff der kettenförmigen Kohlenwasserstoffe, die sich nur aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff aufbauen, ist das Methan. Von ihm leitet sich die homologe Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe ab, deren Verbindungen sich jeweils aus der vorhergehenden Verbindung durch Hinzufügen der Gruppe —CH_2— aufbauen. Die allgemeine Formel der gesättigten Kohlenwasserstoffe ist C_nH_{2n+2}.
Mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome steigen innerhalb der Reihe die Dichte, der Schmelzpunkt und der Siedepunkt an; der Aggregatzustand wird fester und die Löslichkeit in Wasser geringer. Im Gegensatz zu diesen gesetzmäßigen Änderungen der physikalischen Eigenschaften zeigen alle Verbindungen der Reihe weitgehende Übereinstimmungen in ihrem chemischen Verhalten. Ein sehr kompliziertes Gemisch zahlreicher Kohlenwasserstoffe stellt das Erdöl dar.

96. Kapitel: Die Alkohole

Alkohole entstehen, wenn ein Wasserstoffatom eines gesättigten Kohlenwasserstoffs durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird. Die Alkohole sind Alkylhydroxyde. In ihrer Zusammensetzung entsprechen sie den anorganischen Basen, geben aber nicht die Basenreaktionen, da sie in wässeriger Lösung nicht dissoziiert sind.
Methylalkohol = Methanol = Holzgeist $CH_3 \cdot OH$ entsteht bei der Trockendestillation des Holzes und wird technisch durch katalytische Hydrierung von Wassergas gewonnen. Die giftige Verbindung hat einen eigentümlichen Geruch; sie ist ein gutes Lösungsmittel für Harze. Der Methylalkohol dient zur Darstellung von Anilinfarben und von Formaldehyd, ferner zum Vergällen des Äthylalkohols und als Treibstoffzusatz. Der *Äthylalkohol* =Weingeist $C_2H_5 \cdot OH$ entsteht bei der Vergärung von Zucker; technisch wird er außerdem aus Kohle, Kalk und Wasser über die Zwischenprodukte Kalziumkarbid, Azetylen und Azetaldehyd und durch Ausnutzung des Zuckergehaltes der Sulfitablauge in den Zellulosefabriken gewonnen. Äthylalkohol dient zur Herstellung von Teerfarben und Medikamenten, als Heiz- und Treibmittel, als Lösungsmittel in der chemischen Industrie, zur Lackbereitung und als Genußmittel.

97. Kapitel: Das Gärungsgewerbe – Mehrwertige Alkohole

Alkohol ist nur als Genußmittel, nicht als Nahrungsmittel zu werten. Beim Vergären stärkehaltiger Ausgangsprodukte (Getreide, Kartoffel) wird der Stärkegehalt durch die Diastase gekeimter Gerstenkörner in Zucker aufgespalten und dieser durch die Zymase der Hefezellen in Äthylalkohol und Kohlendioxyd zerlegt. Bei der Weinbereitung wird der ausgepreßte Fruchtmost und bei der Bierbereitung der wässerige Auszug gekeimter Gerste unter Zusatz von Hopfen

als Geschmacksstoff vergoren. Auch beim Backen des Brotes laufen Gärungsprozesse ab. Geringe Zuckermengen werden durch die Hefe des Sauerteiges vergoren. Das gebildete Kohlendioxyd und der verdampfende Alkohol lockern beim Backen den Teig auf, wodurch erst der Backprozeß seine aufschließende Wirkung entfalten kann.
Die höheren Alkohole (Amylalkohol) sind unangenehm riechende Flüssigkeiten, die uns im Fuselöl entgegentreten. Nach dem Besitz von 1, 2 oder 3 Hydroxylgruppen an der Kohlenstoffkette unterscheiden wir ein-, zwei- und dreiwertige Alkohole; zu den letzteren gehört das Glyzerin, das als Nebenprodukt bei der Seifenfabrikation und bei der alkoholischen Gärung entsteht.

98. Kapitel: Alkoholate und Ester

Alkoholate sind Abkömmlinge der Alkohole, bei denen der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt ist. – *Alkylhalogenide* hingegen sind Alkoholabkömmlinge, bei denen die gesamte Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt ist.
Entsprechend der Salzbildung aus Säure + Base in der anorganischen Chemie bilden sich beim Zusammentreffen von Alkohol + Säure in der organischen Chemie unter Wasserabspaltung die *Ester*. Die Alkylhalogenide sind gleichzeitig die Ester der Halogenwasserstoffsäuren.

99. Kapitel: Äther und Aldehyde – Polymerisation

Äther bestehen aus zwei Alkylen, die durch Sauerstoff verbunden sind. Der bekannteste Äther ist der Diäthyläther, dessen süßlich riechende Dämpfe narkotisch wirken. Äther ist ein wichtiges Lösungsmittel für zahlreiche organische Verbindungen.
Die *Aldehyde* entstehen bei Oxydation des Alkohols unter Sauerstoffaufnahme und Wasserabspaltung. Die Aldehyde sind dehydrierte Alkohole. Sie besitzen als Charaktergruppe die $-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$-Gruppe. Die Einzelatome der Aldehyde besitzen die Fähigkeit, sich zu hochmolekularen Verbindungen zusammenzulagern, zu polymerisieren. Die bekanntesten Aldehyde sind der Formaldehyd, dessen wässerige Lösung als Formalin in den Handel kommt, und der Azetaldehyd.

100. Kapitel: Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind durch Doppel- und Dreifachbindungen innerhalb der Kohlenstoffkette gekennzeichnet. Sie haben die Fähigkeit, sich abzusättigen und in gesättigte Kohlenwasserstoffe überzugehen. Zu den Verbindungen mit Doppelbindung gehört das Äthen, zu den Verbindungen mit Dreifachbindung das Azetylen, die beide im Stadtgas vorkommen. Die Karbide sind Azetylenabkömmlinge; sie entstehen beim Ersatz der Wasserstoffatome des Azetylens durch Metall.

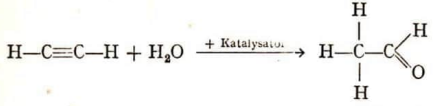
Best.-Nr. 16330/22 1.–10. Tsd. – Lizenz Nr. 334 – 1000/48-II – 183/48 – Verfaßt von einer Autoren-Arbeitsgemeinschaft – Herausgeber: Volk und Wissen Verlag GmbH, Berlin/Leipzig – Schriftleitung: Leipzig S3, Arthur-Hoffmann-Straße 175.
Gesetzt in der Offizin Haag-Drugulin in Leipzig (M 103) – Der Druck erfolgte durch Bonneß & Hachfeld in Potsdam

DIE DEUTSCHE FERNSCHULE
LEHRBRIEFE FÜR FERN- UND SELBSTUNTERRICHT
VOLK UND WISSEN VERLAG · BERLIN / LEIPZIG

101. Kapitel: Azetylen als Ausgangsprodukt organischer Großsynthesen

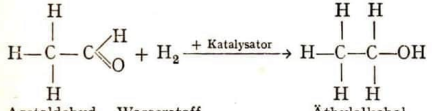
A. Lehrgang

[741] **Vom Azetylen zum Alkohol.** Unter Mitwirkung von Katalysatoren wird Wasser an das Azetylenmolekül angelagert; es entsteht Azetaldehyd.



Azetylen Wasser Azetaldehyd

Der entstandene Azetaldehyd lagert unter Katalysatorenwirkung nochmals Wasserstoff an und geht in Äthylalkohol über.



Azetaldehyd Wasserstoff Äthylalkohol

Wie wir später sehen werden, kann durch Oxydation des Azetaldehyds auch die Essigsäure synthetisch erzeugt werden. So wurde die Gewinnung von Alkohol und Essigsäure unabhängig von der Vergärung wichtiger Nahrungsmittel ([706], [707] und [752]) und baut sich heute technisch auf der Verarbeitung von Kohle, Kalk und Wasser als Rohstoff auf.

B. Kurzfassung

An das Azetylenmolekül wird unter Mitwirkung von Katalysatoren Wasser angelagert; es entsteht Azetaldehyd. Dieser liefert beim Anlagern von Wasserstoff den Äthylalkohol, bei Oxydation (Anlagerung von Sauerstoff) die Essigsäure.



Abb. 193
Gewinnung von Plantagenkautschuk

[742] **Der Naturkautschuk.** Kautschuk ist im Milchsaft verschiedener tropischer Gewächse enthalten, so vor allem in dem brasilianischen Kautschukbaum, der zu den Wolfsmilchgewächsen gehört; in geringerer Menge findet er sich auch in den Gummibäumen, deren einen Vertreter Sie als dekorative Zimmerpflanze kennen. Im Handel unterscheidet man zwei Arten: den unreineren Wildkautschuk und den reineren Plantagenkautschuk. Der Wildkautschuk wird von Eingeborenen in den undurchdringlichen tropischen Urwaldgebieten gesammelt, der Plantagenkautschuk hingegen in planmäßig bewirtschafteten Anpflanzungen erzeugt (Abbildung 193). Im Jahre 1937 erreichte die Erzeugung des Plantagenkautschuks bereits das 41fache der Wildkautschukgewinnung.

Zur Gewinnung des Milchsaftes werden die Stämme der Kautschukbäume angezapft, indem man V-förmige Rillen in die Rinde des Stammes schneidet. Von ihnen aus fließt der austretende Milchsaft durch eine senkrechte Rinne in das am Boden stehende Sammelgefäß. Der Milchsaft, Latex genannt, stellt eine Emulsion dar, in der die Kautschukteilchen in Form feinster Tröpfchen verteilt sind und bis zu 30% des Saftes ausmachen. Durch Zusatz von Ameisensäure bringt man den Milchsaft zum Gerinnen, wobei sich die Kau-

Im Milchsafte tropischer Gewächse findet sich der Kautschuk in feinster Verteilung. Durch Anritzen der Stämme wird der Milchsaft gewonnen und durch Säurezusatz in Gefäßen zum Gerinnen gebracht. Hierbei sammelt sich der Kautschuk in der Oberflächenschicht an, wird abgeschöpft, gewaschen und in Walzmaschinen zu Fellen ausgewalzt.

Rohkautschuk findet Verwendung zur Herstellung von Isolierband, Heftpflaster und Gummilösung.

Er wird in der Wärme weich und klebrig, in der Kälte aber hart und spröde.

tschukteilchen rahmartig an der Oberfläche sammeln. Die Rahmschicht wird abgeschöpft, ausgiebig gewaschen und auf Walzmaschinen zu Fellen von etwa 3 m Länge und 30 cm Breite ausgewalzt. Dann läßt man die Felle lufttrocken werden.

Der Rohkautschuk wird zur Herstellung von Isolierband, Heftpflaster und Gummilösung verwendet. Für andere Zwecke ist Rohkautschuk nicht zu brauchen, da er in der Wärme weich und klebrig, in der Kälte aber hart und spröde wird. Diese Nachteile des Kautschuks werden durch *Vulkanisation* [743] beseitigt.

[743] Vom Naturkautschuk zum Gummi. Zunächst wird der Rohkautschuk durch schwere Walzen zu einer plastischen Masse verarbeitet, die mit Schwefelpulver innig vermischt und durchgeknetet wird. Anschließend erhitzt man die Mischung in luftdicht verschlossenen Kesseln, den Autoklaven, auf 110–150° C, wobei die Schwefelteilchen eine chemische Bindung mit den Kautschukmolekülen eingehen, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Diese Bindung des Schwefels an Kautschuk nennt man Vulkanisation. Die Menge des aufgenommenen Schwefels ist ausschlaggebend für die Eigenschaften des Endproduktes. Der Schwefel verringert die Dehnbarkeit und erhöht die Festigkeit des sich bildenden Gummis. Bei einem Schwefelgehalt von 1–10% entsteht der *Weichgummi* in seinen verschiedenen Abstufungen, der durch Elastizität und Dehnbarkeit ausgezeichnet ist. Ein Schwefelgehalt von 15–45% verwandelt den Kautschuk in *Hartgummi* mit sehr hoher Festigkeit, aber geringer Dehnbarkeit. Zwischen beiden Erzeugnissen liegen Zwischenprodukte mit lederartigem Charakter.
Katalysatoren (Magnesia, Kalk, Bleiglätte) beschleunigen den Vulkanisationsvorgang. Die ziegelrote Farbe der Gummiwaren wird meist durch einen Zusatz von Antimontrisulfid (Goldschwefel) hervorgerufen, die schwarze Farbe durch Lampenruß und die weiße durch Zusatz von Lithopone oder Titandioxyd. Außerdem werden oft Öle als weichmachende Füllmittel zugesetzt.

Durch Schwefelbindung wird der Kautschuk im Vulkanisationsprozeß in Gummi übergeführt. Bei geringem Schwefelzusatz erfolgt Übergang in Weichgummi mit hoher Elastizität und Dehnbarkeit, bei hohem Schwefelzusatz entsteht Hartgummi mit besonders hoher Festigkeit.

[744] Die Entwicklung des künstlichen Kautschuks. Schon 1860 fand Williams bei der Trockendestillation des Kautschuks das Isopren [740]. Aber

Nach Forschungen von Harries ist das Kautschukmolekül ein Polymerisat des Isoprens.

erst durch die Untersuchungen von Harries wurde der Aufbau des Kautschukmoleküls erkannt, das ein Polymerisationsprodukt des Isoprens ist.

1906 begann Fritz Hofmann seine Versuche zur künstlichen Synthese des Kautschuks. Er ging zunächst vom Isopren aus und polymerisierte es zu zähen, kautschukähnlichen Massen (1909). Daneben versuchte er die Polymerisation auch mit dem billiger herzustellenden Butadien [740]. Aber erst 1926 wurden neue Wege zur großtechnischen Herstellung des Butadiens gefunden, die ihrerseits wieder die Bunaherstellung im großen ermöglichten. Bis 1936 war die Bunasynthese theoretisch und praktisch durchgebildet. Aus Azetylen als Rohstoff entwickelten die Deutschen den künstlichen Kautschuk Buna. Aus dem gleichen Rohstoff wurden in den USA das Neopren und in der Sowjetunion das Sowpren entwickelt.

Die Kautschuksynthese kann heute als gelöst betrachtet werden. Die künstlichen Kautschukarten haben einen anderen chemischen Aufbau als der Naturkautschuk, in dessen Molekül etwa 2000–5000 Isoprenreste enthalten sind. Daher unterscheiden sich der Naturkautschuk und der künstliche Kautschuk auch in ihren Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten.

1906 begann Fritz Hofmann mit der künstlichen Synthese des Kautschuks aus Isopren. Später entwickelte er den Bunakautschuk als Polymerisationsprodukt des Butadiens, während in den USA aus Azetylen das Neopren und in der UdSSR das Sowpren entwickelt wurden. Der künstliche Kautschuk stimmt in seinem chemischen Aufbau und in seinen Eigenschaften mit dem Naturkautschuk nicht überein.

[745] Die Bunasynthese. In der Bunasynthese (Abbildung 194) werden folgende Arbeitsstufen durchlaufen:

Die *Rohstoffe* der Bunasynthese sind *Kohle* und *Wasser* unter Heranziehung des Hilfsstoffes Kalk.

1. Das *Brennen des Kalkes* führt zur Gewinnung von gebranntem Kalk:

$$\underset{\text{Kalkstein}}{CaCO_3} \xrightarrow[1200-1400^\circ C]{\text{im Kalkofen}} \underset{\text{gebrannter Kalk}}{CaO} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}\uparrow$$

2. *Herstellung von Kalziumkarbid.* Aus gebranntem Kalk und Kohle entsteht im elektrischen Lichtbogen das Kalziumkarbid [737].

$$\underset{\text{gebrannter Kalk}}{CaO} + 3\,\underset{\text{Kohlenstoff}}{C} \xrightarrow[\text{Flammenofen}]{\text{elektr.}} \underset{\text{Kalziumkarbid}}{CaC_2} + \underset{\text{Kohlenmonoxyd}}{CO}\uparrow$$

Kohle, Kalk und Wasser sind die einzigen Rohstoffe der Bunasynthese. Der Kalk wird gebrannt und im elektrischen Flammenbogenofen mit Kohlenstoff zu Kalziumkarbid niedergeschmolzen. Dieses entwickelt mit Wasser das Azetylen, aus dem durch Wasseranlagerung der Azetaldehyd entsteht. Zwei Azetaldehydmoleküle treten zum Aldol zusammen, das durch Wasserstoffanlagerung in Butol übergeht. Durch Wasserabspaltung wird aus dem Butol das ungesättigte Butadien entwickelt, das die Vorstufe der Bunasynthese darstellt. Durch bestimmte Druck-

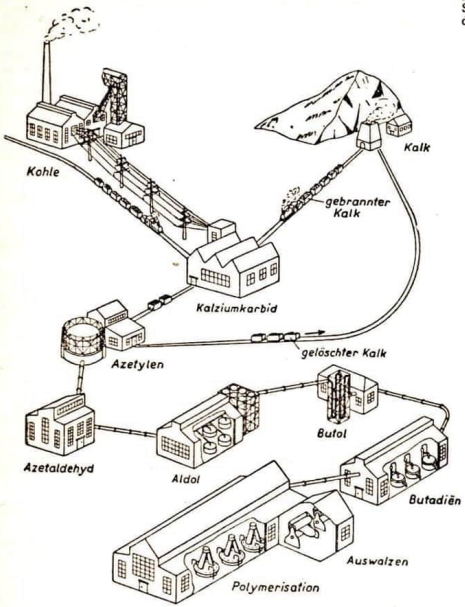


Abb. 194
Schematische Darstellung der Bunasynthese

3. *Die Azetylengewinnung.* Kalziumkarbid entwickelt mit Wasser das Azetylengas.

$$\underset{\text{Kalzium-karbid}}{CaC_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} \longrightarrow \underset{\text{Azetylen}}{C_2H_2\uparrow} + \underset{\text{gelöschter Kalk}}{Ca(OH)_2}$$

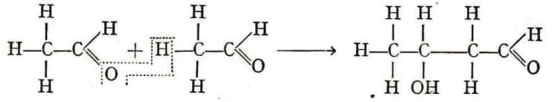
Der anfallende gelöschte Kalk wird in gebrannten Kalk zurückverwandelt, brikettiert und dem Karbidofen wieder zugeführt.

4. *Herstellung von Azetaldehyd.* An das Azetylenmolekül wird mit Hilfe von Quecksilberoxyd als Katalysator ein Molekül Wasser angelagert; es entsteht der Azetaldehyd [732].

$$\underset{\text{Azetylen}}{HC{\equiv}CH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} \xrightarrow{+\ \text{Katalysator}} \underset{\text{Azetaldehyd}}{CH_3 \cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\O\end{matrix}}$$

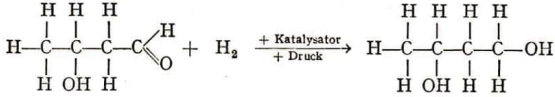
und Temperaturverhältnisse wird die Polymerisation durch Katalysatoren so gesteuert, daß etwa 2000 Butadienmoleküle zu einem langen Fadenmolekül zusammentreten. Während der Vulkanisation werden die Doppelbindungen durch Schwefelatome abgesättigt, welche die einzelnen Ketten untereinander zu einem netzartigen Gebilde verknüpfen. Diese netzartige Verfilzung erzeugt die große Elastizität des Fertigproduktes.

5. *Aldolgewinnung.* Unter Einwirkung von Natronlauge als Reaktionsvermittler treten zwei Moleküle Azetaldehyd unter Wegfall einer Doppelbindung zu einem viergliedrigen Kohlenwasserstoffabkömmling, dem dickflüssigen Aldol, zusammen (Name: *Ald*ehydalkoh*ol*).



$$\underset{\text{Azetaldehyd}}{CH_3 \cdot CHO} + \underset{\text{Azetaldehyd}}{CH_3 \cdot CHO} \longrightarrow \underset{\text{Aldol}}{CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO}$$

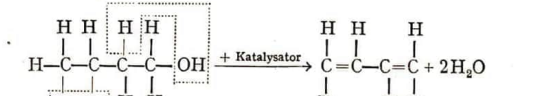
6. *Butolgewinnung.* An das Aldol wird unter Druck und durch Mitwirkung von Nickel als Katalysator Wasserstoff angelagert.



$$\underset{\text{Aldol}}{CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} \longrightarrow \underset{\text{Butol}}{CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH}$$

Das Butol ist die Vorstufe des Butadiens. Es ist dickflüssiger als Glyzerin und stellt chemisch einen zweiwertigen Alkohol (zwei OH-Gruppen!) dar [712].

7. *Butadien-Gewinnung.* Die Butoldämpfe werden bei 400° C über Tonerde als Katalysator geleitet, wobei zwei Moleküle Wasser abgespalten werden. Es entsteht das ungesättigte Butadien.



$$\underset{\text{Butol}}{CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{Butadien}}{CH_2 : CH \cdot CH : CH_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

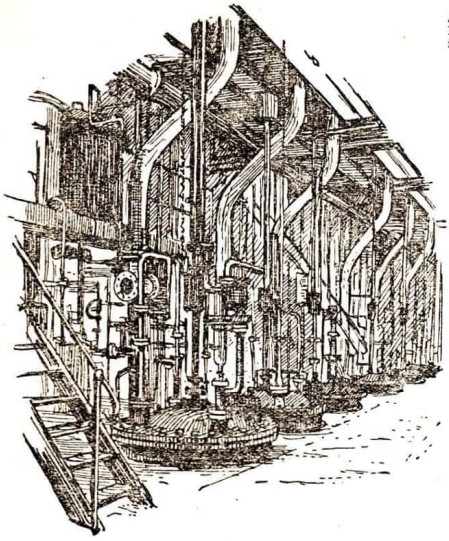


Abb. 195
Polymerisationskessel in einem Bunawerk

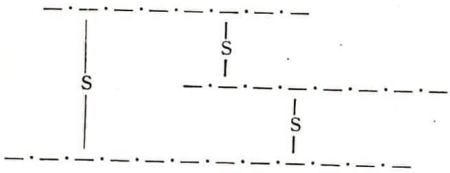
8. *Die Kautschuksynthese.* Die Schwierigkeit der Kautschuksynthese ist in der richtigen Führung der Polymerisation begründet, durch welche die Vielheit der Butadienmoleküle zu einem großen Fadenmolekül zusammengefügt werden muß. Von der Einhaltung bestimmter Temperaturen und Druckverhältnisse und der Anwendung geeigneter Katalysatoren hängt die Steuerung des Polymerisationsvorganges entscheidend ab (Abbildung 195).

Unter Aufgabe ihrer Doppelbindung werden die einzelnen Butadienmoleküle zu hochmolekularen Stoffen von öl-, kautschuk- oder harzartigem Charakter zusammengefügt. Aus zwei solchen Komponenten wird endlich das Buna-Molekül als Mischpolymerisat zusammengesetzt:

$$(CH_2=CH-CH=CH_2)_x \longrightarrow \ldots -CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-\ldots$$

Es entstehen riesige Fadenmoleküle, in denen das Butadienmolekül bis zu 2000 mal enthalten ist. Beim

Durchkneten und Walzen werden die 2000gliedrigen Ketten in kleinere Bruchstücke zersprengt und gleiten nun leichter aneinander vorbei; die Masse wird plastisch und verformbar.
Bei der Vulkanisation reißen die Doppelbindungsstellen des Polymerisates Schwefelatome (S) an sich, wodurch die Verknüpfung der einzelnen Ketten untereinander zu einem netzartigen Gebilde erfolgt.



Die Moleküle können nun nicht mehr aneinander vorbeigleiten; man kann die Masse nicht mehr verformen. Die netzartige Verfilzung erzeugt die große Elastizität des entstandenen Weichgummis.
Wir haben den Vorgang der Buna-Synthese in den einzelnen Stadien des Aufbaues ausführlich kennengelernt. Es ist nicht Ihre Aufgabe, sich diese Einzeletappen einzuprägen und aus dem Gedächtnis selbst zu entwickeln. Sie sollen vielmehr an diesem Beispiele die Schwierigkeiten erkennen, die der Synthese hochmolekularer organischer Verbindungen entgegenstehen. Andererseits sollen Sie die Mittel und Wege kennenlernen, mit denen die organischen Synthesen heute durchgeführt werden. Die Grundlage der Bunasynthese bildet das Additionsvermögen ungesättigter Verbindungen, wobei die Doppelbindungen in Einfachbindungen übergehen. Gleichzeitig sehen wir, daß bei der Synthese des künstlichen Kautschuks nicht etwa die getreue Wiedergabe des natürlichen Vorbildes angestrebt wurde, sondern daß darüber hinaus neue Stoffe entwickelt wurden, deren Eigenschaften besonderen Verwendungszwecken weitgehend angepaßt werden konnten (Abreibefestigkeit von Autoreifen, ölfester Gummi u. a.). So hat die synthetische Chemie in der Entwicklung des Buna, des Neopren und des Sowpren große Triumphe gefeiert.
Das in der Sowjetunion entwickelte Verfahren geht vom Äthylalkohol aus und erzeugt in einer einzigen Reaktion katalytisch das Butadien.

A. Lehrgang | B. Kurzfassung

[746] Die Oxydationsreihe der Methankohlenwasserstoffe. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe leiten sich vom Methan CH_4 ab.

a) Oxydieren wir den Methankohlenwasserstoff, so entsteht aus ihm der gesättigte Alkohol [698].

$$\underset{\text{Methan}}{CH_4} \xrightarrow[+\,O]{\text{Oxydation}} \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3 \cdot OH}$$

b) Durch weitere Oxydation geht aus dem Alkohol der Aldehyd hervor [725].

$$\underset{\substack{\text{Methyl-}\\\text{alkohol}}}{CH_3 \cdot OH} \xrightarrow[-\,H_2O]{\text{Oxydation}\,+\,O} \underset{\text{Formaldehyd}}{H \cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\H\end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

c) Gehen wir in der Oxydation noch eine Stufe weiter, so erhalten wir aus dem Aldehyd die gesättigte Fettsäure.

$$\underset{\substack{\text{Form-}\\\text{aldehyd}}}{H \cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\H\end{matrix}} \xrightarrow[+\,O]{\text{Oxydation}} \underset{\substack{\text{Ameisen-}\\\text{säure}}}{H \cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}}$$

Stellen wir noch einmal die chemisch wirksamen Gruppen dieser Verbindungen zusammen, so erhalten wir:

Chemisch wirksame Gruppe:

$-C-O-H$	$-C\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$	$-C\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\O-H\end{matrix}$
Alkohol	*Aldehyd*	*Fettsäure*
(Hydroxyl-gruppe)	(Aldehyd-gruppe)	(Karboxyl-gruppe)

Prägen Sie sich diese Entwicklungsstufen genau ein! Sie enthüllen Ihnen die gesamte Kettenchemie mit all ihren Abkömmlingen als ein logisch aufgebautes System.

[747] Zusammenfassende Übersicht. Fassen wir nunmehr die gesättigten Kohlenwasserstoffe tabellarisch zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

Durch fortgesetzte Oxydation erhalten wir aus dem Methankohlenwasserstoff den gesättigten Alkohol, aus dem Alkohol den Aldehyd und aus diesem die Fettsäure. Die Alkohole und die Aldehyde sind also Zwischenprodukte in der Oxydationsreihe des gesättigten Kohlenwasserstoffs zur Fettsäure.

Anzahl der Kohlenstoffatome	gesättigter Kohlenwasserstoff	+O → Alkohol	−2H → Aldehyd	+O → Fettsäure
1 C	CH_4 Methan	$CH_3 \cdot OH$ Methylalkohol (Holzgeist) = Methanol	$H \cdot CHO$ Formaldehyd (Formol) = Methanal	$H \cdot COOH$ Ameisensäure (Ameise, Biene, Brennessel)
2 C	C_2H_6 Äthan	$C_2H_5 \cdot OH$ Äthylalkohol (Weingeist; Wein, Bier, Branntwein) = Äthanol	$CH_3 \cdot CHO$ Azetaldehyd = Äthanal	$CH_3 \cdot COOH$ Essigsäure (Essig 5 %)
3 C	C_3H_8 Propan	$C_3H_7 \cdot OH$ Propylalkohol = Propanol	$C_2H_5 \cdot CHO$ Propionaldehyd = Propanal	$C_2H_5 \cdot COOH$ Propionsäure (Schweiß, Magensaft)
4 C	C_4H_{10} Butan	$C_4H_9 \cdot OH$ Butylalkohol (im Fuselöl) = Butanol	$C_3H_7 \cdot CHO$ Butyraldehyd = Butanal	$C_3H_7 \cdot COOH$ Buttersäure (Butter, Käse, Sauerkraut, Gurke)
5 C	C_5H_{12} Pentan	$C_5H_{11} \cdot OH$ Amylalkohol (im Fuselöl) = Pentanol	$C_4H_9 \cdot CHO$ Valeraldehyd = Pentanal	$C_4H_9 \cdot COOH$ Valeriansäure (Baldriansäure)
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
16 C	$C_{16}H_{34}$ Hexadekan	$C_{16}H_{33} \cdot OH$ Cetylalkohol (Walrat, Bürzel der Gans)	$C_{15}H_{31} \cdot CHO$	$C_{15}H_{31} \cdot COOH$ Palmitinsäure (Palmöl)
17 C	$C_{17}H_{36}$	$C_{17}H_{35} \cdot OH$	$C_{16}H_{33} \cdot CHO$	$C_{16}H_{33} \cdot COOH$ Margarinsäure
18 C	$C_{18}H_{38}$	$C_{18}H_{37} \cdot OH$ Stearylalkohol	$C_{17}H_{35} \cdot CHO$	$C_{17}H_{35} \cdot COOH$ Stearinsäure (Stearin)
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
nC	$C_n\ H_{2n+2}$	$C_n\ H_{2n+1} \cdot OH$	$C_{n-1}\ H_{2n-1} \cdot CHO$	$C_{n-1} H_{2n-1}\ COOH$

Tabelle 21. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe und ihre Abkömmlinge

[748] Die Fettsäuren. Viele Fettsäuren kommen als Bestandteile pflanzlicher und tierischer Produkte in der Natur vor. Daher haben auch die meisten Fettsäuren Namen erhalten, die an ihre pflanzliche oder tierische Herkunft erinnern. Sie werden unter dem Namen „Fettsäuren" zusammengefaßt, weil ihre höheren Glieder aus den Fetten gewonnen werden können. Da sie am Aufbau der Fette und Wachse teilnehmen, sind viele von ihnen technisch von großer Bedeutung.

Die Namen der Fettsäuren erinnern vielfach an ihre tierische oder pflanzliche Herkunft. Die höheren Glieder nehmen am Aufbau der Fette und Wachse teil.

Name	Formel	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Dichte g/cm³	Aggregatzustand	Geruch	Löslichkeit in Wasser
Ameisensäure	$H \cdot COOH$	+ 8	101	1,22	flüssig	stechend sauer	in jedem Verhältnis
Essigsäure	$C H_3 \cdot COOH$	+ 17	118	1,05			
Propionsäure	$C_2 H_5 \cdot COOH$	— 20	141	0,99			
Buttersäure	$C_3 H_7 \cdot COOH$	— 6	164	0,96	ölig	schweißartig	begrenzt löslich
Valeriansäure	$C_4 H_9 \cdot COOH$	— 35	186	0,94			
Kapronsäure	$C_5 H_{11} \cdot COOH$	— 4	205	0,93			
Kaprylsäure	$C_7 H_{15} \cdot COOH$	+ 16	237	0,91			
Pelargonsäure	$C_8 H_{17} \cdot COOH$	+ 13	253	0,90			
Palmitinsäure	$C_{15} H_{31} \cdot COOH$	+ 63	215	0,85	fest, paraffinartig	geruchlos	unlöslich
Margarinsäure	$C_{16} H_{33} \cdot COOH$	+ 60	227	0,85			
Stearinsäure	$C_{17} H_{35} \cdot COOH$	+ 71	232	0,84			

Tabelle 22. Die homologe Reihe der Fettsäuren

Die niederen Glieder in der Reihe der Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die mittleren ölig und die höheren fest. Die niederen Glieder zeigen einen stechend sauren Geruch, die mittleren riechen schweißartig und die höheren sind geruchlos. Die Löslichkeit in Wasser ist bei den niederen Gliedern unbegrenzt, bei den mittleren nimmt sie rasch ab. Die höheren Glieder sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Äther und Alkohol.

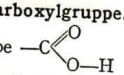
Alle Fettsäuren sind gegen Oxydation sehr beständig (Ausnahme: die Ameisensäure) und äußerst widerstandsfähig gegen Reduktionsmittel.

Die Siedepunkte steigen mit der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül regelmäßig an, die Dichte hingegen sinkt ab. Die Schmelzpunkte zeigen andere gesetzmäßige Beziehungen, indem jeweils der Schmelzpunkt der Säure mit gerader Kohlenstoffanzahl höher liegt als derjenige der benachbarten Säuren mit ungerader Kohlenstoffanzahl.

Die niederen Glieder in der Reihe der Fettsäuren sind flüssig, haben stechenden Geruch und sind in Wasser leicht löslich; die mittleren Glieder sind ölig, riechen schweißartig und sind begrenzt wasserlöslich.

Die höheren Glieder sind geruchlose, feste, in Wasser unlösliche Stoffe.

Die Siedepunkte steigen innerhalb der Reihe an, die Dichte sinkt ab.

[749] Die Karboxylgruppe. Alle Fettsäuren besitzen die Endgruppe  oder zusammengeschrieben —COOH, die als *Karboxylgruppe* bezeichnet wird. Sie ist als Charaktergruppe allen organischen Säuren gemeinsam. Bei den Fettsäuren ist die Karboxylgruppe an ein Alkyl [699] gebunden.

Alle Fettsäuren besitzen die Karboxylgruppe —COOH. Bei den organischen Säuren ist nur das Wasserstoffatom der Karboxylgruppe abspaltbar und durch Metall ersetzbar. Die Anzahl der Karboxylgruppen bedingt die Basizität der organischen Säuren.

Das allgemeine Merkmal der anorganischen Säuren besteht darin, daß sie in wässeriger Lösung Wasserstoffionen abspalten, welche die saure Reaktion der Lösung bewirken. Dieses Merkmal gilt auch für die organischen Säuren. Bei ihnen ist aber nur das Wasserstoffatom der Karboxylgruppe als Ion abspaltbar und kann durch Metall ersetzt werden. Die Zahl der Karboxylgruppen bestimmt also die Basizität der organischen Säuren. Alle Fettsäuren besitzen nur eine Karboxylgruppe und sind daher auch nur einbasisch [352].

Die Anfangsglieder der Fettsäurereihe sind in wässeriger Lösung in geringem Grade dissoziiert [487]; es sind schwache Säuren. Unter ihnen ist die Ameisensäure bei weitem die stärkste; in größerem Abstande folgt die Essigsäure; die anderen Fettsäuren sind äußerst schwach dissoziiert.

Die Anfangsglieder der Fettsäurenreihe sind in geringem Grade dissoziiert, so vor allem die Ameisensäure und Essigsäure. Die Dissoziation der übrigen Fettsäuren ist äußerst gering.

[750] Die Ameisensäure H · COOH. Die Ameisensäure findet sich in der Natur in den Giftdrüsen der Ameisen. Die Ameisen spritzen den sauren, scharf ätzenden Saft ihren Feinden zur Abwehr entgegen. Die Weibchen träufeln den ätzenden Saft in die Bißwunden, die sie anderen Tieren beibringen. Schon im 17. Jahrhundert wurde der ätzende Saft der Ameisen als Säure erkannt und beschrieben. Später fand man die Ameisensäure auch im Gifte der Wespen, der Hornissen und Bienen und in den Brennhaaren der Brennessel.

Die Ameisensäure H · COOH hat ihren Namen von ihrem Vorkommen in den Giftdrüsen der Ameisen erhalten; sie findet sich auch in den Giftdrüsen der Bienen, Wespen und Hornissen und in den Brennhaaren der Brennessel.

Wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch. Sie reagiert stark sauer. Die Ameisensäure hat alle Eigenschaften der anorganischen Säuren. Sie rötet blaues Lackmuspapier, leitet in wässeriger Lösung den elektrischen Strom und löst unter Wasserstoffabscheidung Magnesium auf. Die Ameisensäure ist eine einbasische Säure; nur ein Wasserstoffatom ist durch Metall ersetzbar. Die Säure bildet in wässeriger Lösung das Kation H^+ und das Anion $H \cdot COO'$, das den Säurerest darstellt.

Die farblose Flüssigkeit hat einen stechenden Geruch und reagiert stark sauer. Mit Metallen bildet sie die wasserlöslichen Formiate.

Die Salze der Ameisensäure heißen *Formiate*[1]). Sie sind meist in Wasser leicht löslich, wie z. B. das Kaliumformiat $H \cdot COOK$ und das Natriumformiat $H \cdot COONa$.

[751] Die Oxydierbarkeit der Ameisensäure. Die Ameisensäure ist noch nicht das Endglied der Oxydation des Methans, die in vier Stufen verläuft:

a) Oxydation von Methan zu Methylalkohol:

$$CH_4 \xrightarrow{+O} CH_3 \cdot OH,$$

b) Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd:

$$H \cdot CH_2 \cdot OH + O \longrightarrow H \cdot CHO + H_2O,$$

c) Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure:

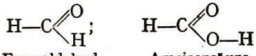
$$H \cdot CHO + O \longrightarrow H \cdot COOH,$$

d) Oxydation der Ameisensäure zu Kohlendioxyd:

$$H \cdot COOH + O \longrightarrow CO_2 + H_2O.$$

Die leichte Oxydierbarkeit ist eine der hervorstechendsten Eigenschaften der Ameisensäure. Ihre Lösungen besitzen daher ein starkes Reduktionsvermögen

Die Formel der Ameisensäure hat schon äußerlich eine große Ähnlichkeit mit der Formel des Formaldehyds:



Formaldehyd Ameisensäure

Daher besitzt die Ameisensäure ebenso wie der Aldehyd die Fähigkeit, aus ammoniakalischer Silberlösung das metallische Silber abzuscheiden; beide Verbindungen wirken also gleichermaßen reduzierend. Durch dieses Reduktionsvermögen unterscheidet sich die Ameisensäure von allen höheren Fettsäuren. Die Ameisensäure und ihre Salze werden in der Gerberei, in der Färberei und in der Nahrungsmittelindustrie verwendet.

Die Ameisensäure kann leicht zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert werden. Ihre Lösungen wirken auf andere Stoffe ebenso reduzierend wie die Aldehyde ein. Durch dieses Reduktionsvermögen unterscheidet sich die Ameisensäure von allen anderen Fettsäuren. Die Ameisensäure und die Formiate werden in der Gerberei und Färberei und in der Nahrungsmittelindustrie viel verwendet.

[752] Die Gewinnung der Essigsäure aus alkoholischen Flüssigkeiten. Sehr alt ist die Beobachtung, daß alkoholische Getränke beim Stehen an der Luft sauer werden. An ihrer Oberfläche bildet sich ein weißes Häutchen aus Essigbakterien, unter deren Mithilfe der Äthylalkohol durch Luftsauerstoff zu Essigsäure oxydiert wird.

Essig wird durch Oxydation alkoholischer Flüssigkeiten bei 25—35°C durch Luftsauerstoff unter Mithilfe von Essigbakterien gewonnen.

[1]) formica (lat.) = Ameise

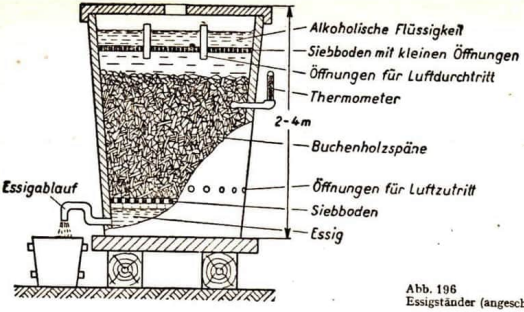


Abb. 196
Essigständer (angeschnitten)

Man gewinnt die Essigsäure durch Oxydation verdünnter alkoholischer Flüssigkeiten wie Wein, Bier usw. an der Luft unter Mitwirkung der Essigbakterien. Es entsteht eine 6 bis 10%ige Essigsäure, die als „Essig" verwendet wird. Die Oxydation verläuft nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{CH_3 \cdot CH_2OH} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot COOH} + H_2O.$$

Bei der Schnellessigbereitung bringt man zwischen die beiden Siebböden eines etwa vier Meter hohen Essigständers Buchenholzspäne, die mit einer Reinkultur von Essigbakterien geimpft sind (Abb. 196). Nun läßt man die alkoholische Flüssigkeit, Sprit oder verdorbenen Wein mehrmals durch die Buchenholzspäne tropfen, wobei die Luft von unten her durch seitliche Löcher eintreten kann. Die günstigste Temperatur für die Essigbereitung ist 25–35° C; bei dieser Temperatur gedeihen die Essigbakterien besonders gut und vermehren sich rasch. Es entsteht ein Essig mit höchstens 10% Essigsäuregehalt.

[753] Die technische Gewinnung der Essigsäure. Technisch gewinnt man die Essigsäure bei der Trockendestillation des Holzes [322]. Sie findet sich in den wässerigen Destillationsprodukten. Durch Zusatz von Kalkmilch (= aufgeschwemmter gelöschter Kalk) erhält man das Kalziumsalz der Essigsäure (Graukalk).

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix} \!\!> Ca.$$

Technisch gewinnt man die Essigsäure bei der Trockendestillation des Holzes aus den flüssigen Destillationsprodukten. Sie wird durch Kalkmilch als Kalziumsalz gebunden und durch Behandlung mit Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt.

Aus diesem wird nach der Abtrennung die Essigsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt.

$$CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \rangle Ca + SO_4 \langle \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \longrightarrow CaSO_4 + 2\,CH_3 \cdot COOH$$

Essigsaures Kalzium = Kalziumazetat — Schwefelsäure — Kalziumsulfat — Essigsäure

Synthetisch gewinnt man die Essigsäure aus Azetylen.

$$Ca\,[C_2 + 2\,H] \cdot OH \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Kalziumkarbid — Wasser — Azetylen — gelöschter Kalk

Synthetische Herstellung der Essigsäure erfolgt aus Azetylen über das Zwischenprodukt Azetaldehyd.

Mit Wasser bildet das Azetylen unter Mitwirkung von Katalysatoren den Azetaldehyd, indem das erste Kohlenstoffatom zwei Wasserstoffatome und das zweite ein Sauerstoffatom bindet.

$$H \cdot C \equiv C \cdot H + H_2O \xrightarrow{+\text{ Katalysator}} CH_3 \cdot CHO$$

Azetylen — Azetaldehyd

Der Azetaldehyd wird durch Luftsauerstoff zu Essigsäure oxydiert:

$$CH_3 \cdot CHO + O \xrightarrow{+\text{ Katalysator}} CH_3 \cdot COOH$$

Azetaldehyd — Essigsäure

Die konzentrierte Essigsäure wird heute in der Hauptsache durch Synthese gewonnen.

[754] Die Eigenschaften der Essigsäure. Die Essigsäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit von stark saurem Geruch und Geschmack. Die wasserfreie Essigsäure erstarrt schon bei 16° C zu einer eisartigen Masse. Man bezeichnet sie daher auch als *„Eisessig"*. Der Geruch des Eisessigs ist derartig stechend und ätzend, daß unvorsichtiges Riechen an ihm bereits zu schweren Schädigungen der Atemwege führen kann. Mit Wasser mischt sich die Essigsäure in jedem Verhältnis. „Essigessenz" enthält > 50 % reine Säure und muß zu Genußzwecken auf 3,5–15 % verdünnt werden.

Essigsäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit von stark saurem Geruch und Geschmack. Sie erstarrt in wasserfreiem Zustande bereits bei 16°C (Eisessig).

[755] Die Salze der Essigsäure. Die Essigsäure bildet mit Basen Salze, die fast ausnahmslos in Wasser löslich sind. Sie heißen *Azetate*[1]).
Wird Essigsäure mit Soda neutralisiert, so bildet sich das *Natriumazetat:*

Die Salze der Essigsäure sind die Azetate.

[1]) acétum (lat.) = Essig

$$2\,CH_3\cdot COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,CH_3\cdot COONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

Essigsäure — Natriumkarbonat — Natriumazetat — Wasser — Kohlendioxyd

Bei Neutralisation mit Kalkmilch entsteht *Kalziumazetat* [753].

Das *Aluminiumazetat* $(CH_3COO)_3Al$ wird als *„essigsaure Tonerde"* verwendet. Für Umschläge verdünnt man die 8%ige wässerige Lösung auf 1 : 10 mit Wasser. Aluminiumazetat dient technisch ebenso wie Eisen(3)-azetat als Beizmittel in der Färberei.

Aluminiumazetat $(CH_3\cdot COO)_3Al$ ist in seiner Anwendung als essigsaure Tonerde bekannt; es ist ein Beizmittel in der Färberei. Mit Blei bildet die Essigsäure das giftige Bleiazetat = Bleizucker, mit Kupfer das giftige Kupferazetat; basisches Kupferazetat ist als Grünspan bekannt.

Wirkt Essigsäure auf Bleiglätte ein, so bildet sich das lösliche *Bleiazetat:*

$$2\,CH_3\cdot COOH + PbO \longrightarrow H_2O + (CH_3COO)_2Pb.$$

Essigsäure — Bleiglätte — Wasser — Bleiazetat

Bleiazetat ist wie alle Bleisalze sehr giftig und führt wegen seines süßlichen Geschmackes den Namen „Bleizucker".

● Versuch 272: Herstellung von Grünspan. *Übergießen Sie ein Kupferblech in einer Kristallisierschale mit wenig konzentrierter Essigsäure! Nach einigen Tagen bildet sich ein dichter kristalliner Überzug von giftgrüner Farbe.*

Läßt man Essig unter Luftzutritt auf Kupfer einwirken, so bildet sich der *Grünspan*, basisches Kupferazetat $Cu(OH)(CH_3COO)$. Kupferazetat und Grünspan sind stark giftige Verbindungen. Mit dem Grünspan darf die grüne Patina nicht verwechselt werden, die sich durch Einwirkung von feuchter Luft auf Kupferdächern usw. bildet und die ihrer Zusammensetzung nach basisches Kupferkarbonat ist.

103. Kapitel: Die höheren Fettsäuren – Esterbildung

A. Lehrgang	B. Kurzfassung

[756] Propionsäure und Buttersäure. Die *Propionsäure*[1]) $C_2H_5\cdot COOH$ ist der Essigsäure ähnlich. Wir können sie durch Oxydation von Propylalkohol $C_3H_7\cdot OH$ gewinnen. Ihren Namen hat sie vom griechischen protos = der erste und pion = fett, weil sie die erste in der Reihe der Fettsäuren ist, die fettige bzw. ölige Eigenschaften besitzt.

Propionsäure $C_2H_5\cdot COOH$ entsteht durch Oxydation von Propylalkohol.

Die *Buttersäure* $C_3H_7\cdot COOH$ leitet sich vom Butyl-

Die Buttersäure $C_3H_7\cdot COOH$ ist eine ölige Flüssigkeit von unangenehm ranzigem Geruch. Sie entsteht in reifendem Käse und beim Ranzigwerden der But-

[1]) pro (griech.) = vor, pion (griech.) = Fett. — Sie steht vor den fettartigen Säuren (siehe Tabelle 22).

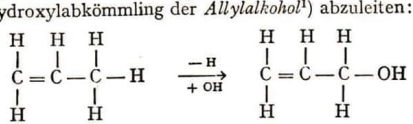
alkohol ab. Die Buttersäure ist eine ölige Flüssigkeit von unangenehm ranzigem Geruch. In der Naturbutter ist sie zu 2—3% als Ester enthalten und findet sich in freiem Zustande in reifendem Käse und im Schweiß. Beim Ranzigwerden der Butter scheidet sie sich ab und gibt ihr den unangenehmen Geruch. Durch Spaltpilzgärung entsteht sie auch aus Zucker und Stärke.
Die *Valeriansäure* $C_4H_9 \cdot COOH$ kommt in der Wurzel des Baldrians vor, dessen lateinischer Name „Valeriana" ist.

ter; sie findet sich im Schweiß.

[757] Palmitinsäure und Stearinsäure. *Palmitinsäure* $C_{15}H_{31} \cdot COOH$ und *Stearinsäure* $C_{17}H_{35} \cdot COOH$ sind bei gewöhnlicher Temperatur weiße, kristalline, brüchige Substanzen, die aus Ölen und Fetten gewonnen werden. In Wasser sind sie unlöslich. Der Schmelzpunkt der Palmitinsäure beträgt 63° C, derjenige der Stearinsäure 71° C.
Gemische beider Säuren, aus denen die Stearinkerzen bestehen, schmelzen schon bei 55° C. Die Kerzen, welche nur aus diesen beiden Säuren hergestellt werden, brechen leicht; ein Zusatz von Paraffin verhindert das Brechen. Diese „Kompositionskerzen" enthalten etwa $^2/_3$ Paraffin und $^1/_3$ Stearin. Die Paraffine sind höhere gesättigte Kohlenwasserstoffe, die aus Erdöl [391], Braunkohle [375] oder synthetisch nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren [381] gewonnen werden.

Palmitinsäure und Stearinsäure sind feste, kristalline Substanzen, die unlöslich in Wasser und geruchlos sind. (Kerzenfabrikation).

[758] Einwertige ungesättigte Alkohole. Als Hydroxylabkömmlinge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe [734; Tabelle 20] und der Azetylenreihe [736] treten die ungesättigten Alkohole auf. Vom Äthen $H_2C{=}CH_2$ leitet sich der *Vinylalkohol* $H_2C{=}CH{-}OH$ ab, der bisher noch nicht isoliert werden konnte. Vom Propylen $CH_2{=}CH{-}CH_3$ ist als Hydroxylabkömmling der *Allylalkohol*[1]) abzuleiten:



$CH_2{:}CH \cdot CH_3$ — Propylen = Propen

$CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot OH$ — Allylalkohol

Der Allylalkohol ist eine Flüssigkeit von stechendem

Die einwertigen ungesättigten Alkohole entstehen als Hydroxylabkömmlinge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Durch Oxydation gehen sie in ungesättigte Aldehyde und schließlich in einwertige ungesättigte Fettsäuren über.

[1]) allium (lat.) = Knoblauch

Geruch, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist. Der Allylalkohol liefert bei seiner Oxydation durch Abgabe von 2 Wasserstoffatomen den zugehörigen Aldehyd *Akroleïn* und durch Sauerstoffaufnahme die *Akrylsäure*.

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{CH_2:CH\cdot CH_2\cdot OH} \xrightarrow[-2H]{\text{Oxydation}} \underset{\text{Akrolein}^1)}{CH_2:CH\cdot CHO} \xrightarrow[+O]{\text{Oxydation}} \underset{\text{Akrylsäure}}{CH_2:CH\cdot COOH}$$

[759] Einwertige ungesättigte Säuren. Die ungesättigten Säuren sind stärkere Säuren als die entsprechenden Glieder der gesättigten Reihe. Sie zeigen das gleiche Additionsvermögen wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Äthylen- und Azetylenreihe ([734] und [736]). Wegen ihrer Doppelbindung [733] sind sie gegen Oxydationsmittel nicht so beständig wie die gesättigten Fettsäuren. Bei der Oxydation der ungesättigten Säuren entstehen durch Spaltung des Moleküls zwei gesättigte Fettsäuren. Auf diese Weise ist es möglich, die Stelle der Doppelbindung in der Kohlenstoffkette experimentell festzustellen. Die *Akrylsäure* $CH_2:CH\cdot COOH$ ist eine stechend riechende Flüssigkeit; sie ist der Essigsäure ähnlich.

Die ungesättigten Säuren sind stärkere Säuren als die entsprechenden der gesättigten Reihe. Infolge ihrer Doppelbindung haben sie gutes Additionsvermögen.

Bei einer Oxydation werden die Kohlenstoffketten der ungesättigten Säuren durch Spaltung in 2 Bruchstücke zerlegt, die gesättigte Fettsäuren sind.

Eine der wichtigsten ungesättigten Säuren ist die *Ölsäure* mit der Formel $C_{17}H_{33}\cdot COOH$. Auch sie hat eine Doppelbindung innerhalb der Kohlenstoffkette. Sie wird aus fetten Ölen und weichen Fetten gewonnen, in denen der Glyzerinester der Ölsäure vorkommt. Die Ölsäure schmilzt bei 13° C zu einer farblosen, geruchlosen, ölartigen Flüssigkeit und wird an der Luft leicht oxydiert. In der Kälte erstarrt sie zu weißen Kristallnadeln. Durch Hydrierung (Anlagerung von Wasserstoff) geht die Ölsäure $C_{17}H_{33}\cdot COOH$ in die Stearinsäure $C_{17}H_{35}\cdot COOH$ über.

Die wichtigste ungesättigte Säure ist die Ölsäure $C_{17}H_{33}\cdot COOH$, die in den Fetten und Ölen in Form ihres Glyzerinesters vorkommt. Sie schmilzt bei 13°C zu einer farb- und geruchlosen Flüssigkeit und wird an der Luft leicht oxydiert. Durch Hydrierung geht sie in Stearinsäure über.

Eine noch stärker ungesättigte Säure ist die *Linolsäure*[2]), welche zwei Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette aufweist und die Formel $C_{17}H_{31}\cdot COOH$ hat. Als Linolsäureglyzerinester kommt sie im Leinöl vor. Das Trocknen des Leinöls ist auf einen hohen Gehalt an dieser doppelt ungesättigten Verbindung zurückzuführen, die unter Sauerstoffabsorption und Polymerisation in Linoxyn übergeht. Dieser zähe Stoff wird mit Harzen und Korkpulver vermischt und die Mischung auf Zeugbahnen gepreßt. Das Fertigprodukt kommt als *Linoleum* in den Handel.

Die Linolsäure $C_{17}H_{31}\cdot COOH$ weist zwei Doppelbindungen im Molekül auf.

[1]) acer (lat.) = scharf, oleum (lat.) = Öl. [2]) linum (lat.) = Lein

[760] Die Esterbildung (Wiederholung). Die Alkohole verhalten sich Metallen gegenüber wie Säuren und bilden mit ihnen unter Austritt des Hydroxylwasserstoffs die Alkoholate [715].
Das Verhalten der Alkohole gegenüber den Säuren kann mit dem Verhalten der anorganischen Basen verglichen werden; es bilden sich durch doppelte Umsetzung Wasser und Ester [717].

Die Alkohole verhalten sich Metallen gegenüber wie Säuren und bilden mit ihnen die Alkoholate. Säuren gegenüber verhalten sich die Alkohole ähnlich wie Basen und bilden mit ihnen Ester aus.
Die Reaktionen der Alkohole sind aber keine Ionenreaktionen, sondern Molekularreaktionen.

$$\text{Alkohol} + \text{Säure} = \text{Ester} + \text{Wasser}$$

Bei dieser Umsetzung handelt es sich, wie schon erklärt, nicht um Ionenreaktionen, sondern um Molekularreaktionen. Die Alkohole sind in wässeriger Lösung nicht dissoziiert; ihre Lösungen leiten den elektrischen Strom nicht und reagieren weder basisch noch sauer.

[761] Die Ester der Salzsäure. Die Salzsäure-Ester kann man auch als *Alkylhalogenide* auffassen. Bei Einwirkung von Salzsäuregas auf wasserfreien Methylalkohol entstehen Methylchlorid und Wasser:

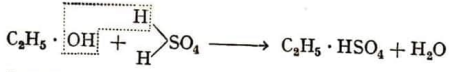
Mit Salzsäure bilden die Alkohole die Alkylchloride. Diese Esterbildung ist ein umkehrbarer Vorgang, der nur bis zur Ausbildung eines Gleichgewichtszustands zwischen den 4 Komponenten des Systems führt.
Die Entstehung der Alkylchloride wird durch die Anwesenheit wasserentziehender Mittel begünstigt. Sie nehmen das sich bildende Wasser auf und verschieben das Reaktionsgleichgewicht hierdurch nach der rechten Seite der Gleichung.

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3 \cdot OH} + \underset{\text{Salzsäure}}{H \cdot Cl} \rightleftarrows \underset{\text{Methylchlorid}}{CH_3 \cdot Cl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}.$$

Die Esterbildung [717] ist ein umkehrbarer Vorgang [255], bei dem sich nur ein bestimmter Prozentsatz der Ausgangsprodukte in die Endprodukte umwandelt. Die Reaktion erfolgt auch nicht schlagartig wie viele anorganische Ionenreaktionen. Es bildet sich erst ganz allmählich der Gleichgewichtszustand zwischen den vier Komponenten des Systems (Methylalkohol, Salzsäure, Methylchlorid und Wasser) heraus, der sich dann zahlenmäßig nicht mehr verändert.
Soll die Reaktion trotzdem weiterverlaufen, so muß innerhalb des Systems der vier beteiligten Stoffe eine Konzentrationsänderung herbeigeführt werden. Wenn wir Methylchlorid gewinnen wollen, müssen wir dafür sorgen, daß die zweite Komponente der rechten Seite, das Wasser, aus dem Reaktionsbereich verschwindet. Dies kann durch die Gegenwart wasserentziehender Stoffe (konzentrierte Schwefelsäure oder Zinkchlorid) erreicht werden. Zur Gewinnung des Methylchlorids wird in der Praxis Zinkchlorid in Methylalkohol gelöst und in die erwärmte Lösung Chlorwasserstoff eingeleitet.

[762] Die Ester der Schwefelsäure. Durch Erhitzen von Alkoholen mit Schwefelsäure entstehen die Alkylschwefelsäuren, von denen die meisten wenig beständig sind. Am bekanntesten ist die Äthylschwefelsäure $C_2H_5 \cdot HSO_4$, deren Bildungsgleichung folgendermaßen zu schreiben ist:

Durch Erhitzen von Alkoholen mit Schwefelsäure entstehen die Alkylschwefelsäuren, die Ester der Schwefelsäure.



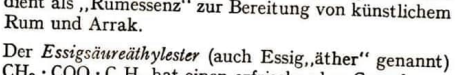
Äthylalkohol — Schwefelsäure — Äthylschwefelsäure — Wasser

[763] Die Ester organischer Säuren. Die Ester der organischen Säuren sind farblose Flüssigkeiten, die neutral reagieren und leichter als Wasser sind. Häufig besitzen sie einen angenehmen, fruchtartigen Geruch und werden deshalb als Fruchtessenzen fabrikmäßig hergestellt. Die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure begünstigt auch die Bildung dieser Ester.

Die Ester der organischen Säuren bezeichnet man auch als Fruchtester, da sie meist einen angenehmen, fruchtartigen Geruch besitzen und als künstliche Fruchtessenzen Verwendung finden.
$H \cdot COO \cdot C_2H_5$ = Ameisensäureäthylester verwendet man als Rumessenz.
$CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5$ = Essigsäureäthylester ist ein Nebenprodukt der Essiggärung.

Der *Ameisensäureäthylester* $H \cdot COO \cdot C_2H_5$ entsteht, wenn wir festes Natriumformiat mit etwas Äthylalkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure im Wasserbad erwärmen. Bald macht sich der Ester durch seinen Geruch bemerkbar. Er wird fabrikmäßig hergestellt und dient als „Rumessenz" zur Bereitung von künstlichem Rum und Arrak.

Der *Essigsäureäthylester* (auch Essig„äther" genannt) $CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5$ hat einen erfrischenden Geruch.



Essigsäure — Äthylalkohol — Wasser — Essigsäureäthylester = Äthylazetat

Der Essigsäureäthylester entsteht in geringer Menge bei der Essiggärung und verleiht dem Essig seinen würzigen Geruch und Geschmack.

Die Früchte verdanken ihren Duft vielfach den Estern organischer Säuren. So riecht der Essigsäureamylester $CH_3 \cdot COO \cdot C_5H_{11}$ nach Birnen und Bananen (Birnen„äther"). Der Buttersäureäthylester $C_3H_7 \cdot COO \cdot C_2H_5$ ist in der Ananas enthalten. Der Valeriansäureamylester $C_4H_9 \cdot COO \cdot C_5H_{11}$ riecht nach Äpfeln, und der Buttersäureglyzerinester $(C_3H_7 \cdot COO)_3 \cdot C_3H_5$ ist ein Bestandteil der frischen Butter [768].

A. Lehrgang

[764] **Einteilung der Fette.** Die Fette sind wichtige Reservestoffe im tierischen und pflanzlichen Körper. Bei den Tieren werden sie besonders im Unterhautbindegewebe gespeichert, bei den Pflanzen finden sie sich vor allem in den Samen und Früchten. Da die Fette ein sehr geringes Wärmeleitvermögen haben, dienen sie im Tierkörper auch als Wärmeschutz (Wal, Seehund usw.). Als Nahrungsmittel bilden die Fette eine wichtige Energiequelle im Stoffwechsel der Tiere.
Jede Tier- und jede Pflanzenart besitzt „arteigene", das heißt für die betreffende Art charakteristische Fettsorten, ja sogar in jedem Organ eines Lebewesens wird ein ganz spezifisches Fett ausgebildet. Nach ihrer physikalischen Beschaffenheit teilt man die Fette ein in

a) feste Fette = Talg,
b) halbfeste Fette = Schmalz,
c) flüssige Fette = Öl.

Die tierischen Fette sind meist bei gewöhnlicher Temperatur fest (Rindertalg, Hammeltalg) oder halbfest (Schweineschmalz, Butterfett, Gänsefett). Flüssig sind nur das Knochenöl, das Klauenöl, das Walfett und der Fischtran. Die flüssigeren Fettsorten sind in ihrer Verbreitung auf die Tierformen beschränkt, die keine allzu hohe Eigenwärme des Körpers aufweisen.
Die Pflanzenfette sind meist Öle, so das Mohnöl, das Leinöl, das Rüböl, das Nußöl, das Olivenöl und das Erdnußöl. Fest sind nur das Palmöl, das Kokosfett und die Kakaobutter.

[765] **Physikalische Eigenschaften der Fette.** In Wasser sind die Fette und Öle unlöslich; sie lösen sich in Äther, Chloroform, Benzin, Benzol und Schwefelkohlenstoff auf; beschränkt löslich sind sie in Alkohol. Mit Wasser, in dem klebrige Stoffe enthalten sind, bilden sie Emulsionen[1]); es entsteht eine trübe Flüssigkeit, in der sich das Fett in feinster Verteilung eine Zeitlang in der Schwebe hält. Eine natürlich vorkommende Emulsion mit etwa 3,5% Fettgehalt ist die Milch.
In der *Milch* finden sich außer dem Fett (3,5%) noch etwa 3,5% Eiweißstoffe, 4,5% Milchzucker und etwa

[1]) emulgēre (lat.) = ausmelken

B. Kurzfassung

Die Fette stellen wichtige Reservestoffe im Tier- und Pflanzenkörper dar. Fettansammlungen dienen den Tieren als Wärmeschutz. Im Stoffwechsel der Tiere sind die Fette außerdem wichtige Energiequellen (Nahrungsmittel). Jede Tier- und jede Pflanzenart besitzt ihre arteigenen Fette, und die einzelnen Organe bilden wieder ganz spezifische Fette aus.
Man teilt die Fette ein in feste Fette (= Talg), halbfeste Fette (= Schmalz) und flüssige Fette (= Öl). Im Tierreich finden sich vorwiegend die festen und halbfesten Fette, im Pflanzenreich vorwiegend die Öle.

Die Fette sind in Wasser unlöslich; sie werden von Äther, Chloroform, Benzin, Benzol und Schwefelkohlenstoff gelöst. In Alkohol sind sie beschränkt löslich.
Die Milch ist eine natürliche Emulsion mit einem Fettgehalt von etwa 3,5%. Durch Schlagen des Rahmes ballen sich die Fetttröpfchen zu der Butter zusammen.

1% Salze. Wenn die Milch längere Zeit ruhig steht, sammeln sich die spezifisch leichten Fetttröpfchen auf der Oberfläche als Rahm an. Anhaltendes Schlagen des Rahmes bewirkt, daß die Fetttröpfchen sich zu einer weichen Masse, der „Butter", zusammenballen.

Die Margarine ist ein zusammengeschmolzenes Gemisch tierischer und pflanzlicher Fette, die mit Magermilch emulgiert werden.

Die *Margarine* (= „Kunstbutter") wird aus tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen hergestellt. Man schmilzt die Fettgemische zusammen und durchknetet sie mit Magermilch, die emulgierend wirkt und auch die Geschmacksstoffe liefert (kirnen). So entsteht aus den flüssigen Ölen und den bröckligen Fetten (Talg) ein streichfähiges Produkt.

[766] Die Gewinnung der Fette. Die tierischen Fette gewinnt man gewöhnlich durch Ausschmelzen der betreffenden Gewebe.

Tierische Fette gewinnt man durch Ausschmelzen, pflanzliche Fette und Öle durch Auspressen bzw. Ausziehen der zerkleinerten Samen oder Früchte mit Fettlösungsmitteln.

● Versuch 273: Nachweis des Ölgehaltes von Pflanzensamen. *Zerdrücken Sie Mohnkörner oder Sonnenblumenkerne auf einer Papierunterlage! Ein kräftiger Fettfleck bleibt im Papier zurück.*

Die Pflanzenfette werden durch Auspressen der zerkleinerten Samen oder Früchte in hydraulischen Pressen gewonnen. Selbst geringste Fettmengen können aus den zerkleinerten Geweben durch Ausziehen mit Benzin, Benzol oder anderen Fettlösungsmitteln gewonnen werden. Durch Verdunstung des Lösungsmittels erhält man das Fett als Rückstand. Die ausgepreßten Pflanzengewebe, die Ölkuchen, werden als Viehfutter verwendet.

● Versuch 274: Fettextraktion. *Zerkleinern Sie Tierknochen, die bereits einmal ausgekocht wurden, und lassen Sie dieselben lufttrocken werden! Ziehen Sie die lufttrockenen Knochenstückchen in einem Reagenzglas mit wenig Benzin als Fettlösungsmittel aus! Schütten Sie anschließend das Benzin in ein Uhrschälchen und lassen Sie das Lösungsmittel verdunsten! (Vorsicht! Feuergefährlich! Am besten vor dem Fenster!)* Im Uhrschälchen bleibt das aus den Knochen herausgelöste Fett zurück, dessen Gewicht bis zu 10% des Knochengewichtes betragen kann.

[767] Trocknende und nichttrocknende Öle. Bei Gegenwart von Luftsauerstoff zeigen die Öle ein verschiedenes Verhalten.

Wir unterscheiden trocknende und nichttrocknende Öle, je nachdem, ob die Öle durch Aufnahme von Luftsauerstoff verharzen oder nicht.

● Versuch 275: Verhalten der Öle an der Luft. *Verreiben Sie a) etwas Leinöl, b) etwas Olivenöl auf einer Glasplatte! Lassen Sie die Platten einige Tage an der Luft stehen!*

Das Olivenöl bleibt dann auf der Platte als ein öliger, flüssiger Überzug, das Leinöl ist erstarrt und bildet ein festes Häutchen.

Zu den trocknenden Ölen gehört das Leinöl, zu den nichttrocknenden Ölen das Olivenöl.

Leinöl trocknet an der Luft. Es nimmt allmählich aus der Luft Sauerstoff auf und verharzt; es geht unter Polymerisation in zähe Massen über. Diese Oxydation des Leinöls an der Luft erfolgt sehr langsam. Katalysatoren beschleunigen den Erhärtungsprozeß. Kocht man das Öl einige Stunden mit 5–8% Bleiglätte, so wird die Verharzung bereits eingeleitet, und man erhält den rascher trocknenden *Leinölfirnis*.

Die Trocknung ist chemisch eine Polymerisation zu zähen Massen. Bleiglätte als Katalysator beschleunigt die Verharzung (Leinölfirnis).

Olivenöl dagegen gehört zu den nichttrocknenden Ölen.

[768] Ölfarben, Firnisse, Lacke und Kitte. Die *Ölfarben* sind Mischungen von Leinöl, Leinölfirnis und mineralischen Farben. Sie müssen beim Malen in dünnen Schichten aufgetragen werden, da das Leinöl nur sehr langsam verharzt. Es würde sonst unverharztes, weiches Leinöl unter der verharzten Außenhaut zurückbleiben, wodurch der Anstrich runzelig wird und abblättert.

Die Ölfarben sind Mischungen von Leinöl, Leinölfirnis und mineralischen Farbstoffen. Aus ähnlichen Bestandteilen bestehen die Ölkitte. Schlämmkreide und Leinölfirnis setzen den Glaserkitt zusammen, und auch das Linoleum besteht aus verharztem Leinöl, dem Holzmehl als Füllstoff und Farbenzusätze beigegeben sind. Durch Lösen von Pflanzenharzen in Leinölfirnis, Terpentinöl oder Spiritus erhält man die Lacke.

Die wasserdichten *Ölkitte* enthalten als Bindemittel Leinöl (trocknendes Öl), dem Bleiglätte, Mennige, Bleiweiß oder andere Stoffe zugesetzt sind. Sie bilden weiche Massen, die an der Luft allmählich durch die Oxydation des Leinöls erhärten, und zwar durch chemische Vorgänge innerhalb des Kittes, die vielfach noch nicht geklärt sind. Die Ölkitte dienen zum Befestigen und Dichten von Gegenständen, die den Einflüssen des Wassers und der Luft ausgesetzt sind.

Glaserkitt besteht aus einem Gemisch von Schlämmkreide und Leinölfirnis, dem manchmal etwas Bleiweiß zugesetzt ist. Durch Aufbewahrung in Wasser verhindert man das Hartwerden des Glaserkittes. Soll der Kitt gut haften, so muß das Holz vorher mit Leinöl oder Ölfarbe gestrichen werden, weil es sonst den Firnis aus dem Kitt absaugt.

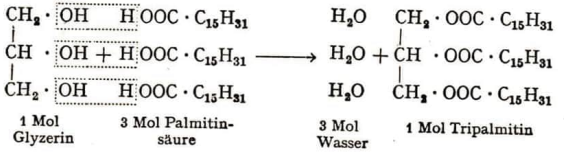
Linoleum ist verharztes Leinöl, das als Bindemittel die Füllstoffe (Holzmehl oder Korkpulver) und mineralischen Farbenzusätze zusammenhält.

Die *Lacke* sind Lösungen von Pflanzenharzen (Bernstein, Kopal, Schellack) in Leinölfirnis, Terpentinöl oder Spiritus. Die Spirituslacke trocknen am schnellsten, haften aber nicht so gut wie die anderen. Heute werden die Lacke aus Pflanzenharzen vielfach durch Nitrozelluloselacke und Zellonlacke zurückgedrängt.

[769] Die Zusammensetzung der Fette. Die chemische Untersuchung der tierischen und pflanzlichen Fette hat ergeben, daß die Fette keine einheitlichen Stoffe sind, sondern Gemische verschiedener Glyzerinester höherer Fettsäuren darstellen. Erhitzt man die Fette in Autoklaven (geschlossenen Druckkesseln) mit Wasser und Katalysatoren (z. B. Zinkoxyd) auf 170° C, so spalten sie sich in eine wässerige Schicht, welche Glyzerin enthält, und in eine spezifisch leichtere Schicht, die ein Gemisch von Fettsäuren darstellt.

So bildet die Palmitinsäure $C_{15}H_{31} \cdot COOH$ mit Glyzerin $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ einen Ester, den man als Tri-palmitinsäure-glyzerin-ester oder kurz als *Tripalmitin* bezeichnet:

Die Fette sind Gemische von Glyzerinestern höherer Fettsäuren. Erhitzt man die Fette mit Wasser und Katalysatoren bei 170° C, so zerfallen sie in Glyzerin und ein Gemisch höherer Fettsäuren. Am Aufbau der Fette sind besonders das Tripalmitin, Tristearin und Triolein beteiligt. Die Fette sind um so fester, je mehr Tristearin in ihnen enthalten ist; sie sind um so flüssiger, je mehr Triolein in ihnen vorkommt.



In der gleichen Weise können Sie die Glyzerinester der übrigen höheren Fettsäuren bilden.

Fettsäure	Schmelzpunkt in °C	Glyzerinester	Schmelzpunkt in °C
a) *gesättigte Fettsäuren*			
Palmitinsäure $C_{15}H_{31} \cdot COOH$	63	Tripalmitin $(C_{15}H_{31} \cdot COO)_3 \cdot C_3H_5$	65,5
Stearinsäure $C_{17}H_{35} \cdot COOH$	71	Tristearin $(C_{17}H_{35} \cdot COO)_3 \cdot C_3H_5$	72
b) *ungesättigte Fettsäuren mit einer Doppelbildung*			
Ölsäure $C_{17}H_{33} \cdot COOH$	14	Triolein $(C_{17}H_{33} \cdot COO)_3 \cdot C_3H_5$	— 5
c) *ungesättigte Fettsäuren mit zwei Doppelbindungen*			
Leinölsäure (= Linolsäure) $C_{17}H_{31} \cdot COOH$	— 9	Linolsäureglyzerinester $(C_{17}H_{31} \cdot COO)_3 \cdot C_3H_5$	(flüssig)

Tabelle 23. Die wichtigsten fettbildenden Ester

In den Fetten kommen auch Glyzerinester niederer Fettsäuren vor. So finden wir z. B. in der Butter den Buttersäureglyzerinester [763]. – Der Linolsäureglyzerinester ist allen trocknenden, verharzenden Ölen gemeinsam (Leinöl, Hanföl, Mohnöl [767]).
Die in Tabelle 23 aufgeführten Schmelzpunkte der fettsauren Glyzerinester zeigen Ihnen, daß ein Fett um so fester ist, je mehr Tristearin es enthält. Die Öle enthalten vorwiegend Triolein. Die Festigkeitseigenschaften der Fette sind also durch das Mengenverhältnis der Glyzerinester bedingt, aus denen sie zusammengesetzt sind.

[770] Die Fettspaltung. Bei höherer Temperatur zersetzen sich die Fette in freies Glyzerin und freie Fettsäuren. Den gleichen Spaltungsvorgang zeigen die Fette in sommerlicher Wärme ohne Erhitzen; die Fette werden ranzig. Die hierbei entstehende freie Buttersäure bewirkt den unangenehmen Geruch und Geschmack der ranzigen Butter und Fette. Diese übelriechenden Zersetzungsprodukte können z. T. durch Erhitzen verdampft und zum anderen Teile durch zugesetztes Natriumbikarbonat chemisch gebunden werden.
Technisch wird die Fettspaltung durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf durchgeführt. Hierbei nimmt der Säurerest aus dem Wassermolekül ein Wasserstoffatom auf, und der Alkoholrest vereinigt sich mit der Hydroxylgruppe des Wassers:

Die Fettspaltung in freies Glyzerin und freie Fettsäure wird durch Erhitzen auf höhere Temperatur oder durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf durchgeführt.

$$\underset{\text{Tripalmitin}}{(C_{15}H_{31}\cdot COO)_3\cdot C_2H_5} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H\cdot OH} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Palmitinsäure}}{3\,C_{15}H_{31}\cdot COOH} + \underset{\text{Glyzerin}}{CH_2OH\cdot CHOH\cdot CH_2OH}.$$

Wegen der beim Erhitzen stattfindenden Fettspaltung können pflanzliche und tierische Fette als Schmiermittel für Maschinenlager oder Zylinder nicht verwendet werden. Durch die entstehende Reibungswärme würden sie dort unter Bildung freier Fettsäuren, welche die Metallteile angreifen, zersetzt werden. Maschinenteile, die während des Fabrikationsganges warm werden, müssen daher mit mineralischen Ölen geschmiert werden.

Maschinenlager müssen mit mineralischen Ölen geschmiert werden, da pflanzliche und tierische Öle und Fette in der Hitze durch Fettspaltung freie Fettsäuren bilden, welche die Metallteile angreifen.

[771] Die Fetthärtung. Die Fettsäuren mit Doppelbindungen im Molekül (Ölsäure und Linolsäure) lagern bei Gegenwart von fein verteiltem Nickel als Kataly-

Die Fettsäuren mit Doppelbindung werden durch katalytische Hydrierung

sator Wasserstoff an ihre doppelt gebundenen Kohlenstoffatome an, wobei die Doppelbindungen in Einfachbindungen übergehen. Man nennt dieses Verfahren der Anlagerung von Wasserstoff unter Mitwirkung von Katalysatoren eine *katalytische Hydrierung*. Durch die katalytische Hydrierung werden die Ölsäure und die Linolsäure in Stearinsäure übergeführt:

in gesättigte Fettsäuren verwandelt. Durch Fetthärtung werden Waltran und Pflanzenöle in feste Fette übergeführt und diese zur Margarineherstellung und in der Seifen- und Kerzenherstellung verwendet.

$$\underset{\text{Ölsäure}}{C_{17}H_{33} \cdot COOH} + H_2 \xrightarrow{\text{Katalysator}} \underset{\text{Stearinsäure}}{C_{17}H_{35} \cdot COOH}.$$

Die Fetthärtung oder Fetthydrierung dient zur Gewinnung fester Fette, die als Nahrungsmittel und für die Seifen- und Kerzenherstellung wertvoller als die Öle sind. Die Fetthärtung kommt vor allem der Margarineherstellung zugute [765], denn die Margarine besteht aus hydriertem Waltran und aus gehärteten Pflanzenölen und -fetten.

[772] Die Fettsäuresynthese. Neuerdings ist es auch gelungen, die bei der Kohlehydrierung nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren [381] anfallenden Paraffine [382] in ein Gemisch von Fettsäuren zu verwandeln. Die Paraffine, welche die allgemeine Formel

Die bei der Kohlehydrierung nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren anfallenden Paraffine werden durch katalytische Oxydation in Fettsäuren verwandelt, die zur Seifenfabrikation Verwendung finden.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \ldots CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

haben, werden durch Oxydation in Fettsäuren umgesetzt:

$$\underset{\text{Paraffin}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \ldots CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3} + 3\,O \longrightarrow \underset{\text{Fettsäure}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \ldots CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}.$$

Die Oxydation wird in großen Oxydationsöfen bei 120° C durchgeführt, indem Luft durch die mit Katalysatoren versetzten Paraffine hindurchgeblasen wird. Diese künstlich aus Kohle gewonnenen Fettsäuren dienen zur Seifenfabrikation. Sie entlasten die Fettwirtschaft, indem die natürlichen Fette und Öle für die menschliche Ernährung frei werden und nicht in die Seifenfabriken wandern (Margarineherstellung!).

A. Lehrgang

B. Kurzfassung

[773] Gewinnung der Seifen. Billige tierische und pflanzliche Öle und Fette werden mit Lauge versetzt und gekocht (Seifensieden). Unter starkem Schäumen lösen sich die Fette zu einem klaren, fadenziehenden Seifenleim auf. Durch Eindampfen des Seifenleimes erhält man die wasserreichen Leimseifen, die außer überschüssiger Lauge auch noch das entstandene Glyzerin einschließen. Die mit Kalilauge bereiteten Seifen bleiben weich und sind stets Leimseifen; sie sind unter dem Namen *„Schmierseife"* bekannt.

Zur Herstellung von Kernseife kann man die tierischen und pflanzlichen Fette und Öle mit Natronlauge versetzen und durch Kochen in einen klaren, fadenziehenden Seifenleim verwandeln (Abb. 197).

Zu dem kochenden Seifenleim wird Kochsalz im Überschuß zugegeben (Aussalzen der Seife). Hierdurch scheidet sich die Seife vom Glyzerin. Die Seife steigt zur Oberfläche der Flüssigkeit empor und sondert sich als fester Seifenkern von der Unterlauge ab, aus der das Glyzerin als Nebenprodukt der Seifenherstellung gewonnen wird. Durch nochmaliges Klarsieden werden Verunreinigungen aus dem Seifenkern entfernt. Dann wird dieser, nach Zusatz von Farb- und Riechstoffen in flüssigem Zustand aus dem Kessel abgelassen und erstarrt in den schmalen Kühlkammern der Seifenpresse zu Platten. Eine Schneidevorrichtung zerteilt mit Hilfe eines Drahtes die Platten in Riegel und diese wieder in Stücke.

In modernen Großbetrieben der Seifenindustrie wird das Fett katalytisch durch überhitzten Wasserdampf in Fettsäure und Glyzerin gespalten [770]. Anschließend werden die Fettsäuren durch Behandlung mit Sodalösung in Kernseife übergeführt. Diese erstarrt in den Kühlpressen zu Tafeln, die in Riegel zerteilt werden. Laugenfreie Seifengrundlage in Flockenform wird unter Zusatz von Duftstoffen und färbenden Bestandteilen in Formen gepreßt und liefert die Feinseife.

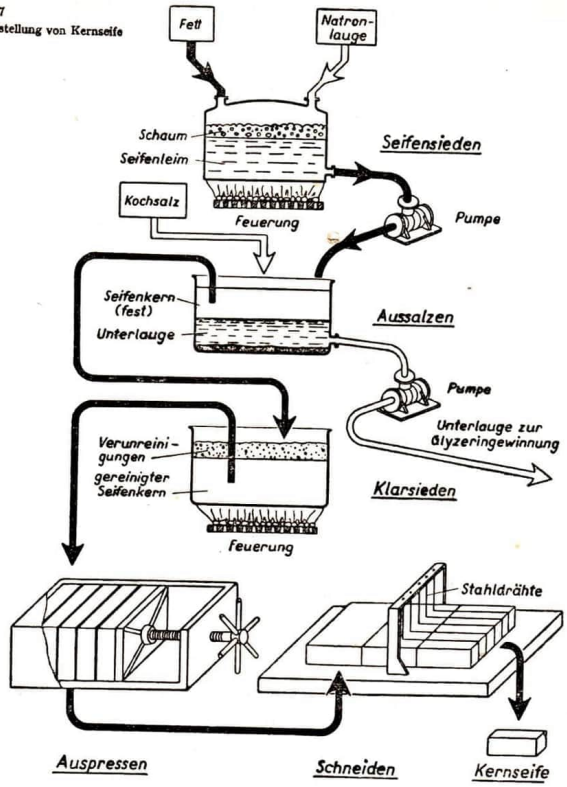
Schmierseife entsteht durch Behandlung von Fetten und Ölen mit Kalilauge. Die Schmierseife ist erstarrter Seifenleim, von dem das Glyzerin nicht abgetrennt ist (Leimseifen).

Kernseifen entstehen durch Behandlung von Fetten und Ölen mit Natronlauge. Es bildet sich ein fester Seifenkern, die Kernseife, während aus der Unterlauge als Nebenprodukt der Seifenfabrikation das Glyzerin gewonnen wird.

[774] Das physikalische und chemische Verhalten der Seifen. Wie verhält sich die Seife in wässeriger

Seife löst sich in heißem Wasser leichter als in kal-

Abb. 197
Die Herstellung von Kernseife



Lösung? Zur Klärung dieser Frage wollen wir eine Reihe von Versuchen anstellen, die wir mit destilliertem Wasser oder Regenwasser durchführen.

● Versuch 276: *Untersuchen Sie die Löslichkeit von Seife a) in kaltem, b) in heißem Wasser!*

tem. Die wässerige Seifenlösung reagiert durch Hydrolyse schwach alkalisch (Bildung von Natronlauge). Die hierbei auftretenden Fettsäuren trüben das Wasser.

● Versuch 277: *Schicken Sie ein Strahlenbündel durch ein Kölbchen mit Seifenlösung!*

● Versuch 278: *Lassen Sie heiße konzentrierte Seifenlösung erkalten!*

● Versuch 279: *Prüfen Sie Seifenschaum mit Lackmuspapier oder mit Phenolphtalein!*

● Versuch 280: *Versetzen Sie Seifenlösung mit Salzsäure!*

In verdünnter Seifenlösung bleiben die Seifenmoleküle als Einzelmoleküle bestehen (echte Lösung); in konzentrierter Seifenlösung lagern sie sich zu Molekülaggregaten zusammen (kolloide Lösung).
Säuren spalten die Seifen unter Bildung freier Fettsäuren und der entsprechenden Salze.

Der Versuch 276 zeigt, daß Seife in Wasser löslich ist. In heißem Wasser löst sich mehr Seife als in kaltem Wasser. Tritt ein Strahlenbündel durch die Seifenlösung (Versuch 277), so können Sie den Tyndallkegel beobachten ([557], Abb. 178). Sein Auftreten zeigt, daß die Seifenlösungen kolloide Lösungen sind; in ihnen rufen die kolloiden Teilchen die Lichtstreuung hervor. Wie ist dies zu erklären? Untersuchen wir zunächst die Reaktion des Seifenschaums (Versuch 279)! Dieser zeigt deutlich alkalische Reaktion und färbt Lackmuspapier blau bzw. Phenolphtalein rot; wässerige Seifenlösung wirkt schwach alkalisch. Die Blaufärbung zeigt uns den Vorgang der Hydrolyse an, welcher der Salz- bzw. Esterbildung entgegengesetzt verläuft:

$$\underset{\text{(Kernseife)}}{C_{15}H_{31}\cdot COONa} + \underset{\text{Wasser}}{H\cdot OH} \rightleftarrows \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{15}H_{31}\cdot COOH} + \underset{\text{Natronlauge}}{NaOH}.$$

Aus dem Säurerest der Fettsäure und dem Wasserstoff des Wassermoleküls bildet sich freie Fettsäure, welche das Wasser trübt, da sie unlöslich ist. Die Hydroxylgruppe des Wassermoleküls tritt mit dem Natrium der Seife zu stark dissoziierter Natronlauge zusammen.

Die Schwäche der alkalischen Reaktion zeigt uns deutlich, daß nur geringe Mengen von Seife hydrolytisch gespalten sind, während der größte Teil der Seifenmoleküle intakt bleibt. Diese Seifenmoleküle sind in sehr verdünnter Seifenlösung als Einzelmoleküle vorhanden. Nimmt die Seifenkonzentration in der Lösung zu, so ballen sie sich zu größeren Molekülaggregaten zusammen. Die ursprünglich echte Lösung wird hierdurch zu einer kolloiden Lösung [557]. In der Kälte (Versuch 278) erstarrt die Seifenlösung dann zu einer Gallerte, da die großen, kolloiden Teilchen keine Bewegungsfreiheit in der Lösung mehr haben. Da Seife auch

in Alkohol löslich ist, verwendet man sie zum Gelatinieren von Brennspiritus, der dann als „Hartspiritus" in den Handel kommt. (Hartspiritus entsteht auch bei Zusatz von Äther und Azetylzellulose zu Spiritus.) Bei Zusatz von Säuren (Versuch 280) wird die Seife sofort in freie Fettsäure und Salz gespalten:

$$\underset{\text{(Kernseife)}}{C_{15}H_{31}\cdot COONa} + \underset{\text{Salzsäure}}{H\cdot Cl} \longrightarrow \underset{\text{Kochsalz}}{NaCl} + \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{15}H_{31}\cdot COOH}.$$

Hierbei zeigt sich wieder die Wirksamkeit der stärkeren Säure, welche die schwächeren Säuren (in diesem Falle die unlösliche und damit undissoziierte Palmitinsäure) aus ihren Salzen austreibt [222].

[775] Die Seifenwirkung in hartem und weichem Wasser. Die Härtebestandteile des Wassers (Kalziumbikarbonat und Kalziumsulfat, Magnesiumbikarbonat und Magnesiumsulfat) beeinflussen die Seifenwirkung in hohem Maße, wie die folgenden Versuche zeigen:

- Versuch 281: *Lösen Sie Seife in destilliertem Wasser!*
- Versuch 282: *Lösen Sie Seife in Leitungswasser!*
- Versuch 283: *Lösen Sie Seife in destilliertem Wasser, dem vorher etwas Kalkwasser zugesetzt wurde!*

In destilliertem Wasser beginnt die Seife sofort zu schäumen (Abb. 198). In Leitungswasser schäumt die Seife nicht sofort, sondern erst nach einigem Rühren oder Schütteln, wobei das Wasser sich stark trübt. In dem mit Kalkwasser versetzten Wasser (in „hartem" Wasser) erfolgt ein Schäumen der Seife erst nach längerem Warten, nachdem viel Seife aufgelöst worden ist (Abb. 199).

In kalkfreiem Wasser beginnt die Seife sofort kräftig zu schäumen. In kalkhaltigem Wasser unterbleibt die Schaumbildung und das Wasser trübt sich stark. Die Seifenmoleküle reagieren mit den im Wasser gelösten Kalziumsalzen unter Bildung unlöslicher Kalkseife. Hierdurch werden die Seifenmoleküle chemisch gebunden und fallen für die Reinigungswirkung der Seife aus.



Abb. 198. Seifenwirkung in destilliertem Wasser. Es bildet sich ein kräftiger Seifenschaum über einer klaren Seifenlösung



Abb 199. Härtebildner im Wasser vernichten die Seifenwirkung. Das Wasser wird milchig getrübt. Weiße Flocken von unlöslicher Kalkseife sinken zu Boden. Es kommt nicht zur Seifenschaumbildung

Die Härtebestandteile des Wassers (die gelösten Kalziumsalze) reagieren mit den Seifenmolekülen unter Bildung von *Kalkseife,* die in Wasser unlöslich ist. Die Kalkseife trübt das Wasser und sinkt schließlich in Form weißer Flocken zu Boden.

$$\underset{\substack{\text{(Kernseife)}\\\text{(wasserlöslich)}}}{2\ C_{15}H_{31}\cdot COONa} + \underset{\substack{\text{Kalzium-bikarbonat}\\\text{(löslich)}\\\text{(Wasserhärte)}}}{Ca(HCO_3)_2} \longrightarrow \underset{\text{(unlöslich)}}{(C_{15}H_{31}\cdot COO)_2Ca\downarrow} + \underset{\substack{\text{Natrium-bikarbonat}\\\text{(löslich)}}}{2\ NaHCO_3}$$

bzw.:

$$\underset{\substack{\text{(Kernseife)}\\\text{(löslich)}}}{2\ C_{15}H_{31}\cdot COONa} + \underset{\substack{\text{Kalzium-sulfat (Gips)}\\\text{(löslich)}\\\text{(Wasserhärte)}}}{CaSO_4} \longrightarrow \underset{\text{(unlöslich)}}{(C_{15}H_{31}\cdot COO)_2Ca\downarrow} + \underset{\substack{\text{Natrium-sulfat}\\\text{(löslich)}}}{Na_2SO_4}$$

[776] **Enthärtung des Wassers.** Die Versuche 281 bis 283 zeigen eindringlich, wie durch die Härtebestandteile des Wassers die lösliche Seife in unlösliche Kalkseife verwandelt wird, die unwirksam zu Boden sinkt. Um hohe Seifenverluste beim Waschen zu verhüten, muß hartes Wasser vorher enthärtet werden. Dies geschieht im Haushalt durch Sodazusatz.

Durch Wasserhärte wird Seife vernichtet; sie wird in unwirksame, unlösliche Kalkseife verwandelt. Um Seifenverluste beim Waschen zu verhüten, wird das Wasser vor dem Waschprozeß durch Sodazusatz enthärtet. Die Soda verwandelt die löslichen Kalziumsalze im Wasser (die Wasserhärte) in unlöslichen Kalk, der zu Boden sinkt. Nunmehr kann sich die Seifenwirkung voll entfalten.

● Versuch 284: Wasserenthärtung durch Soda. *Versetzen Sie Wasser mit Kalkwasser (Herstellung von „hartem" Wasser)! Lösen Sie in dem Gemisch Soda auf!*

Beim Auflösen von Soda in hartem Wasser bildet sich sofort eine starke Trübung; bald sinkt ein weißer Niederschlag zu Boden; es hat sich unlöslicher Kalk gebildet.

$$\underset{\substack{\text{Kalzium-bikarbonat}\\\text{(Wasserhärte)}\\\text{(löslich)}}}{Ca(HCO_3)_2} + \underset{\substack{\text{Natrium-karbonat}\\\text{(Soda)}\\\text{(löslich)}}}{Na_2CO_3} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Natrium-bikarbonat}\\\text{(löslich)}}}{2\ NaHCO_3} + \underset{\substack{\text{Kalzium-karbonat}\\\text{(unlöslich)}}}{CaCO_3\downarrow}$$

$$\underset{\substack{\text{Kalzium-sulfat}\\\text{(Wasserhärte)}\\\text{(löslich)}}}{CaSO_4} + \underset{\substack{\text{Natrium-karbonat}\\\text{(Soda)}\\\text{(löslich)}}}{Na_2CO_3} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Natrium-sulfat}\\\text{(löslich)}}}{Na_2SO_4} + \underset{\substack{\text{Kalzium-karbonat}\\\text{(unlöslich)}}}{CaCO_3\downarrow}$$

Die Soda fällt also aus Kalksalzlösungen den unlöslichen Kalk, wodurch die Härtebildner aus dem Wasser entfernt werden.

● Versuch 285: Seifenwirkung in enthärtetem Wasser. *Filtrieren Sie nunmehr den im Versuch 284 ausgefällten Kalk aus dem Wasser ab! Prüfen Sie die Seifenwirkung im klaren Filtrat!*

Die Seife verhält sich im enthärteten Wasser genau wie in destilliertem. Sie schäumt sofort stark. Durch Sodazusatz werden die Seifenverluste ausgeschaltet.

[777] **Härtebestimmung und Enthärtung des Wassers in der Technik.** Auf der Reaktion der Seife mit den Härtebildnern beruht die Bestimmung der Wasserhärte, die im Betrieb am einfachsten und schnellsten durch Schütteln des Wassers mit genormter Seifenlösung (nach Boutron und Boudet) erfolgt. Man verwendet hierzu den Wasserhärteprüfer von Mollenkopf. Zunächst bringt man mit einer Pipette 40 cm^3 Prüfwasser in ein Kölbchen (Schüttelgefäß). Dann füllt man den Härteprüfer (Bürette) mit einer genormten Lösung von Seife in Spiritus, setzt dem Prüfwasser etwas von der Seifenlösung zu und schüttelt die Probe kräftig durch. Je härter das Wasser ist, desto mehr Seifenlösung muß zugesetzt werden, bis die Kalkseifenbildung abgeschlossen ist und ein haltbarer Seifenschaum entsteht. Seifenzusatz und Schütteln werden so lange wiederholt, bis im Schüttelkölbchen ein feinflüssiger Schaum etwa 3 Minuten lang bestehen bleibt. Die Konzentration der Seifenlösung ist so gewählt; daß jeder Teilstrich des Härteprüfers einem Härtegrad entspricht, so daß man unmittelbar nach dem Seifenverbrauch die Wasserhärte ablesen kann.

Die Wasserhärte wird durch die im Wasser gelösten Chloride, Sulfate, Karbonate und Bikarbonate des Kalziums und Magnesiums verursacht. Die Mengen dieser Härtebildner müssen bei Berechnung der Wasserhärte unter einer gemeinsamen Bezugsgröße, dem Härtegrad, zusammengefaßt werden. Man rechnet alle im Wasser gelösten Härtebildner auf äquivalente Mengen CaO um. Wasser hat dann den Härtegrad 1, wenn in einem Liter 10 mg CaO gelöst enthalten sind.

Kennt man die Wasserhärte, so läßt sich leicht der zur Enthärtung erforderliche Sodazusatz errechnen. Nach der Gleichung

$$CaO + Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2Na(OH)$$

erfordert jedes Molekül CaO ein Molekül Na_2CO_3 zur Enthärtung.

Die Bestimmung der Wasserhärte wird im Wasserhärteprüfer von Mollenkopf durchgeführt. Man schüttelt ein bestimmtes Volumen Untersuchungswasser mit Seifenlösung bekannter Konzentration, bis ein haltbarer Seifenschaum entsteht. Der Verbrauch an Seifenlösung ist ein Maß für die Wasserhärte. Die Wasserhärte wird durch die im Wasser gelösten Chloride, Sulfate, Karbonate und Bikarbonate des Kalziums und Magnesiums verursacht. Die Karbonate und Bikarbonate faßt man als Karbonathärte, die Chloride und Sulfate als Nichtkarbonathärte zusammen. Die Karbonathärte wird beim Erhitzen des Wassers ausgeflockt, während die Nichtkarbonathärte nur durch chemische Mittel beseitigt werden kann.

Zur technischen Wasserenthärtung dienen das Kalk-Soda-Verfahren und das Permutitverfahren. Beim Kalk-Soda-Verfahren wird die Karbonathärte durch Sodazusatz und die Nichtkarbonathärte durch Zusatz von gelöschtem Kalk zur Ausfällung gebracht. Beim Permutitverfahren tauscht das Wasser beim Filtrieren seinen Ca- und Mg-Gehalt gegen das Al-

Das Molekulargewicht von CaO beträgt 56, das von Na_2CO_3 106. Ein Liter Wasser erfordert demnach für jeden Härtegrad $\frac{10 \cdot 106}{56}$ mg $\approx$ 18,9 mg wasserfreie (kalzinierte) Soda, 1 m³ Wasser entsprechend 18,9 g kalzinierte Soda zur Enthärtung.

Die Umrechnung der anderen Härtebildner auf CaO geschieht auf folgende Weise:

Man denkt sich $CaCO_3$ zusammengesetzt aus CaO und CO_2, $Ca(HCO_3)_2$ aus CaO, H_2O und $2\,CO_2$ und endlich $CaSO_4$ aus CaO und SO_3. Für die Magnesiumverbindung braucht man das Molekulargewichtsverhältnis CaO : MgO = 56 : 40; 10 mg CaO sind demnach äquivalent etwa 7,14 mg MgO.

In der Praxis unterscheidet man die Karbonathärte (Bikarbonate des Ca und Mg) von der Nichtkarbonathärte (Sulfate und Chloride des Ca und Mg). Beim Erhitzen des Wassers fällt die Karbonathärte aus, während Kohlendioxyd entweicht:

Karbonathärte:

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{erhitzen}} CaCO_3 + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Die Nichtkarbonathärte bleibt weiterhin im Wasser gelöst und kann nur chemisch beseitigt werden. Zur technischen Wasserenthärtung werden vor allem zwei Verfahren angewandt: das *Kalk-Soda-Verfahren* und das *Permutitverfahren*.

Bei dem ersteren werden dem Wasser gelöschter Kalk und Soda zugesetzt. Soda bildet mit den Sulfaten leicht lösliches Natriumsulfat, während sich der gelöschte Kalk mit den Bikarbonaten umsetzt:

Karbonathärte:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Nichtkarbonathärte:

$$\underset{\text{Wasserhärte}}{CaSO_4} + \underset{\text{Zusatz}}{Na_2CO_3} \longrightarrow \underset{\text{Bodenschlamm}}{CaCO_3\downarrow} + \underset{\text{leicht löslich}}{Na_2SO_4}$$

Beim *Permutitverfahren* läuft das Wasser durch ein Permutitfilter[1]), das seinen Alkaligehalt leicht gegen Kalk austauscht, wobei leicht lösliche Natriumsalze entstehen.

kali des Permutitfilters aus, wodurch im Wasser leicht lösliche Natriumsalze entstehen. Der sich bildende Kalziumpermutit wird durch Behandlung mit Kochsalzlösung regeneriert.

[1]) permutare (lat.) = auswechseln

Permutite sind künstlich hergestellte Alkali-Aluminium-Silikate, die in Wasser unlöslich sind und leicht Alkali gegen Kalzium austauschen und umgekehrt.

Karbonathärte:

$$Ca(HCO_3)_2 + \text{Natriumpermutit} \longrightarrow \text{Kalziumpermutit} + 2\,NaHCO_3$$
$$2\,NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Nichtkarbonathärte:

$$CaSO_4 + \text{Natriumpermutit} \longrightarrow \text{Kalziumpermutit} + Na_2SO_4.$$

Das Permutitfilter muß von Zeit zu Zeit durch Behandlung mit Kochsalzlösung regeneriert werden:

$$\text{Kalziumpermutit} + NaCl \longrightarrow \text{Natriumpermutit} + CaCl_2$$

Während im Permutitverfahren auch Wasser mit wechselnder Härte gleichmäßig enthärtet wird, müssen im Kalk-Soda-Verfahren, die Chemikalienzusätze der jeweiligen Wasserhärte genau angepaßt werden.

[778] Worauf beruht die Waschwirkung der Seife? Durch die Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Molekülen sind die Flüssigkeiten bestrebt, den Raum mit der kleinsten Oberfläche zu bilden: die Kugel. Die Haut unserer Hände und unsere Kleidungsstücke sind durch Fettbestandteile, durch Ruß, Ton, Eisenoxyd und viele andere Stoffe verunreinigt. Gelangen beim Waschen Wassertropfen auf die Haut, so ziehen sie sich durch die oben geschilderten Kräfte zur Kugelform zusammen; wir sprechen dann von „Oberflächenspannung" der Flüssigkeit. Auf der Haut bilden sich einzelne Wassertropfen, die abprallen und die Haut nicht benetzen können (Abb. 200). Die Seife setzt bei ihrer Auflösung in Wasser die Oberflächenspannung des Wassers sehr stark herab; es findet eine gleichmäßige Benetzung der Haut bzw. des Gewebes statt, so daß die Schmutzteile abgeweicht werden können (Abb. 201). Die Seifenlösung kann nun auch in die feinen Poren der Haut eindringen und dort ihre Reinigungskraft entfalten, wohin das reine Wasser durch seine Oberflächenspannung nicht gelangen kann. Die als Verunreinigungen auftretenden Fettbestandteile werden z. T. verseift, z. T. an der Zusammenballung gehindert; kleine Fettbestandteile bilden mit dem Wasser kolloide Lösungen, größere Fettbestandteile werden emulgiert.

Die Wassertropfen ziehen sich durch ihre Oberflächenspannung zur Kugelform zusammen, wenn sie auf Haut oder Gewebe auftreffen, die mit Fett, Ruß usw. beschmutzt sind.
In Wasser gelöste Seife setzt die Oberflächenspannung des Wassers herab; nunmehr benetzt das Wasser die Haut und die Gewebe gleichmäßig und weicht die Schmutzteilchen von der Haut ab. Die Schaumbildung der Seife bewirkt eine starke Oberflächenvergrößerung. Der Schaum nimmt auf seiner riesigen Oberfläche die abgelösten Schmutzteilchen auf; er belädt sich mit den Verunreinigungen und wird dunkel.
Nach dem gleichen Prinzip der Schaumwirkung arbeiten eine Anzahl kosmetischer Präparate. Es sind Schäume, die in die

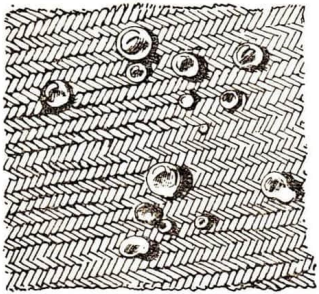


Abb. 200. Die Oberflächenspannung des Wassers verhindert die Benetzung der Haut und des Gewebes. Die Wassertropfen prallen ab.

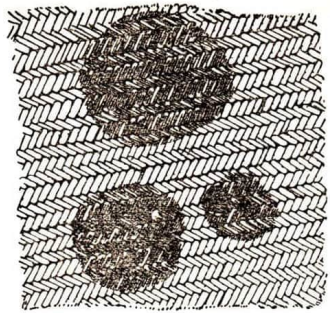


Abb. 201. Seifenlösung verringert die Oberflächenspannung des Wassers. Haut und Gewebe werden gleichmäßig benetzt, Schmutzteile werden abgeweicht.

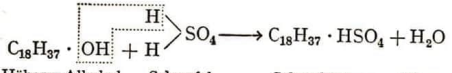
Gleichzeitig bildet die Seife einen haltbaren Seifenschaum aus, durch den die Oberfläche der Flüssigkeit in ungeheurem Ausmaße vergrößert wird. Während zuerst durch Verminderung der Oberflächenspannung des Wassers die Schmutzteilchen benetzbar gemacht werden, nimmt dann der Seifenschaum mit seiner großen Oberfläche die aufgeweichten Verunreinigungen auf und entfernt sie damit von der Haut oder den zu waschenden Geweben. Sie können diese Wirkung beim Waschen der Hände selbst beobachten.

● Versuch 286: Der Reinigungsvorgang. *Reiben Sie zunächst den Handrücken mit wenig Fett ein! Aufgetropftes Wasser rinnt ab, ohne die Haut zu benetzen. Durch Einseifen der Hand wird die Oberflächenspannung des Wassers herabgesetzt. Das Wasser benetzt die Haut. Der anfdngs reinweiße Seifenschaum wird während des Waschens immer dunkler und nimmt die von der Haut abgeweichten Schmutzteilchen mit seiner großen Oberfläche auf.*

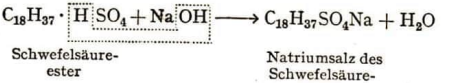
Eine Anzahl kosmetischer Präparate zur Hautpflege gehört ebenfalls zu den Schäumen. Sie werden durch Massieren in die Poren der Haut eingeknetet, beladen sich dort auf ihrer großen Oberfläche mit Schmutzteilchen und kommen als schmutzbeladene dunkle Krümelchen und Würstchen aus den Poren wieder zum Vorschein. Sie bewirken eine „trockene Reinigung" der Haut.

Haut einmassiert werden und sich auf ihrer großen Oberfläche mit Schmutz beladen.

[779] Neuartige und selbsttätige Waschmittel. Unsere heutigen Kenntnisse über die Reinigungswirkung der Seifen führten zur Ausbildung neuartiger Waschmittel, deren Herstellung von höheren Alkoholen ausgeht. Es sind Kohlenwasserstoffe mit langen Kohlenstoffketten, welche eine ionisierbare, wasserlösliche Gruppe (entsprechend dem Natriumatom der Seife) enthalten. Chemisch handelt es sich um die Schwefelsäure-Ester höherer Alkohole, deren Natriumsalze als Waschmittel Verwendung finden. So ergibt z. B. der Alkohol $C_{18}H_{37} \cdot OH$ mit Schwefelsäure einen Ester, dessen Natriumsalz als Waschmittel dient.



Höherer Alkohol — Schwefelsäure — Schwefelsäureester des Alkohols — Wasser



Schwefelsäureester — Natriumsalz des Schwefelsäureesters = Waschmittel

Diese neuartigen Waschmittel haben folgende Vorzüge bei ihrer Anwendung:

a) Obgleich es sich um Natriumsalze handelt, bilden sie in wässeriger Lösung keine Natronlauge aus; ihre Lösung reagiert neutral. Die alkalische Reaktion der Seifenlösung ist vielfach unerwünscht, so z. B. bei feinen Wollsachen.

b) Sie reagieren nicht mit den Härtebestandteilen des Wassers unter Bildung unlöslicher Kalziumsalze. Ihre Waschwirkung wird also durch hartes Wasser nicht herabgesetzt.

Schon seit langem verwendet man im Haushalt zum Waschen neben der Seife die Seifenpulver und die selbsttätigen Waschmittel. Die Seifenpulver bestehen in der Hauptsache aus Soda, der 5–10% Seifenspäne und meist noch etwas Wasserglas und Natriumphosphat beigemischt sind.
Selbsttätige Waschmittel enthalten außerdem sauerstoffabgebende Mittel (Oxydationsmittel), so z. B. Natrium*per*borat oder Natrium*per*oxyd. Die Zwischen-

Als neuartige Waschmittel verwendet man die Natriumsalze der Schwefelsäureester höherer Alkohole. Diese Natriumsalze reagieren mit dem Lösungswasser nicht unter Bildung von Natronlauge; ihre Lösungen reagieren vielmehr neutral und werden durch Härtebildner im Wasser nicht unwirksam gemacht.
Seifenpulver bestehen im wesentlichen aus Soda, die mit Seifenspänen vermengt ist. Die Soda schaltet die Härtebildner vor dem eigentlichen Waschprozeß aus dem Wasser aus. Selbsttätige Waschmittel enthalten außerdem sauerstoffabgebende Mittel (Oxydationsmittel). Der entstehende Sauerstoff wirkt bleichend und entfaltet außerdem mechanische Reinigungswirkungen als Gas.

silbe „per" ist eine Abkürzung des lateinischen Wortes „super" = über; ein Peroxyd enthält also mehr Sauerstoff als das einfache Oxyd. Sie kennen z. B. das Wasserstoffsuperoxyd = Wasserstoffperoxyd; es hat die Formel H—O—O—H oder H_2O_2 und zerfällt leicht in $H_2O + O$ (Oxydationsmittel). Der beim Waschprozeß aus Natriumperoxyd frei werdende Sauerstoff wirkt im Entstehungszustand bleichend und bewirkt als Gas außerdem ein mechanisches Abheben des Schmutzes von der Wäsche.

[780] Die Verdauung der Fette im menschlichen Körper. Die Fette sind in Wasser unlöslich. Da von der Darmwandung nur gelöste Stoffe aufgenommen werden können, müssen die Fette im Darm in lösliche Verbindungen übergeführt werden. Diese Aufgabe hat das fettspaltende Ferment *Lipase*[1]) zu erfüllen, das besonders von der Bauchspeicheldrüse abgesondert wird.

Die im Wasser unlöslichen Fette der Nahrungsmittel müssen vor ihrer Aufnahme durch die Darmwand in lösliche Verbindungen übergeführt werden. Sie werden durch die Lipase der Bauchspeicheldrüse in Glyzerin und Fettsäuren gespalten und die letzteren durch Natriumkarbonat in lösliche Seifen verwandelt. Nunmehr treten Glyzerin und Seifen durch die Darmwandung in Lymph- und Blutbahnen über und vereinigen sich wieder zu arteigenen Fetten. In den Körperzellen werden die Fette abermals durch fettspaltende Fermente in Glyzerin und Fettsäuren gespalten und diese zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt.

Die mit der Nahrung aufgenommenen Fette werden von der Lipase im Dünndarm in Glyzerin und Fettsäuren aufgespalten. Es findet also im Darmkanal ein chemischer Vorgang statt, der sich in keiner Weise von der Fettspaltung bei der Seifenbildung unterscheidet. Die Bauchspeicheldrüse produziert außerdem Natriumkarbonat, das die gebildeten Fettsäuren sofort in wasserlösliche Seifen umwandelt. Bereits nach wenigen Stunden durchströmen die mit der Nahrung aufgenommene Butter, die Öle und Fette als Seifenwasser unseren Dünndarm. Das im Wasser gelöste Glyzerin und die im Wasser gelösten Seifen wandern durch die Darmwandung hindurch und vereinigen sich dann wieder zu Körperfett, das eine ganz andere Beschaffenheit hat als die aufgenommenen Nahrungsfette.

Die Lymphe transportiert die Fette in die Blutbahnen und zu den einzelnen Organen, wo sie in die Einzelzellen verteilt werden. Dort werden sie durch die fettspaltenden Fermente der Zelle wieder in Glyzerin und Fettsäuren aufgespalten und diese Verbindungen stufenweise zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt. Das Blut nimmt das Kohlendioxyd auf und scheidet es in den Lungen ab, während das Wasser durch Harnorgane, durch die Lungen mit der Atemluft und durch die Haut als Schweiß den Körper wieder verläßt.

[1]) lipos (griech.) = Fett

101. Kapitel: Azetylen als Ausgangsprodukt organischer Großsynthesen

Azetylen ist der Ausgangsstoff der Alkoholsynthese und der Bunasynthese. Die Bunasynthese geht von den Rohstoffen Kohle, Kalk und Wasser aus und bildet über die Zwischenprodukte Azetylen, Azetaldehyd und Butadien ein hochmolekulares Mischpolymerisat aus, das, unter Schwefelaufnahme vulkanisiert, den Bunakautschuk ergibt. In ähnlicher Weise werden die künstlichen Kautschukprodukte Neopren und Sowpren aufgebaut.

102. Kapitel: Die Fettsäuren

Die Oxydation der gesättigten Kohlenwasserstoffe führt über die Zwischenprodukte der Alkohole und der Aldehyde zu den gesättigten Fettsäuren. Diese haben als chemisch wirksame Gruppe die Karboxylgruppe —COOH, deren Wasserstoff durch Metalle (Bildung von Salzen) oder durch Alkyle (Bildung von Estern) ersetzt werden kann. Die Fettsäuren sind gegen Oxydation sehr beständig. Sie sind (mit Ausnahme der Ameisensäure und der Essigsäure) sehr schwache Säuren.

Die Ameisensäure $H \cdot COOH$ findet sich in den Giftdrüsen der Ameisen, der Bienen, Wespen und Hornissen und in den Brennhaaren der Brennessel; ihre Salze sind die Formiate.

Die Essigsäure $CH_3 \cdot COOH$ entsteht durch Oxydation von Äthylalkohol bei der Essigsäuregärung unter Mitwirkung der Essigbakterien. Technisch kann die Essigsäure durch Trockendestillation des Holzes oder synthetisch aus Azetylen gewonnen werden. Konzentrierte Essigsäure heißt Eisessig. Die Essigsäure zeichnet sich durch einen stechenden Geruch aus. Die Salze der Essigsäure sind die Azetate. Aluminiumazetat ist als essigsaure Tonerde und Bleiazetat als Bleizucker bekannt. Basisches Kupferazetat ist der bekannte Grünspan.

103. Kapitel: Die höheren Fettsäuren – Esterbildung

Die Buttersäure $C_3H_7 \cdot COOH$ ist eine Flüssigkeit mit unangenehmem, ranzigem Geruch. Sie entsteht bei der Fettspaltung und gibt ranziger Butter und ranzigem Fett den charakteristischen Geruch und Geschmack. Die Palmitinsäure $C_{15}H_{31} \cdot COOH$ und die Stearinsäure $C_{17}H_{35} \cdot COOH$ sind feste, kristalline Stoffe, die zur Kerzenfabrikation Verwendung finden.

Wie sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Oxydation die gesättigten Alkohole, Aldehyde und Fettsäuren ableiten, so kann man von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechend auch ungesättigte Alkohole, Aldehyde und Fettsäuren ableiten. Die wichtigsten ungesättigten Säuren sind die

Ölsäure $C_{17}H_{33} \cdot COOH$ mit einer Doppelbindung und die Linolsäure $C_{17}H_{31} \cdot COOH$ mit zwei Doppelbindungen im Molekül. Sie unterscheiden sich von der Stearinsäure durch das Fehlen von zwei bzw. vier Wasserstoffatomen und können durch katalytische Hydrierung (= Wasserstoffanlagerung) in Stearinsäure übergeführt werden. In entsprechender Weise erfolgt durch katalytische Hydrierung die Fetthärtung.

Die Alkohole bilden mit den Säuren Ester aus. So entstehen die Ester der Salzsäure bei Einwirkung von Salzsäure auf Alkohole. Die Ester der Schwefelsäure sind die Alkylschwefelsäuren. Die Ester der organischen Säuren bezeichnet man wegen ihres fruchtartigen Geruches auch als Fruchtester und verwendet sie als Fruchtessenzen.

104. Kapitel: Die Fette

Die Fette sind als pflanzliche und tierische Reservestoffe bekannt und dienen den Tieren außerdem in Form der Nahrungsmittel als Energiespender zur Aufrechterhaltung der Lebensvorgänge. Die Fette und Öle sind in Wasser unlöslich, werden aber von Äther, Chloroform, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Milch ist eine Emulsion mit etwa 3,5 % Fetten, die in Form kleinster Tröpfchen in der wässerigen Lösung schweben.

Chemisch sind die Fette Gemische von Glyzerinestern höherer Fettsäuren, und zwar besonders der Palmitinsäure, der Stearinsäure, der Ölsäure und der Linolsäure. Durch überhitzten Wasserdampf und Katalysatoren (katalytische Hydrierung) werden die Fette in ihre beiden Bestandteile, in Glyzerin und Fettsäure, aufgespalten. Außerdem ist es gelungen, die Fette synthetisch durch Oxydation von Paraffinen aufzubauen.

105. Kapitel: Verseifung der Fette – Waschwirkung der Seife

Durch chemische Umsetzung mit Kalilauge oder Natronlauge werden die Fette in Glyzerin und in die Kalium- oder Natriumsalze der höheren Fettsäuren gespalten, die man als Seifen bezeichnet. Die Kaliumsalze der höheren Fettsäuren bilden die Schmierseifen, die Natriumsalze die festen Kernseifen.

Die Seifen sind wasserlöslich und reagieren mit dem Wasser hydrolytisch unter Rückbildung von Fettsäure und Natronlauge. Daher weisen die Seifenlösungen im Gegensatz zu den Lösungen neuartiger Waschmittel (der Natriumsalze von Schwefelsäureestern höherer Alkohole) alkalische Reaktion auf.

Durch die im Wasser gelösten Kalziumsalze (die Wasserhärte) wird die Seife chemisch unter Bildung von wasserunlöslicher Kalkseife gebunden, welche unwirksam ist und als Niederschlag ausfällt. Daher wird hartes Wasser vor dem Waschprozeß durch Soda enthärtet, welche die gelösten Kalziumsalze in unlöslichen Kalk verwandelt und ausfällt.

Die Waschwirkung der Seife beruht auf der Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers durch Seifenlösungen, wodurch die Haut und die Gewebe mit

ihren Schmutzpartikelchen benetzt werden, ferner auf der Ausbildung des Seifenschaumes, der auf seiner großen Oberfläche die durchweichten Schmutzteilchen aufnimmt und fortschafft.

Die Reaktion der Seife mit den Härtebildnern dient in der Praxis zur Bestimmung der Wasserhärte. Eine Probe des Wassers wird mit einer genormten Seifenlösung geschüttelt. Aus der Menge der verbrauchten Lösung bis zum Eintritt eines bleibenden Schaumes berechnet man die Härte. Diese wird durch gelöste Karbonate und Bikarbonate (Karbonathärte) und durch Chloride und Sulfate (Nichtkarbonathärte) des Kalziums und Magnesiums hervorgerufen. Erstere kann bereits durch Kochen beseitigt werden, während letztere durch chemische Mittel unschädlich gemacht werden muß. Bei der Härtebestimmung werden Härtebildner auf äquivalente Mengen CaO umgerechnet. Man hat festgelegt, daß für je 10 mg CaO ein Härtegrad gerechnet wird. Die technische Wasserenthärtung erfolgt durch das

a) Kalk-Soda-Verfahren: Zusätze von gelöschtem Kalk setzen sich mit den Bikarbonaten, Zusätze von Soda mit den Sulfaten und Chloriden um. Der entstehende unlösliche Kalk flockt aus, während die Natriumsalze gelöst bleiben.

b) Permutitverfahren: Beim Durchtritt durch das Permutitfilter tauscht das Wasser seinen Kalziumgehalt gegen den Alkaligehalt des Filters aus.

Die Verdauung der Fette im menschlichen Körper ist nur durch eine chemische Umwandlung möglich. Die Fette werden im Dünndarm durch das Ferment Lipase in Glyzerin und Fettsäuren gespalten; die letzteren reagieren mit Natriumkarbonat unter Bildung wasserlöslicher Seifen. Die Seifenlösungen und das Glyzerin treten durch die Darmwandung hindurch und vereinigen sich im Körper wieder zu arteigenen Fetten. Diese werden in den einzelnen Zellen durch fettspaltende Fermente abermals gespalten und nun zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt.

Best.-Nr. 16330/23 1.–10. Tsd. – Lizenz Nr. 334 – 1000/49 IV-17 – Verfaßt von einer Autoren-Arbeitsgemeinschaft – Herausgeber: Volk und Wissen Verlag GmbH, Berlin/Leipzig – Schriftleitung: Leipzig S 3, Arthur-Hoffmann-Str. 175 – Satz: Offizin Haag-Drugulin, Leipzig (M 103) – Druck: Bonneß & Hachfeld, Potsdam

DIE DEUTSCHE FERNSCHULE
LEHRBRIEFE FÜR FERN- UND SELBSTUNTERRICHT
VOLK UND WISSEN VERLAG · BERLIN / LEIPZIG

Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen

94. Kapitel: Aufbau und Einteilung der organischen Chemie

C. Lehrgespräch

Lehrer: Was verstand man früher unter dem Begriff „organische Chemie"?
Schüler: In der organischen Chemie faßte man die Verbindungen zusammen, welche nur im Tier, in der Pflanze und im Menschen erzeugt werden.
L.: Welche Vorstellung hatte man von der Entstehung der organischen Verbindungen?
S.: Man glaubte, daß diese Verbindungen nur durch eine geheimnisvolle Lebenskraft erzeugt werden können, die in den Lebewesen wirkt.
L.: Wodurch wurden diese Anschauungen widerlegt?
S.: Zuerst durch die Synthese des Harnstoffs, die im Jahre 1828 dem deutschen Chemiker Friedrich Wöhler gelang.
L.: Dies war der Auftakt zu zahllosen Synthesen „organischer Verbindungen", die bald darauf aus anorganischen Verbindungen einfachster Art oder aus den Elementen ohne Mitwirkung von Lebewesen im Glase durchgeführt wurden. – Wodurch unterscheiden sich die organischen von den anorganischen Verbindungen?
S.: Alle organischen Verbindungen sind Kohlenstoffverbindungen. Viele von ihnen haben ein hohes Molekulargewicht.
L.: Wie ist es zu erklären, daß dieses eine Element so viele Verbindungen aufbauen kann?
S.: Während sich die Atome anderer Elemente immer nur in wenigen bestimmten Zahlenverhältnissen mit ihresgleichen und mit anderen Atomen vereinigen, verbinden sich die Kohlenstoffatome untereinander zu vielgliedrigen Ketten- und Ringverbindungen, und diese können sich untereinander wieder verketten.
L.: Welche Wertigkeit besitzt hierbei der Kohlenstoff?
S.: Er tritt immer vierwertig auf.
L.: Zeichnen Sie eine Kohlenstoffkette aus 5 Kohlenstoffatomen auf!

S.: 

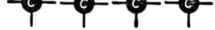
L.: Beschreiben Sie die abgebildete Kette!

S.: Die Kohlenstoffatome binden sich untereinander mit je einer Wertigkeit zu einer Kohlenstoffkette. Die freien Wertigkeiten werden durch Wasserstoff oder andere Elemente oder durch Radikale abgesättigt.

L.: Zählen Sie die freien Wertigkeiten der aufgezeichneten Kette!

S.: Die Kohlenstoffkette hat 12 freie Wertigkeiten.

L.: Wieviel freie Wertigkeiten würden an einer viergliedrigen Kohlenstoffkette auftreten?

S.: 10 freie Wertigkeiten: 

L.: Können Sie für diese Beziehung eine allgemein gültige Formel aufstellen, wenn Sie die Zahl der Kohlenstoffatome mit dem Buchstaben n benennen?

S.: Die Kohlenstoffkette aus n Kohlenstoffatomen besitzt dann $2n + 2$ freie Wertigkeiten.

D. Wiederholung

1. Was verstehen Sie unter organischer Chemie? [687]
2. Warum wurde dieser Begriff neuerdings fallen gelassen? [687]
3. Durch welchen neuen Begriff wurde er ersetzt? [688]
4. Wie kommt die Vielzahl der Kohlenstoffverbindungen zustande? [688]

E. Prüfungsfragen

1. Wodurch unterscheidet sich der Kohlenstoff von allen übrigen Elementen?
2. Welche Bindungsformen werden vom Kohlenstoff verwirklicht?
3. Wie kann man die Kohlenstoffverbindungen also einteilen?

F. Übungen

entfallen.

A. Kettenverbindungen = Verbindungen der Fettreihe

95. Kapitel: Die gesättigten Kohlenwasserstoffe

C. Lehrgespräch

Lehrer: Nennen Sie die Ausgangsverbindung der gesättigten Kohlenwasserstoffe!

Schüler: Es ist das Methan, bei dem die vier Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms durch Wasserstoffatome abgesättigt sind.

L.: Wie kann man die übrigen Kohlenwasserstoffe vom Methan ableiten?

S.: Von je einem Methanmolekül spaltet sich ein Wasserstoffatom ab, und die restlichen, einwertigen CH_3-Gruppen verbinden sich miteinander.

L.: Welche Verbindung entsteht?

S.: Aus zwei Methanmolekülen entsteht das Äthan $CH_3 \cdot CH_3$ mit einer zweigliedrigen Kohlenstoffkette.

L.: Was muß geschehen, wenn ein weiteres Methanmolekül hinzutreten will?

S.: Sowohl die Kohlenstoffkette als auch das Methanmolekül müssen wiederum je ein Wasserstoffatom abspalten, damit sich die Verbindung $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bilden kann; diese heißt Propan.

L.: Wie ist nun plötzlich das Auftreten der mittleren CH_2-Gruppe zwischen den endständigen CH_3-Gruppen zu erklären?

S.: Das mittlere Kohlenstoffatom der dreigliedrigen Kette ist an zwei andere Kohlenstoffatome gebunden; es hat nur noch zwei freie Valenzen.

L.: Wodurch unterscheiden sich die einzelnen Verbindungen in der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe in ihrem strukturellen Aufbau?

S.: Durch den Besitz einer CH_2-Gruppe.

L.: Welche allgemeine Formel kommt den gesättigten Kohlenwasserstoffen zu?

S.: Sie haben die allgemeine Formel C_nH_{2n+2}.

D. Wiederholung

1. Wie baut sich die Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe auf? [694]
2. Was verstehen Sie unter einer homologen Reihe? [696]
3. Welche gesetzmäßigen Änderungen der physikalischen Eigenschaften zeigen sich in der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe? [695]

E. Prüfungsfragen

1. Welche allgemeine Formel kommt den gesättigten Kohlenwasserstoffen zu?
2. Welches ist das Grundglied der Reihe?
3. Wie heißt das zweite Glied? – Welche Formel besitzt es?
4. Nennen Sie den Namen und die Formel des dritten Gliedes in der Reihe!

F. Übungen

1. Berechnen Sie die Molekulargewichte der ersten 5 Glieder in der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe!
2. Welche Differenz besteht zwischen den Molekulargewichten zweier aufeinanderfolgender Glieder?

C. Lehrgespräch

Lehrer: Was verstehen Sie unter einem Alkohol?

Schüler: Alkohole sind Kohlenwasserstoffe, bei denen Wasserstoffatome durch die Hydroxylgruppe ersetzt sind.

L.: Nennen Sie die Formel und die Wertigkeit der Hydroxylgruppe!

S.: Die Hydroxylgruppe hat die Formel —OH und ist einwertig, denn nur eine der beiden Valenzen des Sauerstoffs ist durch Wasserstoff abgesättigt.

L.: Bilden Sie den einfachsten Alkohol aus der Gruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe!

S.: Wir gehen vom Methan CH_4 aus und ersetzen ein Wasserstoffatom durch —OH. Es entsteht der Methylalkohol $CH_3 \cdot OH$.

L.: Welche Rolle spielen die beiden Bestandteile dieser Verbindung?

S.: Chemische Einwirkungen am Alkoholmolekül finden an der Hydroxylgruppe statt. $—CH_3$ ist eine in sich fest zusammengeschlossene Gruppe, die von einer Verbindung in die andere meist unverändert übergeht; es ist ein Radikal.

L.: Wie heißen die Radikale der Alkoholgruppe?

S.: Die durch Wegfall eines Wasserstoffatoms aus gesättigten Kohlenwasserstoffen entstehenden einwertigen Gruppen heißen allgemein „Alkyle". Ihre speziellen Namen werden dadurch gebildet, daß die Endung „-an" des gesättigten Kohlenwasserstoffs durch die Endung „-yl" ersetzt wird. Methan liefert also das Methyl, Äthan das Äthyl usw.

L.: Wie heißt die allgemeine Formel der Alkyle?

S.: $C_nH_{2n+1}—$.

L.: Mit welchen anorganischen Verbindungen können Sie die Alkohole ihrer Zusammensetzung nach vergleichen?

S.: Mit den anorganischen Basen, die ebenfalls Hydroxylverbindungen sind. Die Basen bestehen aus Metall und Hydroxyl, die Alkohole aus Alkyl und Hydroxyl.

L.: Welcher Unterschied besteht aber in der Reaktionsweise zwischen beiden Gruppen?

S.: Die Basen sind in wässeriger Lösung dissoziiert und bilden Hydroxyl-Ionen aus. Die Alkohole hingegen sind undissoziiert und bilden keine Hydroxyl-Ionen. Daher zeigen die Alkohole auch nicht die typischen Basenreaktionen.

L.: Was wissen Sie über die Reihenbildungen der Kohlenstoffchemie?

S.: Wir fassen in den homologen Reihen die Verbindungen zusammen, die in ihrem chemischen Verhalten weitgehende Übereinstimmungen zeigen. So haben wir bisher die homologe Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe und diejenige der gesättigten Alkohole kennengelernt.

L.: In welcher Reihenfolge werden die einzelnen Glieder angeordnet?

S.: Die Reihen steigen von der einfachsten Verbindung mit dem niedrigsten Molekulargewicht bis zu den kompliziertesten Verbindungen mit dem höchsten Molekulargewicht auf.

L.: Nehmen Sie in Ihrer Erklärung noch Bezug auf die Kohlenstoffkette!

S.: Die Reihen beginnen mit der Verbindung, welche die kürzeste Kohlenstoffkette besitzt, und enden mit der Verbindung, welche die längste Kohlenstoffkette aufweist.

L.: Was können Sie über die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Glieder einer solchen Reihe aussagen?

S.: Die physikalischen Eigenschaften zeigen mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette gesetzmäßige Änderungen. So wird in der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe und in der Reihe der Alkohole mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette der Aggregatzustand der Verbindung fester, die Wasserlöslichkeit nimmt ab und die Schmelzpunkte und Siedepunkte steigen an.

D. Wiederholung

1. Wie leiten sich die gesättigten Alkohole von den gesättigten Kohlenwasserstoffen ab? [698]
2. Wie erfolgt die Benennung der Alkohole? [700]
3. Was können Sie über die physikalischen und chemischen Eigenschaften in der homologen Reihe der gesättigten Alkohole aussagen? [701]
4. Wie lautet die allgemeine Formel der Alkohole? [700]
5. Definieren Sie den Begriff „Alkohol"! [700]

E. Prüfungsfragen

1. Welche Formel hat das Methanol?
2. Wie wird Methanol hergestellt?
3. Wozu dient das Methanol?
4. Was ist denaturierter Alkohol?
5. Warum wird der Alkohol vergällt?

F. Übungen

1. Prägen Sie sich die Namen und Formeln der ersten fünf Glieder in der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe ein!
2. Prägen Sie sich die Namen und Formeln der ersten fünf Glieder in der Reihe der gesättigten Alkohole ein!
3. Prägen Sie sich die Darstellung, die Eigenschaften und die Verwendungsmöglichkeiten des Methylalkohols und des Äthylalkohols ein!
4. Wieviel Methylalkohol können Sie aus 5 m^3 Wassergas von 18° C gewinnen?
5. Wieviel l Wasserstoff von 18° C werden hierbei zur Hydrierung des Wassergases verbraucht?

C. Lehrgespräch

Lehrer: Wodurch wird die alkoholische Gärung bewirkt?
Schüler: Durch Enzyme.
L.: Was versteht man darunter?
S.: Enzyme oder Fermente sind Katalysatoren, die in Lebewesen erzeugt werden. Wodurch unterscheiden sich diese von den anorganischen Katalysatoren?
L.: Während die anorganischen Katalysatoren oft ein weites Betätigungsfeld zeigen (z. B. Platin oder Eisenoxyd), kann ein bestimmtes Enzym meist nur eine bestimmte Verbindung zerlegen oder nur ganz wenige, chemisch nahe verwandte Vorgänge beschleunigen.
S.: Sind die Enzyme im Tier- und Pflanzenkörper weit verbreitet, oder kommen nur einige wenige vor?
L.: Im Tier- und Pflanzenkörper treten eine große Zahl von Enzymen auf. Sie sind an allen Stoffwechselvorgängen in den Lebewesen beteiligt. Welches Beispiel kennen Sie hierfür bereits?
S.: Das Beispiel der Getreidekeimung. Die unlösliche Stärke muß aus dem Vorratsspeicher, dem Samenkorn, an den Ort des Verbrauches in löslicher Form transportiert werden. Deshalb tritt bei der Keimung die Diastase auf, welche die Umwandlung der Stärke in löslichen Zucker bewirkt.
L.: Häufig benennt man Enzyme nach den Stoffen, welche durch die Enzymwirkung angegriffen werden, und fügt die Endung „-ase" an. Die Diastase, welche die Stärke chemisch angreift, gehört also in die Gruppe der Amylasen, denn amylum (lat.) bedeutet Stärke.
S.: Welche Bedeutung haben die Namen „Ferment" und „Enzym"?
L.: Sie leiten sich ab vom lateinischen fermentatio = Gärung und vom griechischen énzymos = gegoren.
S.: Und was bedeutet der übergeordnete Begriff „Katalysator"?
L.: Er leitet sich ab vom griechischen katalyein und heißt auslösen.
S.: Nun wird mir der Name klar. Katalysatoren sind die Stoffe, welche chemische Reaktionen auslösen, ohne selbst in den Reaktionsprozeß einzutreten.
L.: Daher genügen auch oft geringe Mengen dieser organischen Katalysatoren, um gewaltige Stoffumsetzungen zu vollbringen. –
Wie können Sie die Alkohole einteilen?
S.: In einwertige, zweiwertige, dreiwertige Alkohole usw.
L.: Was verstehen Sie unter einem einwertigen Alkohol?
S.: Bei einem einwertigen Alkohol ist nur ein Wasserstoffatom des gesättigten Kohlenwasserstoffs durch die Hydroxylgruppe ersetzt.
L.: Und was ist ein zweiwertiger Alkohol?
S.: Ein gesättigter Kohlenwasserstoff, bei dem zwei Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt sind.
L.: Bilden Sie den einfachsten zweiwertigen Alkohol!

S.: Methan kann keinen zweiwertigen Alkohol bilden...
L.: Warum nicht?
S.: Die beiden Hydroxylgruppen müssen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen hängen, sonst entstehen meist sehr instabile Verbindungen.
L.: Wie heißt also die Formel des einfachsten zweiwertigen Alkohols?
S.: $CH_2OH \cdot CH_2OH$.
L.: Wie heißt diese Verbindung?
S.: Glykol.
L.: Welche Formel hat der einfachste dreiwertige Alkohol?
S.: $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$
L.: Wie heißt dieser dreiwertige Alkohol?
S.: Glyzerin.
L.: Von welchem Kohlenwasserstoff leitet er sich ab?
S.: Vom Propan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.
L.: Welche Eigenschaft kommt dem Glykol und dem Glyzerin gemeinsam zu?
S.: Wie der Name bereits andeutet, schmecken beide süßlich.

D. Wiederholung

1. Schildern Sie die Alkoholgewinnung aus Kartoffelstärke! [706] und [707]
2. Was ist das Gemeinsame an der Weinbereitung und der Bierbereitung? [708] und [709]
3. Wodurch unterscheiden sich beide Prozesse? [708] und [709]
4. Welche Rolle spielt die alkoholische Gärung in der Bäckerei? [710]
5. Schildern Sie den Aufbau der mehrwertigen Alkohole! [712]

E. Prüfungsfragen

1. Welches Enzym bewirkt die Zuckervergärung?
2. Wo kommt das Enzym vor?
3. Welche höheren Alkohole entstehen als Nebenprodukte bei der alkoholischen Gärung?
4. Nennen Sie die Formeln dieser Alkohole und die Formeln und Namen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ableiten!
5. Welche Formel hat das Glyzerin?
6. Zu welcher Gruppe von Verbindungen gehört es? (Begründung!)

F. Übungen

1. Wiederholen Sie die Abschnitte [148] und [149] und prägen Sie sich nochmals das Wesen, die Wirkungsweise und die Bedeutung der Katalysatoren ein!
2. Stellen Sie übersichtlich alle katalytischen Prozesse zusammen, die wir im Laufe des Lehrganges bisher kennengelernt haben!
3. Prägen Sie sich die Formel und die Bildungsweise des Glyzerins ein!

C. Lehrgespräch

Lehrer: Was ist ein Ester?

Schüler: Das Reaktionsprodukt eines Alkohols mit einer Säure.

L.: Welcher anorganischen Verbindung entspricht also der Ester?

S.: Er entspricht den anorganischen Salzen, die bei der Einwirkung von Basen auf Säuren unter gleichzeitiger Bildung von Wasser entstehen. Sie enthalten demnach Metall und Säurerest. – Die Ester bauen sich entsprechend aus Alkyl und Säurerest auf.

L.: Bilden Sie die Formel des Esters, der sich aus Salzsäure und Amylalkohol bildet!

S.: $C_5H_{11}Cl$.

L.: Wie heißt diese Verbindung?

S.: Chlorwasserstoffsäureamylester = Salzsäureamylester. Daneben wird bei den von anorganischen Säuren abgeleiteten Estern auch noch die Salzbezeichnung der anorganischen Chemie angewendet, in diesem Falle also Amylchlorid.

L.: Dies gilt ganz besonders für die Abkömmlinge der sauerstofffreien Säuren, denn es ist üblich, nur die Ester der Sauerstoffsäuren als Ester in engerem Sinne zu bezeichnen. – Zwischen der Salzbildung und der Esterbildung muß aber auch ein grundlegender Unterschied bestehen, wenn Sie die Verschiedenartigkeit der Basen und der Alkohole bedenken. Können Sie mir diesen Unterschied nennen?

S.: Die Basen sind dissoziiert und die Alkohole nicht.

L.: Wie steht es mit den übrigen Reaktionskomponenten bei der Salzbildung?

S.: Säuren, Basen und auch die entstehenden Salze sind in wässeriger Lösung dissoziiert.

L.: Der Vorgang der Salzbildung besteht in den einfachsten Fällen nur in der Vereinigung der H-Ionen der Säure mit den OH-Ionen der Base zu nicht dissoziiertem Wasser, während das Salz sowohl in der wässerigen Lösung wie auch im Kristallverband nur in der Ionenform existiert. Die Salzbildung ist also eine typische Ionenreaktion, die unmeßbar schnell abläuft. – Wie wird der Bildungsvorgang der Ester ablaufen?

S.: Die Alkohole sind elektrolytisch nicht dissoziiert, und die Ester als organische Verbindungen werden auch nicht dissoziiert sein.

L.: Tatsächlich sind beide Verbindungstypen kaum merklich dissoziiert. Wie können Sie den Beweis hierfür antreten?

S.: Weder die wässerigen Lösungen der Alkohole noch diejenigen der Ester dürfen elektrischen Strom leiten. Außerdem reagiert die Lösung der Alkohole nicht alkalisch.

L.: Was ist also über die Esterbildung zu sagen?

S.: Die Esterbildung spielt sich zwischen undissoziierten Molekülen ab.

L.: Diese Molekularreaktionen gehen bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam vonstatten. Es sind gewissermaßen Zeitlupenreaktionen.

Neben der Esterbildung haben wir noch die Bildung von Alkoholaten aus den Alkoholmolekülen kennengelernt. Wodurch unterscheidet sich die Esterbildung von der Alkoholatbildung?

S.: Bei der Esterbildung wird die OH-Gruppe der Alkohole durch einen Säurerest ersetzt. Bei der Alkoholatbildung hingegen wird nur der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metall verdrängt.

L.: Bilden Sie die Formel des Kalziumäthylats!

S.: Kalzium ist zweiwertig, verdrängt also 2 Wasserstoffatome. Daher muß ich von zwei Molekülen Äthylalkohol ausgehen und erhalte die Formel $(C_2H_5O)_2Ca$.

L.: Und wie lautet die Formel des Kaliummethylats?

S.: $CH_3 \cdot OK$.

D. Wiederholung

1. Durch welche Überlegungen bzw. Experimente kann man die Strukturformeln der Alkohole ermitteln? [714]
2. Wie ist es zu erklären, daß die Alkoholatbildung bei einwertigen Alkoholen nur ein Wasserstoffatom erfassen kann? [714]
3. Vergleichen Sie noch einmal die Esterbildung mit der Salzbildung! ([717] und Lehrgespräch)

E. Prüfungsfragen

1. Was sind Alkoholate?
2. Bilden Sie die Formel für Natriumamylat!
3. Nennen Sie die Formel des Amylbromids!
4. Wie kann man diese Verbindung noch benennen und warum?
5. Was ist ein Ester?
6. Wodurch unterscheidet sich der Ester von dem Salz der anorganischen Chemie?

F. Übungen

Legen Sie sich eine Übersicht an, in der Sie alle Ableitungen von den gesättigten Kohlenwasserstoffen in Gleichungsform niederschreiben und die wesentlichen Punkte der Umsetzungen herausheben! Vervollständigen Sie diese Aufstellung auch nach Durcharbeitung der folgenden Kapitel! Dann werden Sie stets die Übersicht über das Grundgerüst der Kettenverbindungen behalten.

Beispiel:

$$\underset{\text{Methan}}{CH_4} \xrightarrow[+\,OH]{-\,H} \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3 \cdot OH} \quad \text{Alkoholbildung.}$$

C. Lehrgespräch

Lehrer: Wie wird ein Äther gebildet?

Schüler: 2 Molekülen Alkohol wird 1 Molekül Wasser entzogen.

L.: Welcher Parallelvorgang aus der anorganischen Chemie fällt Ihnen hierbei ein?

S.: Die Anhydridbildung. Säureanhydride sind Säure minus Wasser.

L.: Können Sie die Ätherbildung ähnlich formulieren?

S.: Die Äther sind Alkohole minus Wasser. Der Äther ist also ein **Alkohol**anhydrid.

L.: Können Sie ebenso präzis den Aufbau des Äthers schildern?

S.: Die Äther bestehen aus zwei Alkylen, die durch Sauerstoff verbunden sind. Die beiden Alkyle können gleichartig oder verschieden sein.

L.: Im letzteren Falle spricht man von einem gemischten Äther. – **Nennen** Sie den häufigsten und bekanntesten Äther und seine Formel!

S.: Es ist der Diäthyläther. $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$.

L.: Wie können Sie ihn herstellen?

S.: Der Äther entsteht beim Erhitzen des wasserfreien Alkohols mit **konzentrierter** Schwefelsäure, die wasserentziehend wirkt.

L.: Warum müssen Sie bei diesem Experiment sehr vorsichtig sein?

S.: Weil Äther sehr leicht verdampft, und weil die Ätherdämpfe sehr **feuergefährlich** sind und mit Luftsauerstoff an offenen Flammen heftig explodieren.

L.: Aber auch sonst sind Ätherdämpfe nur mit Vorsicht zu genießen.

S.: Sie erzeugen beim Einatmen Bewußtlosigkeit. Äther wird in der Medizin zu kurzen Narkosen verwendet.

L.: Wir hatten eine andere Verbindung kennengelernt, die zur örtlichen Betäubung sehr gut geeignet ist. Welche ist das?

S.: Das Äthylchlorid $C_2H_5 \cdot Cl$, das in flüssiger Form in Glasampullen in den Handel kommt, beim Herausspritzen auf die Haut sofort vergast und dort eine so starke Abkühlung erzeugt, daß die Stelle unempfindlich wird. Die entstehenden Dämpfe des Äthylchlorids wirken ebenfalls narkotisch.

L.: Diese örtliche Betäubung nennt der Arzt auch Lokalanästhesie. Medizinisch ist Ihnen wahrscheinlich noch eine Mischung von Äther und Alkohol bekannt, der Ätherweingeist, der als Nervenbelebungsmittel Verwendung findet.

S.: Von Ätherweingeist habe ich noch nichts gehört.

L.: Er wird in der Drogerie und Apotheke unter der Bezeichnung „Hoffmannstropfen" verkauft.

S.: Ach, richtig! Die reibt man sich doch bei beginnender Ohnmacht auf die Stirn, oder man riecht an der Flüssigkeit.

L.: Nun sagen Sie mir noch, wie die Aldehyde entstehen.

S.: Durch Oxydation von Alkohol, wobei dem Alkoholmolekül zwei Wasserstoffatome entzogen werden.

L.: Erklären Sie den Namen „Aldehyd"!
S.: Es ist ein dehydrierter Alkohol, *Al*kohol *dehyd*rogenatus.
L.: Welche Aldehyde sind Ihnen bekannt?
S.: Der Formaldehyd und der Azetaldehyd.
L.: Was ist Formalin?
S.: Eine 40%ige wässerige Lösung des Formaldehyds, die wegen ihrer keimtötenden Wirkung als Desinfektionsmittel Verwendung findet.
L.: Welche Formel besitzt der Formaldehyd?
S.: H · CHO. Es ist der einfachste Aldehyd, der überhaupt möglich ist.

D. Wiederholung

1. Was zeigt sich beim Vergleich der Summenformeln der Alkohole mit denen der Äther? [723]
2. Worin liegt die Bedeutung der Strukturformeln? [723]
3. Nennen Sie die allgemeinen Eigenschaften der Aldehyde! [726], [727], [729]
4. Welche Eigenschaften besitzt der Formaldehyd? [731]
5. Wozu wird er verwendet? [731]

E. Prüfungsfragen

1. Bilden Sie die Formel des Methyl-äthyl-äthers!
2. Wozu wird Äther verwendet?
3. Wie können Sie Äther herstellen?
4. Was sind Aldehyde?
5. Welches ist das Charaktermerkmal aller Aldehyde?
6. Nennen Sie die Formel des Azetaldehyds!

F. Übungen

Vervollständigen Sie die Aufstellung aus F. Übungen des 98. Kapitels! Prägen Sie sich immer wieder die theoretische Ableitung der einzelnen Verbindungstypen ein!

100. Kapitel: Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe

C. Lehrgespräch

Lehrer: Wodurch unterscheiden sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe von den gesättigten Kohlenwasserstoffen?
Schüler: Sie besitzen zwei oder vier Wasserstoffatome weniger als die gesättigten Verbindungen.

L.: Wie heißen also ihre allgemeinen Formeln?

S.: Die allgemeine Formel der gesättigten Kohlenwasserstoffe ist C_nH_{2n+2}. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bilden Verbindungen vom Typus C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2}.

L.: Was ist die Folge dieses Wasserstoffverlustes?

S.: Es sind zwei bzw. vier Wertigkeiten frei geworden, die sich intramolekular absättigen.

L.: Erläutern Sie diesen Begriff!

S.: Es findet eine Sättigung intra = innerhalb des Moleküls statt.

L.: Wie kann dies geschehen?

S.: Indem Doppelbindungen innerhalb der Kohlenstoffkette auftreten. Zwei Kohlenstoffatome verbinden sich dann durch zwei bzw. drei Valenzen. Es kommt zur Ausbildung von Doppelbindungen oder Dreifachbindungen.

L.: Dann halten sich die betreffenden Kohlenstoffatome wohl besonders fest?

S.: Nein, im Gegenteil. Sie sind bestrebt, die Doppelbindung bzw. Dreifachbindung wieder in eine Einfachbindung zurückzuverwandeln und die frei werdenden Valenzen nach außen hin zu betätigen, wobei sie andere Atome, Radikale oder ungesättigte Verbindungen anlagern.

L.: Welcher Unterschied besteht also zwischen chemischen Umsetzungen der gesättigten und der ungesättigten Verbindungen?

S.: Die gesättigten Verbindungen ersetzen H-Atome durch andere Elemente oder durch Radikale. Die ungesättigten Verbindungen lagern andere Elemente, Radikale oder ungesättigte Verbindungen an, ohne Wasserstoff abzuspalten.

L.: Nennen Sie eine ungesättigte Verbindung mit Doppelbindung in der Kohlenstoffkette!

S.: Das Äthylen. Es ist Äthan C_2H_6 minus zwei Wasserstoffatome, also C_2H_4. Äthylen hat die Strukturformel .

L.: Und welche Verbindung mit Dreifachbindung ist Ihnen bekannt?

S.: Das Azetylen. Es ist Äthylen C_2H_4 minus zwei Wasserstoffatome, also C_2H_2 mit der Strukturformel $H—C \equiv C—H$.

L.: Wie heißen die Verbindungen, die durch Ersatz des Wasserstoffs durch Metalle aus dem Azetylen hervorgehen?

S.: Sie heißen Karbide, z. B. das Kalziumkarbid CaC_2.

D. Wiederholung

1. Woran erkennen Sie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe? [733]
2. Bei welchem chemisch-technischen Prozeß treten ungesättigte Kohlenwasserstoffe auf? [735] und [736]
3. Was verstehen Sie unter dem Explosionsbereich eines Gasgemisches? [738]
4. Wozu wird Azetylen verwendet? [739]
5. Wodurch zeichnet sich das Butadienmolekül aus? [740]

E. Prüfungsfragen

1. Was ist ein Karbid?
2. Schreiben Sie die Strukturformel des Azetylens nieder!
3. Wodurch zeichnet sich das Azetylen aus?
4. Wie wird Kalziumkarbid hergestellt?
5. Wie können wir Azetylen gewinnen?
6. Welche drei Kalziumverbindungen haben wir bei der Herstellung des Azetylens außerdem gebraucht bzw. erhalten, und wie gehen dieselben ineinander über?

F. Übungen

Vervollständigen Sie die Aufstellung aus F. Übungen des 98. und 99. Kapitels!

G. Gesamtwiederholung (94.–100. Kapitel)

1. Was ist ein Alkohol?
2. Wie nennt man den Alkoholrest, der übrigbleibt, wenn man dem Alkoholmolekül die OH-Gruppe entzieht?
3. Was sind zweiwertige (dreiwertige) Alkohole?
4. Wie lautet die Formel des Äthylalkohols und wie wird er hergestellt?
5. Zu welcher Gruppe von Stoffen gehört die Zymase?
6. Was ist $C_5H_{11}OH$?
7. Wo tritt diese Verbindung auf?
8. Wie lautet die Formel des Glyzerins? – Zu welchen Stoffen gehört es?
9. Welche Eigenschaften des Glyzerins sind Ihnen bekannt?
10. Was ist ein Ester?
11. Wie entstehen die Alkoholate?
12. Welcher chemische Vorgang bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen entspricht der Salzbildung der anorganischen Chemie?
13. Was sind Enzyme?
14. Wozu dient Äthylchlorid?
15. Was ist ein Äther?
16. Wie kann man Äther erzeugen?
17. Aus welchen Verbindungen lassen sich die Aldehyde ableiten?
18. Welche Charaktergruppe besitzen die Alkohole?
19. Welche Charaktergruppe besitzen die Aldehyde?
20. Wodurch unterscheiden sich die Charaktergruppen der Alkohole und der Aldehyde strukturmäßig?
21. Welche Verbindungen neigen besonders zur Polymerisation?
22. Was sind ungesättigte Verbindungen?
23. Bei welcher Verbindung können Sie die Polymerisation besonders schön sehen?
24. Welche Formel hat das Azetylen? Wie entsteht es?

C. Lehrgespräch

Lehrer: Was verstehen Sie unter Polymerisation?

Schüler: Polymerisation nennt man die Zusammenlagerung mehrerer gleicher Einzelmoleküle zu höhermolekularen Verbindungen. Diese Aneinanderkettung geht unter dem Einfluß von Katalysatoren ohne Veränderung ihrer Elementarzusammensetzung vor sich.

L.: Hierbei findet entweder eine Absättigung der freien Valenzen innerhalb des Moleküls statt, wobei eine ringförmige Verbindung entsteht, oder die Doppelbindung wird derart aktiviert, daß die Moleküle zu zweiwertigen reaktionsfähigen Radikalen werden, die sich zu langkettigen, hochmolekularen Verbindungen vereinigen. Können Sie mir eine solche nennen?

S.: Eine derartige Verbindung ist der Kautschuk, der sich im Milchsafte tropischer Gewächse findet.

L.: Sein Molekulargewicht beträgt etwa 130000. Aus welcher Stammverbindung baut er sich auf?

S.: Aus dem Isopren, das seiner Strukturformel nach ein Butadien-Abkömmling, und zwar Methyl-Butadien, ist: $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$.

L.: Wie groß ist das Molekulargewicht des Isoprens?

S.: Das Molekulargewicht des Isoprens beträgt $5 \cdot 12 + 8 \cdot 1 = 68$.

L.: Schon aus dieser kurzen Berechnung erkennen Sie die ungeheure Verflechtung von Einzelmolekülen, die zum Aufbau der Kautschukverbindung führt. – Welchen künstlich aufgebauten kautschukartigen Stoff verwenden wir in Deutschland?

S.: Buna.

L.: Woraus ist Buna aufgebaut?

S.: Aus Butadienmolekülen.

L.: Welche Rohstoffe sind zur Gewinnung von Butadien erforderlich?

S.: Es sind die Rohstoffe Kohle, Kalk und Wasser.

L.: Womit beginnt die Fabrikation?

S.: Sie beginnt mit dem Brennen von kohlensaurem Kalk, wobei gebrannter Kalk entsteht. Dieser wird mit Kohle im elektrischen Flammenbogenofen zu Kalziumkarbid CaC_2 niedergeschmolzen. Aus dem Kalziumkarbid entwickelt man unter Hinzufügen von Wasser das Azetylen.

L.: Wozu dient das Azetylen?

S.: Es dient zur Herstellung von Azetaldehyd, indem Wasser an den ungesättigten Kohlenwasserstoff angelagert wird.

L.: Wodurch zeichnen sich die Aldehyde aus?

S.: Sie tragen eine Doppelbindung zwischen der Kohlenstoffkette und dem Aldehydsauerstoff. Diese Doppelbindung löst sich leicht in eine Einfachbindung auf unter Polymerisation der Einzelmoleküle.

L.: Wie verhält sich nun speziell der Azetaldehyd?

S.: Zwei Moleküle Azetaldehyd polymerisieren zu Aldol.

L.: Was ist Aldol chemisch?

S.: Ich weiß nicht recht, wie ich die Frage beantworten soll. Aldol besitzt einerseits die typische Aldehydgruppe —C$\overset{O}{\underset{H}{<}}$, ist also ein Aldehyd. Andererseits besitzt Aldol auch die typische Alkoholgruppe —OH und weist sich damit als Alkohol aus.

L.: Sie haben ganz recht. Aldol ist *Ald*ehyd und Alko*hol* zugleich. Ziehen Sie den Anfang des ersten Wortes und das Ende des zweiten zusammen, so erhalten Sie den Namen der Verbindung.

S.: Jetzt wird mir das alles klar. Es ist ein *Ald*ehydalko*hol*. Nun kann ich mir das auch gut merken.

L.: Welche Eigenschaft tritt beim Aldol wieder auf?

S.: Aldol enthält Sauerstoff in Doppelbindung an der Kohlenstoffkette und kann daher wieder polymerisieren oder Elemente, Radikale und Verbindungen anlagern. In der Bunasynthese lagert Aldol Wasserstoff an.

L.: An welcher Stelle des Moleküls?

S.: An der Stelle der Doppelbindung. Es entsteht Butol.

L.: Wodurch zeichnet sich Butol aus?

S.: Butol besitzt zwei OH-Gruppen, stellt also einen zweiwertigen Alkohol dar.

L.: Wie geht die Fabrikation weiter?

S.: Durch wasserentziehende Mittel wird aus dem zweiwertigen Alkohol das Butadien erzeugt, das zwei Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette besitzt. Der ungesättigte Charakter des Butadiens macht es zur Polymerisation und zur Bildung von Riesenmolekülen sehr geeignet. Aus ihm bauen sich riesige Fadenmoleküle auf, die durch Anlagerung von Schwefelatomen zu netzartig verflochtenen Riesenmolekülen zusammentreten, die kautschukartigen Charakter aufweisen.

D. Wiederholung

1. Beschreiben Sie die Gewinnung von Naturkautschuk! [742]
2. Wozu wird Rohkautschuk verwendet? [742]
3. Was ist Vulkanisation? [743]
4. Wie wird die Vulkanisation durchgeführt? [743]
5. Wie beeinflußt der Schwefelgehalt die Beschaffenheit des Endproduktes? [743]

E. Prüfungsfragen

1. Auf welcher Grundtatsache baut die Buna-Synthese auf?
2. Was verstehen Sie unter „Polymerisation"?
3. Welche bisher besprochenen Verbindungen zeigen besonders die Neigung zur Polymerisation?
4. Welche Produkte entstehen durch Polymerisation aus ihnen?
5. Wie kann Äthylalkohol synthetisch erzeugt werden?

F. Übungen

Wiederholen Sie noch einmal die chemischen Umsetzungen, die wir bisher an den gesättigten Kohlenwasserstoffen kennengelernt haben! Arbeiten Sie hierbei besonders folgende Begriffe klar heraus:
a) Gesättigter Kohlenwasserstoff, ungesättigter Kohlenwasserstoff,
b) Alkohol (einwertig, zweiwertig, dreiwertig), c) Esterbildung,
d) Äther, e) Aldehyd, f) Polymerisation.

102. Kapitel: Die Fettsäuren

C. Lehrgespräch

Lehrer: Wie leiten sich die Fettsäuren von den Methankohlenwasserstoffen ab?
Schüler: Durch Oxydation der Methankohlenwasserstoffe.
L.: Zeigen Sie das an Hand eines Beispiels!
S.: Aus dem Methan entsteht durch Sauerstoffaufnahme zunächst der Methylalkohol.
L.: Bilden Sie die Gleichung dieses Oxydationsvorganges!
S.: $CH_4 + O \longrightarrow CH_3 \cdot OH$.
L.: Wie gelangen Sie nun vom Alkohol zur Fettsäure?
S.: Durch weitere Oxydation über die Zwischenstufe des Aldehyds.
L.: Bilden Sie auch hierfür die Gleichungen!
S.: $CH_3OH - 2\,H \longrightarrow H \cdot CHO$.
L.: Inwiefern ist auch dies eine Oxydation?
S.: Als Oxydation bezeichnet man sowohl die Sauerstoffaufnahme als auch die Wasserstoffabgabe einer Verbindung.
L.: Wie heißt die entstandene Verbindung?
S.: $H \cdot CHO$ ist Formaldehyd.
L.: Wie gelangen Sie nun vom Aldehyd zur Säure?
S.: Durch Hinzufügen von Sauerstoff: $H \cdot CHO + O \longrightarrow H \cdot COOH$. Es entsteht die Ameisensäure.
L.: Wie kam die Verbindung zu diesem Namen?
S.: Sie erhielt ihn wegen ihres natürlichen Vorkommens in den Giftdrüsen der Ameisen.
L.: Wie werden die Namen der Aldehyde gebildet?
S.: Die Namen der Aldehyde leiten sich von den Säuren ab, die sie bei ihrer Oxydation ergeben. Formaldehyd liefert die Ameisensäure. Der Drogenname der Ameisensäure leitet sich vom lateinischen „formica" = Ameise ab.
L.: Wodurch zeichnen sich alle Säuren aus?
S.: Alle Säuren besitzen Wasserstoffatome, welche durch Metalle ersetzbar sind.
L.: Was entsteht beim Ersatz der Wasserstoffatome durch Metalle?
S.: Es entstehen dann die Salze der betreffenden Säure.
L.: Wieviel Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar?

S.: Die Zahl der ersetzbaren Wasserstoffatome ist bei den einzelnen Säuren verschieden groß. Säuren mit einem ersetzbaren H-Atom heißen einbasisch, solche mit zwei ersetzbaren H-Atomen zweibasisch usw.

L.: Wodurch zeichnen sich alle organischen Säuren vor den anorganischen Säuren aus?

S.: Die organischen Säuren besitzen als Charaktergruppe die Karboxylgruppe.

L.: Zeichnen Sie die Strukturformel der Karboxylgruppe auf!

S.: $-C\begin{matrix}=O\\ -O-H\end{matrix}$.

L.: Was stellen Sie beim Betrachten dieser Formel fest?

S.: Der Sauerstoff ist direkt an die Kohlenstoffkette gebunden. Der Wasserstoff hängt mit der Kohlenstoffkette nur indirekt über das Zwischenglied Sauerstoff zusammen.

L.: Wie heißt die Summenformel der Essigsäure?

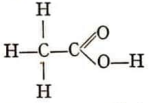
S.: Die Essigsäure hat die Summenformel $C_2H_4O_2$.

L.: Wieviel Wasserstoffatome der Essigsäure sind durch Metall ersetzbar?

S.: Nur ein Wasserstoffatom.

L.: Die Essigsäure besitzt doch aber vier Wasserstoffatome im Molekül. Wie ist es zu erklären, daß nur eines davon durch Metall ersetzt wird?

S.: Die Strukturformel der Essigsäure ist:



Drei Wasserstoffatome sind direkt an Kohlenstoff gebunden und daher nicht ohne weiteres durch Metalle ersetzbar. Der Karboxylwasserstoff allein zeigt keine Kohlenstoffbindung; er wird durch Metalle ersetzt.

L.: Nun gibt es auch zweibasische organische Säuren. Wie müssen diese beschaffen sein?

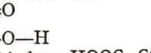
S.: Sie müssen zwei Karboxylgruppen haben.

L.: Wieviel Kohlenstoffatome muß also die denkbar einfachste zweibasische Säure besitzen?

S.: Mindestens zwei Kohlenstoffatome für die beiden Karboxylgruppen.

L.: Versuchen Sie, die Formel dieser einfachsten zweibasischen Säure zu bilden!

S.: Ich setze die beiden Karboxylgruppen mit ihren freien Wertigkeiten zusammen:



L.: Es entsteht dann die Verbindung HOOC · COOH, die den Namen *Oxalsäure* trägt. Die Salze dieser Säure heißen *Oxalate.*

S.: Wie kommt der Name „Oxalsäure" zustande?

L.: Oxalis ist der wissenschaftliche Name für den „Sauerklee".

S.: Also ist Oxalsäure wohl im Sauerklee vorhanden?

L.: Ja. Die Oxalsäure und besonders ihre Salze, die Oxalate, sind in vielen Pflanzen enthalten, so im Sauerklee und Sauerampfer, im Rhabarber und

im Spinat. Da mit zunehmendem Alter der Gehalt an Oxalsäure und Oxalaten steigt, schmecken Rhabarber und Spinat als Junggemüse im zeitigen Frühjahr am besten; später nehmen sie einen strengen, weniger angenehmen Geschmack an. Im Lehrgespräch des 39. Kapitels sprachen wir schon einmal von der Rolle der Oxalsäure im pflanzlichen Stoffwechsel. Erinnern Sie sich daran?

S.: Die Oxalsäure entsteht als giftiges Nebenprodukt des pflanzlichen Stoffwechsels. Da die Pflanze diese Endprodukte nicht ausscheiden kann, werden sie in den Pflanzenzellen durch Kalk neutralisiert. Es entsteht das unlösliche Kalziumoxalat, das in den Zellen auskristallisiert.

L.: Welche Formel hat Kalziumoxalat?

S.: $(COO)_2Ca$.

D. Wiederholung

1. Wie leitet sich die Ameisensäure von den Methankohlenwasserstoffen ab? [746]
2. Wo kommt die Ameisensäure in der Natur vor? [750]
3. Wie können Sie Essigsäure aus Alkohol gewinnen? [752]
4. Welche technischen Verfahren zur Essigsäureherstellung sind Ihnen bekannt? [753]
5. Bilden Sie die Formeln des Aluminium-, Blei- und Kupfersalzes der Essigsäure! [755]
6. Schreiben Sie unter die gebildeten Formeln die Namen der betreffenden Verbindungen! [755]

E. Prüfungsfragen

1. Wie heißt die Formel der Essigsäure?
2. Von welchem Kohlenwasserstoff läßt sie sich ableiten?
3. Wodurch zeichnen sich alle organischen Säuren aus?
4. Was wissen Sie über die Reaktionsstärke der organischen Säuren?
5. Worauf ist die „Stärke" einer Säure zurückzuführen?
6. Was sind Formiate?
7. Was ist Eisessig?
8. Wie heißen die Salze der Essigsäure?

F. Übungen

1. Prägen Sie sich die Ableitung der Fettsäuren von den Methankohlenwasserstoffen gut ein!
2. Wiederholen Sie hierbei die Allgemeinkapitel über Alkohole und Aldehyde!
3. Prägen Sie sich die Formeln der Ameisensäure und der Essigsäure, der Palmitinsäure und der Stearinsäure ein!
4. Arbeiten Sie den Abschnitt über die Karboxylgruppe wiederholt durch!

C. Lehrgespräch

Lehrer: Was versteht man unter Gärung?
Schüler: Den Abbau von Zucker zu Kohlendioxyd und Alkohol.
L.: Dies ist nur *eine* Form der Gärung, nämlich die alkoholische Gärung. – Was ist das Charakteristische an diesem Vorgang?
S.: Es findet die Zersetzung einer Verbindung statt.
L.: Wie verläuft die alkoholische Gärung in der Zuckerlösung?
S.: Es findet eine stürmische Gasentwicklung statt.
L.: Wodurch wird die Gärung hervorgerufen?
S.: Durch Fermente der Hefezellen.
L.: Nun wollen wir von der speziellen Form der alkoholischen Gärung zur Allgemeinerscheinung übergehen: Gärungen sind Zersetzungen organischer Verbindungen, die durch Pilze (Hefe) oder Bakterien als Gärungserreger hervorgerufen werden; bei den Gärungsprozessen entstehen in der Regel Gase, und Wärme wird frei.
S.: Mir ist noch nicht verständlich, warum die Gärungsvorgänge eigentlich ablaufen.
L.: Die meisten Gärungserreger existieren nur unter Luftabschluß. Sie müssen sich daher den Sauerstoff zum Leben durch Zerstörung organischer Verbindungen beschaffen. Bei Zerstörung der organischen Verbindungen wird gleichzeitig Wärme frei, welche die Gärungserreger als Energiequelle brauchen. Im übrigen sind die einzelnen Gärungsvorgänge ganz verschiedener Natur. So ist z. B. die Essigsäuregärung ein reiner Oxydationsvorgang. Bilden Sie hierfür die Gleichung!
S.: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + O_2 \longrightarrow CH_3 \cdot COOH + H_2O$
Äthylalkohol, Sauerstoff, Essigsäure, Wasser

Wodurch wird die Essigsäuregärung verursacht?
L.: Durch Essigsäurebakterien, die Sie in Abb. 18 bei mikroskopischer Vergrößerung sehen. Beschreiben Sie ihre Gestalt!
S.: Es sind kurze, walzenförmige Spaltpilze, die meist zu ganzen Zellenketten vereinigt sind.
L.: Wenn Sie etwas Bier oder Alkohol einige Tage in einem offenen Schälchen im warmen Zimmer stehen lassen, so bildet sich auf der Flüssigkeit eine weiße Haut, die aus unzähligen Essigbakterien besteht. – Kennen Sie noch weitere Gärungsprozesse?



Abb. 18. Essigsäurebakterien bei mikroskopischer Vergrößerung (Vergrößerung 1750)

S.: Ich habe schon einmal von der Milchsäuregärung gehört.
L.: Die Milchsäurebakterien zersetzen den Milchzucker der Milch zu Kohlen-

dioxyd und Milchsäure. Die entstehende Milchsäure fällt das Kasein der Milch aus, wodurch die Milch gerinnt. Bei welcher Gelegenheit lernten wir die Milchsäurebakterien kennen?

S.: Bei Besprechung des Sauerteigs in der Bäckerei.

L.: Richtig! Die Milchsäurebakterien sind auch im Sauerteig vertreten. Sie bewirken die Gärungserscheinungen im Weißkohl bei der Sauerkrautbereitung und verwandeln durch ihre Gärungsprozesse eingelegte Gurken in „saure Gurken".

S.: Aber die Milch unterscheidet sich doch von der Gurke recht erheblich; ist es da nicht verwunderlich, daß beide von den gleichen Bakterien zersetzt werden?

L.: Bei der Milchsäuregärung werden die verschiedensten Zuckerarten durch die Enzyme der Milchsäurebakterien in Milchsäure, Kohlendioxyd und Wasserstoff gespalten. Milchsäurebakterien wirken auch bei der Zersetzung abgestorbener Lebewesen mit. Die entstehende Milchsäure wird durch ihre Einwirkung auf die Muskulatur zur Ursache der Totenstarre.

S.: Bei Besprechung des Sauerteiges erwähnten wir auch Buttersäurebakterien. Worin besteht ihre Tätigkeit?

L.: Buttersäurebakterien treten überall dort auf, wo strenger Abschluß vom Luftsauerstoff erreicht ist. Sie zersetzen Kohlenhydrate aller Art sowie höhere Alkohole in Wasserstoff und organische Säuren. Vor allem tritt bei diesen Zersetzungsvorgängen stets Buttersäure mit auf.

S.: Wo begegnen wir der Buttersäuregärung im Alltag?

L.: Buttersäurebakterien wirken mit beim Ranzigwerden der Butter und anderer Fette; sie spielen eine wesentliche Rolle während der Käsebereitung. Im Haushalt der Natur sind sie von besonderer Bedeutung, da sie auch die Zellulosewände der Pflanzenzellen zersetzen. – Sie kennen noch eine zweite Zellulosegärung, die durch Bakterienwirkung hervorgerufen wird. Welche meine ich wohl?

S.: Es ist die Zellulosegärung durch Darmbakterien, wodurch die Zellwände aufgelöst und die Nährstoffe in den Zellen den Verdauungssäften zugänglich gemacht werden.

L.: Es sind Bazillen, welche die Zellulose zu Methan oder auch zu Kohlensäure und Wasserstoff vergären. Sie finden sich in besonders großer Zahl in den langen Därmen der Pflanzenfresser. Ohne diese Zellulosegärung könnten die Pflanzenfresser ihre Pflanzenkost gar nicht verdauen. – Die Zellulose-Spalter leben außerdem auch im Sumpfe. Wenn Sie den Bodenschlamm eines Sumpfes mit einem Stocke aufrühren, ...

S.: ... dann steigen plötzlich sehr viele, große Gasblasen zur Wasseroberfläche empor. Es ist Sumpfgas, das sich bei der Verwesung von Pflanzenteilen am Grunde des Wassers gebildet hat.

L.: Bakterien zersetzen im Schlamm sumpfiger Gewässer die Pflanzenteile zu Sumpfgas, Kohlendioxyd und Wasserstoff. – Haben Sie schon einmal darüber nachgedacht, warum Stroh und verholzte Pflanzenteile im Düngerhaufen zerfallen?

S.: Nunmehr weiß ich es; sie zerfallen durch Sumpfgasgärung.

L.: Findet diese Zersetzung im Düngerhaufen überall gleichmäßig statt?

S.: Nein. In den Oberflächenschichten bleiben die harten Pflanzenteile länger erhalten; am Grunde des Düngerhaufens zersetzen sie sich schneller.

L.: Wie kommt das?

S.: Es muß sich um Bakterien handeln, die in gleicher Weise wie die Buttersäurebakterien nur an Orten gedeihen, an denen kein Luftsauerstoff zu finden ist.

L.: Richtig! – Wie heißt das Methan noch?

S.: Es heißt auch Sumpfgas oder Grubengas.

L.: Warum trägt es den Namen „Grubengas"?

S.: Weil es in den Steinkohlenbergwerken aus den Kohlenflözen austritt. Es ist besonders gefürchtet, da es in den Bergwerken häufig Explosionen verursacht, die unter dem Namen „Schlagende Wetter" bekannt sind.

L.: Wie kommt das Methan in die Steinkohlenflöze?

S.: Es ist durch Zersetzung von Pflanzenteilen unter Luftabschluß in ähnlicher Weise wie das Sumpfgas entstanden.



Abb. 19
Milchsäurebakterien
(Vergrößerung 1400)

L.: Nun wollen wir uns diese Gärungserreger im mikroskopischen Bilde ansehen. Die Abb. 19 zeigt Ihnen die Milchsäurebakterien. Beschreiben Sie ihre Form!

S.: Die Milchsäurebakterien haben eine ähnliche Gestalt wie die Essigbakterien; sie bilden aber keine langen Zellketten, sondern leben vorwiegend einzeln oder zu zweien.

L.: Auf den Abbildungen 20 und 21 sehen Sie die Buttersäurebazillen und die Sumpfgasbazillen. Was fällt Ihnen an diesen Spaltpilzen auf?

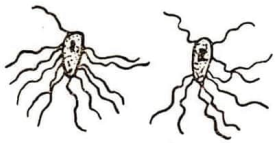


Abb. 20. Buttersäurebazillen (Vergrößerung 1000)

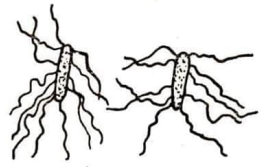


Abb. 21. Sumpfgasbazillen (Vergrößerung 1000)

S.: Diese Kleinlebewesen tragen lange Haare.

L.: Es sind keine Haare, sondern Geißeln. Die schlangenförmigen Windungen zeigen an, daß die Geißeln peitschenartig geschwungen werden; sie dienen als Fortbewegungsorgane. Im Gegensatz zu den glatten Formen der Bakterien sind die Bazillen mit Geißeln ausgestattet, die über den ganzen Körper verteilt sind. Buttersäurebazillen und Sumpfgasbazillen sehen einander sehr ähnlich.

S.: Bei all den verschiedenen Gärungsvorgängen, welche diese Spaltpilze hervorrufen, werden (mit Ausnahme der Essigsäuregärung) Kohlenhydrate zersetzt.

L.: Dies ist aber durchaus nicht immer der Fall! Prinzipiell sind alle typischen organischen Verbindungen vergärbar. Die Eiweißgärung z. B. pflegt man als Fäulnis zu bezeichnen, wenn sie unter Sauerstoffabschluß erfolgt, und als Verwesung, wenn bei ihr Oxydationsprozesse ablaufen.

S.: Welchen Sinn haben diese Zersetzungserscheinungen, die durch Bakterien verursacht werden?

L.: Sie erkennen ihren tieferen Sinn, wenn Sie das Naturgeschehen als Ganzes betrachten. Die Zersetzungsvorgänge durch Spaltpilze sind gleichzeitig die Vorbedingung alles Lebens! Die Spaltpilze zerstören die Tier- und Pflanzenleichen und schaffen Platz für neues Leben auf der Erde.

S.: Die Bakterien sind also gewissermaßen die Totengräber der Natur?

L.: Nicht nur die Totengräber. – Sie verscharren nicht nur, sondern sorgen gleichzeitig dafür, daß alle Stoffwechselprozesse der Lebewesen zu Kreislaufprozessen werden und daß jedes Lebewesen nach seinem Tode die Elemente und Grundbausteine an die Natur zurückgibt, die es einst bei seinem Aufbau aus der Natur entnahm. – Jetzt wissen Sie auch, warum die Bakterien als Spaltpilze bezeichnet werden.

S.: Ja, sie spalten die organischen Verbindungen auf.

L.: Was befähigt sie zu diesen Spaltungsvorgängen?

S.: Der Besitz von Fermenten.

L.: Was bedeutet das Wort „Ferment"?

S.: Es leitet sich vom lateinischen „fermentare" ab und bedeutet „gären".

L.: Daneben kennen Sie wohl auch das Wort „Fermentation"?

S.: Ja. Es wird jetzt viel von Fermentation des selbstgebauten Tabaks gesprochen. Was hat denn die Fermentation mit Gärung zu tun?

L.: Unter Fermentation verstehen wir Aufbereitungsvorgänge an pflanzlichen Rohstoffen, wobei durch Abbau organischer Substanz auch charakteristische Geschmacksstoffe entstehen. So werden der Kakao, der Tee und der Tabak fermentiert, wobei die Bakterien durch ihre Atmung beträchtliche Wärmemengen bilden. Die Tabakblätter beginnen bei der Fermentation zu schwitzen. Auch diese Zersetzungsvorgänge zählen zu den Gärungen.

D. Wiederholung

1. Wie heißen die Salzsäure-Ester? [761]
2. Was sind Fruchtester? [763]
3. Bilden Sie die Formel des Essigsäureäthylesters! [763]
4. Wodurch zeichnen sich die ungesättigten Verbindungen in ihrer Struktur und in ihrem chemischen Verhalten aus? [733], [758] und [759]

E. Prüfungsfragen

1. Wie heißt die Formel der Buttersäure?
2. Welche Eigenschaften der Buttersäure sind Ihnen bekannt?
3. Bei welchen Prozessen bildet sich die Buttersäure?

4. Welche höheren Fettsäuren kennen Sie (Formeln und Namen!)?
5. Nennen Sie die wichtigsten ungesättigten Fettsäuren!
6. Wodurch unterscheiden sich diese ungesättigten Fettsäuren in ihren Formeln von den gesättigten Fettsäuren?
7. Was ist ein Ester?

F. Übungen

1. Was ist ein Alkohol?
2. Woran erkennen Sie die Alkohole?
3. Was verstehen Sie unter ein-, zwei- und dreiwertigen Alkoholen?
4. Nennen Sie die Formel des Glyzerins!
5. Zu welcher Gruppe von Verbindungen gehört das Glyzerin?
6. Erklären Sie die Alkoholatbildung!
7. Erklären Sie die Esterbildung!
8. Wiederholen Sie nochmals die Begriffe „Alkohol", „Alkoholat" und „Ester"! Prägen Sie sich ihre Bildungsweise, ihre Struktur und ihre chemischen Eigenschaften ein!

104. Kapitel: Die Fette

C. Lehrgespräch

Lehrer: In der nebenstehenden Tabelle ist die mittlere Zusammensetzung der Kuhmilch in Prozenten angegeben. — Was ist überhaupt Milch?

Schüler: Milch ist eine Emulsion.

a) Wasser		88 %
b) Fett		3,5 %
c) Eiweiß	Kasein	2,5 %
	Albumin	0,5 %
d) Milchzucker		4,5 %
e) Salze		1 %

L.: Was verstehen Sie unter einer Emulsion?

S.: Eine Mischung zweier Flüssigkeiten, die ineinander nicht löslich sind. In diesem Falle sind Fetttröpfchen in feinster Verteilung im Wasser aufgeschwemmt.

L.: Die Fetttröpfchen bilden feinste, im Wasser schwebende Kügelchen mit einem Durchmesser von etwa 0,003 mm. – Wie kann man das Fett vom Wasser abtrennen?

S.: Bei langem Stehen steigen die Fetttröpfchen zur Oberfläche empor; es sondert sich der Rahm ab.

L.: Heute wird die Trennung meist in Schleudermaschinen, den Zentrifugen, vollzogen. – Was können Sie beim Sauerwerden der Milch feststellen?

S.: Beim Sauerwerden bildet sich in der Milch ein Gerinnsel, der Quark. Woraus besteht dieser denn?

L.: Aus dem Kasein der Milch, einem Eiweißstoff, und Fett. Die Milch gerinnt durch Säureeinwirkung. Wo kommt aber die hierzu notwendige Säure in der Milch her?

S.: Sie entsteht durch Milchsäuregärung.

L.: Was wird hierbei vergoren?

S.: Milchsäurebakterien verwandeln Milchzucker in Milchsäure.

L.: Was bleibt dann von der Milch noch übrig?

S.: Beim Abtrennen des Kaseïns bleibt die Molke übrig, die Albumin und Salze enthält. Das erstere kann noch ausgefällt werden (Molkeneiweiß).

L.: Unter den Salzen sind die Kalk- und Phosphorsalze für die Ernährung besonders wichtig. – Was wird aus dem Quark hergestellt?

S.: Der Käse. – Wie kommt aber die Käsebildung zustande?

L.: Durch Bakterien wird das Kaseïn als Eiweißstoff abgebaut (vergoren); an den chemischen Umsetzungen beteiligen sich auch Schimmelpilze. Den Vorgang der Käsebildung bezeichnet man als Reifung. Es entstehen die verschiedensten Abbauprodukte. Der scharfe Geschmack des Käses z. B. ist auf den Gehalt an Ammoniumsalzen höherer Fettsäuren zurückzuführen. – Wodurch bilden sich die Löcher im Schweizerkäse und in anderen Käsesorten?

S.: Durch Gärungsgase, die in der zähen Masse steckenbleiben.

L.: Die Löcher entstehen also in ähnlicher Weise wie die Löcher im Brot während des Backvorganges. – Wozu verwendet man den Rahm der Milch?

S.: Der Rahm wird im Butterfaß gestoßen, wobei sich die Fetteilchen zusammenklumpen und die Butter bilden; als flüssiger Rückstand bleibt die Buttermilch übrig.

L.: Woraus besteht die Butter chemisch?

S.: Butter ist ein Gemisch von Tripalmitin, Tristearin und Trioleïn.

L.: Außerdem finden sich in der Butter noch Ester niederer Fettsäuren, so vor allem der Buttersäure. Hierdurch unterscheidet sich die Butter von anderen Fetten.

S.: Daher wird die Butter im Sommer so schnell ranzig, weil sich durch Fettspaltung in ihr freie Buttersäure bildet.

L.: Wie können Sie ranzige Butter wieder genießbar machen?

S.: Man muß die gebildete Buttersäure durch Erhitzen austreiben.

L.: Man läßt also die Butter aus. Man kann auch die Butter mit Natriumbikarbonat durchkneten. Dann werden die freien Fettsäuren chemisch gebunden und in ihre Natriumsalze übergeführt. Hierdurch wird der üble Geruch beseitigt. – Der Schmelzpunkt der Butter beträgt etwa 35°. Was ziehen Sie hieraus für Schlüsse?

S.: Aus Tab. 23 [769] entnehme ich, daß der Schmelzpunkt des Tripalmitins 65,5°, der des Tristearins 72° und der des Trioleïns —5° beträgt; also wird vermutlich das Trioleïn einen beträchtlichen Prozentsatz der Butter ausmachen.

L.: Für die Praxis können Sie sich merken, daß die Fette um so leichter verdaulich sind, je mehr Trioleïn sie enthalten, d. h. je weicher sie sind. Wie steht es also mit der Verdaulichkeit bekannter Speisefette?

S.: Butter und Gänsefett sind leichter verdaulich als das feste Schweinefett, und dieses wiederum ist leichter zu verdauen als der Hammeltalg.

L.: Denken Sie daran, daß der Schmelzpunkt der Butter niedriger liegt als unsere Körpertemperatur und daß die Butter eine Emulsion ist. Beide Tatsachen machen die Butter besonders gut verdaulich und bekömmlich.

D. Wiederholung

1. Was sind Emulsionen? [765]
2. Nennen Sie natürlich vorkommende Emulsionen! [765]
3. Was versteht man unter trocknenden Ölen? – Beispiele! [767]
4. Wie werden die Lacke hergestellt? [768]

E. Prüfungsfragen

1. Wie kann man Fettflecke auf physikalischem Wege beseitigen?
2. Wie kann man Fettflecke auf chemischem Wege beseitigen?
3. Woraus bestehen die Fette?
4. Welche Säuren sind am Aufbau der Fette beteiligt?
5. Was versteht man unter Fettspaltung?
6. Wie wird die Fettspaltung technisch durchgeführt?

F. Übungen

Wie kann man aus dem Rohstoff Kohle Seifen gewinnen? Schildern Sie die technischen Prozesse in ihren einzelnen Phasen!

105. Kapitel: Verseifung der Fette – Waschwirkung der Seife

C. Lehrgespräch

Lehrer: Worauf beruht hauptsächlich die reinigende Wirkung der Seife?
Schüler: Die Seifen setzen die Oberflächenspannung des Wassers herab.
L.: Was heißt das?
S.: Seifenlösungen haben ein großes Benetzungsvermögen; sie bilden keine ablaufenden Wassertropfen, sondern hüllen die Gewebe und die Schmutzteilchen ein und weichen den Schmutz los.
L.: Werden die Schmutzteilchen dann vom Wasser fortgespült?
S.: Nein. Die Seife bildet den Seifenschaum aus, der die Schmutzteilchen auf seiner großen Oberfläche aufnimmt und fortschafft.
L.: Wie verhalten sich die Seifenlösungen den fettigen Verunreinigungen gegenüber?
S.: Zwischen den Seifenlösungen und den Fetten findet eine Emulsionsbildung statt. Hierdurch werden die fettigen Verunreinigungen leicht von den Geweben hinweggenommen.
L.: Woraus bestehen die Seifen chemisch?
S.: Es sind die Kalium- oder Natriumsalze höherer Fettsäuren.
L.: Wodurch unterscheiden sich deren Natriumsalze von den Kaliumsalzen?
S.: Die Natriumsalze sind hart und fest; sie werden hauptsächlich zu Kernseifen

verarbeitet. Die Kaliumsalze hingegen enthalten viel Wasser und sind weich; es sind die Schmierseifen.

L.: Können Sie eine chemische Formel für die Seife aufstellen?

S.: Nein. Die Seife entsteht durch Verseifung der Fette. Diese aber sind keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemische von Glyzerinestern der verschiedensten Fettsäuren.

L.: Wie können Sie die Seife definieren?

S.: Die Seife ist ein Gemisch von Natriumsalzen höherer Fettsäuren.

L.: Können Sie mir den Glyzerinester irgendeiner höheren Fettsäure nennen?

S.: Ja, z. B. das Tripalmitin. Es hat die Formel $(C_{15}H_{31} \cdot COO)_3C_3H_5$.

L.: Zeichnen Sie hierfür die Strukturformel auf!

S.:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}C_{15}H_{31}COO \\ | \\ CH{-}C_{15}H_{31}COO \\ | \\ CH_2{-}C_{15}H_{31}COO \end{array}$$

L.: Wie kommt dieser Ester zustande?

S.: Durch Reaktion des dreiwertigen Alkohols Glyzerin mit drei Molekülen Palmitinsäure. Die drei Hydroxylgruppen des Alkohols vereinigen sich mit dem Karboxylwasserstoff der drei Säuremoleküle zu Wasser. Die drei Säurereste lagern sich an Stelle der abgespaltenen OH-Gruppen an den Glyzerinrest an.

L.: Welche chemische Reaktion läuft ab, wenn ein Glyzerinmolekül mit zwei Stearinsäuremolekülen und einem Palmitinsäuremolekül zusammentrifft?

S.: Dann scheiden sich wieder drei Wassermoleküle ab, und es treten zwei Stearinsäurereste und ein Palmitinsäurerest mit dem Glyzerinrest zusammen.

L.: Formulieren Sie den Vorgang!

S.:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \quad C_{17}H_{35}COOH \qquad H \cdot OH \quad CH_2{-}C_{17}H_{35}COO \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH\ OH + C_{17}H_{35}COOH \longrightarrow H \cdot OH + CH{-}C_{17}H_{35}COO \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2OH \quad C_{15}H_{31}COOH \qquad H \cdot OH \quad CH_2{-}C_{15}H_{31}COO \end{array}$$

L.: Das Endprodukt ist also ein gemischter Ester. Bilden Sie den Namen dieser Substanz!

S.: Der Ester besteht aus 2 Säureresten der Stearinsäure und einem Säurerest der Palmitinsäure. Entsprechend der Namenbildung „Tripalmitinsäureglyzerinester" heißt die Substanz „Distearinsäure-monopalmitinsäureglyzerinester". – Neulich lernte ich auf einer Wanderung das Seifenkraut kennen. Hat das auch etwas mit Seife zu tun?

L.: Mit der Seife, die wir besprochen haben, hat das Seifenkraut nichts zu tun. Es enthält eine kompliziert gebaute Ringverbindung, das *Saponin*, das in Wasser wie Seife schäumt. Man verwendete früher die Wurzelstöcke des Seifenkrautes als Seifenersatz zum Waschen. Aber auch heute noch ist die saponinhaltige Rinde des chilenischen Seifenbaumes unter dem Namen „Seifenspäne" oder „Panamaspäne" in den Drogerien zu haben und wird zum Waschen besonders feiner farbiger Gewebe verwendet.

D. Wiederholung

1. Wie werden die Kernseifen hergestellt? [773]
2. Was verstehen Sie unter selbsttätigen Waschmitteln? [779]
3. Wie wirken diese? [779]
4. Was sind Permutite und wie wirken sie? [777]
5. Schildern Sie die Fettverdauung im menschlichen Körper! [780]

E. Prüfungsfragen

1. Was verstehen Sie unter hartem Wasser?
2. Welche chemischen Reaktionen vollziehen sich zwischen der Seife und hartem Wasser?
3. Wie kann man die natürlichen Wässer enthärten?
4. Welche Endprodukte entstehen bei der Enthärtung des Wassers?

F. Übungen

1. Ein mittelhartes Wasser soll in 100 l insgesamt einen Kalkgehalt von 16 g CaO enthalten. (Die Härte des Wassers wird allgemein nach dem berechneten Gehalt an CaO angegeben.) Wieviel Seife (Natriumpalmitinat) wird vernichtet, ehe sich die reinigende Wirkung der Seife entfalten kann?
2. Wieviel Kristallsoda wird verbraucht, um dieses Wasser zu enthärten?
3. Setzen Sie die Ergebnisse von 1 und 2 zueinander in Beziehung!

G. Gesamtwiederholung (101.–105. Kapitel)

1. Nennen Sie die Ausgangsverbindung der gesamten Kettenchemie!
2. Welche homologe Reihe von Verbindungen leitet sich vom Methan ab?
3. Wie heißt die allgemeine Formel dieser Verbindungen?
4. Nennen Sie die vier ersten Glieder dieser Reihe! (Namen und Formeln.)
5. Wie heißen die Hydroxylabkömmlinge der Methankohlenwasserstoffe?
6. Bilden Sie die allgemeine Formel dieser Verbindungen!
7. Wie sind sie von den Ausgangsverbindungen abzuleiten?
8. Was ist ein Alkyl?
9. Nennen Sie die ersten fünf Alkyle und ihre Formeln!
10. Was sind Alkoholate?
11. Wie heißt die Verbindung C_2H_5ONa?
12. Wie sind die Äther aufgebaut?
13. Welches ist der bekannteste Äther und wie lautet seine Formel?
14. Wie entstehen die Aldehyde und wie erklärt sich der Name?
15. Nennen Sie den einfachsten Aldehyd! (Formel und Name.)
16. Wodurch zeichnet sich die Strukturformel aller Aldehyde aus?
17. Wie wirkt sich dieses Merkmal auf das chemische Verhalten des Formaldehyds aus?

18. Wie entstehen die gesättigten Fettsäuren?
19. Wodurch sind alle Fettsäuren charakterisiert?
20. Wie unterscheiden sich die Fettsäuren in ihrer Säurereaktion von den meisten anorganischen Säuren?
21. Nennen Sie die ersten vier Säuren der gesättigten Fettsäurereihe! (Namen und Formeln.)
22. Was geschieht chemisch, wenn Alkohole mit Säuren zusammentreffen?
23. Wie geht diese Reaktion vor sich?
24. Woraus bestehen die Fette?
25. Was sind Seifen?
26. Zu welcher Gruppe von Verbindungen gehört das Glyzerin und wie heißt die Formel?
27. Wie heißen die Salzsäure-Ester allgemein?

H. Lösungen

Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen

94. Kapitel: Aufbau und Einteilung der organischen Chemie

Zu E. Prüfungsfragen

1. Während sich die Atome aller übrigen Elemente nur mit Atomen fremdartiger Elemente oder mit wenigen Atomen der gleichen Art zu Molekülen vereinigen, verbinden sich die Kohlenstoffatome untereinander in unbegrenzter Zahl.
2. Die Kohlenstoffatome treten zu mehr oder weniger langen Kohlenstoffketten oder zu Kohlenstoffringen zusammen.
3. In a) Kettenverbindungen = Verbindungen der Fettreihe,
   b) Ringverbindungen = aromatische Verbindungen.

A. Kettenverbindungen = Verbindungen der Fettreihe

95. Kapitel: Die gesättigten Kohlenwasserstoffe

Zu E. Prüfungsfragen

1. C_nH_{2n+2}. 2. CH_4 = Methan. 3. C_2H_6 = Äthan. 4. C_3H_8 = Propan.

Zu F. Übungen

1. Molekulargewicht $CH_4 = 16$
   $C_2H_6 = 30$
   $C_3H_8 = 44$
   $C_4H_{10} = 58$
   $C_5H_{12} = 72$

2. Molekulargewichtsdifferenz = 14
   = 14
   = 14
   = 14
   (= $-CH_2-$)

96. Kapitel: Die Alkohole

Zu E. Prüfungsfragen

1. CH_3OH
2. a) Durch Trockendestillation von Holz in eisernen Retorten (= Holzgeist),
   b) durch Anlagerung von Wasserstoff an Wassergas, das ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff ist. Die Hydrierung verläuft bei hohem Druck und hoher Temperatur unter Mitwirkung von Katalysatoren.
3. Zur Darstellung von Anilinfarben und Formaldehyd, zur Bereitung von Firnissen und Lacken, als Brennstoff im Spirituskocher und zum Vergällen des Äthylalkohols.
4. Es ist Äthylalkohol, der durch Zusatz des giftigen Methanols und des bitter schmeckenden Pyridins ungenießbar gemacht ist.
5. Weil Weingeist für Trinkzwecke mit hoher staatlicher Steuer belastet ist, während der industriell verwendete Weingeist steuerfrei verkauft werden muß.

Zu F. Übungen

1.—3. Mündliche Aufgaben

4. $\underbrace{CO + H_2}_{\text{Wassergas}} + H_2 \longrightarrow CH_3 \cdot OH$

1 Molvolumen CO + 1 Molvolumen H_2 + 1 Molvolumen H_2 ⟶ 1 Gramm-Mol CH_3OH

22,4 l	22,4 l	22,4 l	32 g
(bei 0°)	(bei 0°)	(bei 0°)	

a) Umrechnung des Molvolumens auf die verlangte Temperatur von 18° C:

$$V_{18} = 22{,}4\left(1 + \frac{18}{273}\right) = 22{,}4 \cdot \frac{291}{273} \approx 23{,}9$$

22,4 l bei 0° entsprechen also 23,9 l bei 18°.

b) Hauptrechnung: 47,8 l Wassergas ergeben 32 g Methylalkohol

5000 l Wassergas ergeben x g Methylalkohol

$$x = \frac{5000 \cdot 32}{47{,}8} \approx 3348$$

Es entstehen 3348 g Methylalkohol (Dichte 0,79). Das sind $\frac{3348}{0{,}79} \approx 4238$ (cm³).

5. Volumenmäßig wird nach der Umsatzgleichung halb so viel Wasserstoffgas zur Hydrierung verbraucht als Wassergas, demnach 2500 l Wasserstoffgas.

97. Kapitel: Das Gärungsgewerbe – Mehrwertige Alkohole

Zu E. Prüfungsfragen

1. Das Enzym Zymase spaltet den Zucker in Alkohol und Kohlendioxyd.
2. Die Zymase findet sich in lebenden Hefezellen.
3. Es entstehen der Propylalkohol und der Amylalkohol, die sich im Fuselöl finden und einen unangenehmen Geruch und Geschmack haben.
4. Der Propylalkohol hat die Formel $C_3H_7 \cdot OH$ und leitet sich vom Propan C_3H_8 ab. Der Amylalkohol $C_5H_{11} \cdot OH$ leitet sich vom Pentan C_5H_{12} ab.
5. $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$.
6. Durch den Besitz von drei OH-Gruppen, welche auf die drei Kohlenstoffatome der Kohlenstoffkette verteilt sind, weist sich das Glyzerin als dreiwertiger gesättigter Alkohol aus.

Zu F. Übungen

1. Eigene Arbeit.
2. a) Herstellung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd [147] – b) Oxydation von Kohlenmonoxyd zu Kohlendioxyd im Wasserstoffkontaktofen [270] – c) Haber-Bosch-Ammoniak-Synthese [272] – d) Die Ammoniakverbrennung (Ostwaldverfahren) zu Stickoxyd [275] – e) Kohleverflüssigung durch das Bergius-Verfahren: Hydrierung im Sumpfofen zu Mittelölen und Hydrierung im Benzinofen zu Leichtölen [371] – f) Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch [381] – g) Wassergas zu Methylalkohol [702] – h) Azetylen zu Azetaldehyd und Äthylalkohol [741] – i) Bunasynthese [744] – k) Aldehyd zu Essigsäure [753] – l) Fetthärtung [771] – m) Fettsäuresynthese [772].
3. Eigene Arbeit.

98. Kapitel: Alkoholate und Ester

Zu E. Prüfungsfragen

1. Alkoholate sind Alkohole, deren Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt ist.
2. $C_5H_{11}ONa$. 3. $C_5H_{11}Br$.
4. Sie heißt auch Bromwasserstoffsäureamylester, denn sie stellt einen Alkohol dar (Amylalkohol), dessen Hydroxylgruppe durch den Säurerest einer Säure (der Bromwasserstoffsäure) ersetzt ist.
5. Ein Ester ist die Verbindung eines Alkyls mit einem Säurerest.
6. Der Ester ist undissoziiert, während das Salz sowohl in wässeriger Lösung als auch im Kristallverband ionisiert ist.

Zu F. Übungen

1. $CH_4 \xrightarrow[+\,OH]{-\,H} CH_3 \cdot OH$ Alkoholbildung
   Methan — Methylalkohol

2. a) $CH_3 \cdot CH_3 \xrightarrow[+\,OH]{-\,H} CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ b) $CH_3 \cdot CH_3 \xrightarrow[+\,2\,OH]{-\,2\,H} CH_2OH \cdot CH_2OH$
   Äthan — Äthylalkohol; Äthan — Glykol (Zweiwertiger Alkohol)

3. a) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \xrightarrow[+\,OH]{-\,H} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$
   Propan — Propylalkohol

   b) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \xrightarrow[+\,3\,OH]{-\,3\,H} CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$
   Propan — Glyzerin (Dreiwertiger Alkohol)

4. $CH_3 \cdot OH \xrightarrow[+\,Metall]{-\,Hydroxylwasserstoff} CH_3 \cdot ONa$ (Alkoholat)
   Methylalkohol — Natriummethylat

5. $CH_3 \cdot OH \xrightarrow[+\,Cl]{-\,OH} CH_3 \cdot Cl$ Alkylhalogenid (Ester)
   Methylalkohol — Methylchlorid

99. Kapitel: Äther und Aldehyde – Polymerisation

Zu E. Prüfungsfragen

1. $CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5$.
2. Als Lösungsmittel für Fette, Farbstoffe, Heilmittel; medizinisch zur Narkose und zur örtlichen Betäubung.
3. Wir erhitzen wasserfreien Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wirkt wasserentziehend und entreißt zwei Molekülen Alkohol ein Molekül Wasser.
4. Es sind Alkohole, denen durch Oxydation zwei Wasserstoffatome entrissen wurden.
5. Der Besitz der $-C\begin{matrix}O\\ \diagup\\ H\end{matrix}$-Gruppe, in der das Sauerstoffatom mittels Doppelbindung direkt an die Kohlenstoffkette gebunden ist.
6. $CH_3 \cdot CHO$.

Zu F. Übungen (Fortsetzung der Aufstellung in F. Übungen des 98. Kapitels)

6. $CH_3 \cdot OH + HO \cdot C_2H_5 \xrightarrow{-H_2O} CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5$ Ätherbildung

   Methylalkohol — Äthylalkohol — Methyläthyläther

   Äther sind „Alkoholanhydride".

7. $CH_3 \cdot OH + O \xrightarrow{-2H} H \cdot C\begin{matrix}O\\ \diagup\\ H\end{matrix} + H_2O$ Aldehydbildung

   Aldehyde sind oxydierte Alkohole.

100. Kapitel: Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe

Zu E. Prüfungsfragen

1. Karbide sind Azetylenabkömmlinge, bei denen der Wasserstoff des Azetylens durch Metall ersetzt ist.
2. $H-C \equiv C-H$.
3. Durch den Besitz einer Dreifachbindung innerhalb der Kohlenstoffkette.
4. Durch Zusammenschmelzen von gebranntem Kalk mit Kohlenstoff im elektrischen Lichtbogen: $CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO\uparrow$.
5. Durch Übergießen von Kalziumkarbid mit Wasser:
   $CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$.
6. Kalk = $CaCO_3$, gebrannter Kalk = CaO, gelöschter Kalk = $Ca(OH)_2$.
   $CaCO_3 \xrightarrow{\text{Brennen}} CaO + CO_2\uparrow$; $CaO + H_2O \xrightarrow{\text{Löschen}} Ca(OH)_2$.

Zu F. Übungen (Fortsetzung der Aufstellung in F. Übungen des 98. und 99. Kapitels)

8. $CH_3 \cdot CH_3 \xrightarrow{-2H} CH_2 : CH_2$ Ungesättigter Kohlenwasserstoff mit Doppelbindung.

   Äthan — Äthylen

9. $CH_2 : CH_2 \xrightarrow{-2H} CH \vdots CH$ Ungesättigter Kohlenwasserstoff mit Dreifachbindung.

   Äthylen — Azetylen

10. $CH_2 : CH_2 + 2Cl \longrightarrow CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ Verbindungsbildung durch Addition, wobei die Doppelbindung in eine Einfachbindung übergeht.
Äthylen — Äthylenchlorid

11. $CH \vdots CH + Ca \longrightarrow CaC_2$ Karbide
Azetylen — Kalziumkarbid

Zu G. Gesamtwiederholung (94.–100. Kapitel)

1. Alkohole sind Kohlenwasserstoffe, bei denen Wasserstoffatome durch OH-Gruppen ersetzt sind.
2. Alkyl.
3. Es sind Alkohole mit 2 (3) Hydroxylgruppen, die auf ebenso viele Kohlenstoffatome der Kette verteilt sind.
4. $C_2H_5 \cdot OH$.
   a) Durch Vergärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten durch die Zymase der Hefe (Kartoffelspiritus, Wein, Bier);
   b) durch Anlagerung von Wasser an Azetylenmoleküle und nachfolgende Anlagerung von Wasserstoff an den entstandenen Azetaldehyd (Karbidspiritus);
   c) aus der Sulfitablauge der Zellulosefabriken (Sulfitspiritus).
5. Zu den Enzymen.
6. Amylalkohol.
7. Amylalkohol tritt als Nebenprodukt bei der alkoholischen Gärung im Fuselöl auf.
8. $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$. — Glyzerin ist ein dreiwertiger Alkohol.
9. Glyzerin ist eine sirupartige Flüssigkeit von süßem Geschmack. Sie ist stark hygroskopisch und trocknet nicht ein. Gefrierschutzmittel.
10. Ester sind die Reaktionsprodukte zwischen Alkoholen und Säuren; sie bestehen aus Alkyl + Säurerest.
11. Durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs eines Alkohols durch Metall.
12. Die Esterbildung.
    Säure + Base = Salz + Wasser; Säure + Alkohol = Ester + Wasser.
13. Enzyme sind Katalysatoren, die von Lebewesen (Pflanzen, Tieren und Menschen) gebildet werden.
14. Äthylchlorid dient zur örtlichen Betäubung, da es große Verdunstungskälte erzeugt (Lokalanästhesie = örtliche Empfindungslosigkeit).
15. Äther bestehen aus zwei Alkylen, die durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten werden.
16. Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf wasserfreien Alkohol.
17. Aldehyde bilden sich aus Alkoholen durch Dehydrierung (Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen).
18. Die —OH-Gruppe.
19. Die $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$-Gruppe.
20. Beim Alkohol ist der Wasserstoff an Sauerstoff und dieser an die Kohlenstoffkette gebunden. Beim Aldehyd hängen beide direkt an der Kohlenstoffkette, der Sauerstoff in Doppelbindung.
21. Ungesättigte Verbindungen.
22. Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen zwei C-Atomen.
23. Beim Formaldehyd, aus dessen wässeriger Lösung sich bei längerem Stehen durch Polymerisation ein fester, weißer Stoff, der Paraformaldehyd, ausscheidet.
24. $HC \equiv CH$. Durch Einwirkung von Wasser auf Kalziumkarbid.

101. Kapitel: Azetylen als Ausgangsprodukt organischer Großsynthesen

Zu E. Prüfungsfragen

1. Auf dem Additionsvermögen ungesättigter Verbindungen, das sich oft in der Neigung zur Polymerisation kundtut.
2. Es ist das Zusammenlagern von Einzelmolekülen zu Doppelmolekülen, Dreifachmolekülen usw., wobei die Doppelbindungen in Einfachbindungen übergehen.
3. Der Formaldehyd, der Azetaldehyd, das Butadien und das Isopren.
4. Der Formaldehyd polymerisiert zu dem festen weißen Paraformaldehyd. Der Azetaldehyd bildet unter Einwirkung von konz. Schwefelsäure den Paraldehyd, indem drei Einzelmoleküle ringförmig zusammentreten. Durch Einwirkung von Natronlauge treten zwei Moleküle Azetaldehyd zum Aldol zusammen.
   Das Butadien bildet die Ausgangsverbindung des Buna-Kautschuks, das Isopren die Ausgangsverbindung des Naturkautschuks.
5. Kohlenstoff und Kalzium bauen das Kalziumkarbid auf, aus dem Azetylen gewonnen wird. Durch Anlagerung von Wasser an Azetylen entsteht der Azetaldehyd, der durch Anlagerung von Wasserstoff in den Äthylalkohol übergeht.

Zu F. Übungen

Eigene Arbeit.

102. Kapitel: Die Fettsäuren

Zu E. Prüfungsfragen

1. $CH_3 \cdot COOH$.
2. Aus dem Äthan durch Oxydation über die Zwischenstufen des Äthylalkohols und Azetaldehyds.
3. Durch den Besitz der Karboxylgruppe $-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix}$.
4. Die einbasischen organischen Säuren reagieren nur schwach sauer mit Ausnahme der Ameisensäure und der Essigsäure, die zu den mittelstarken Säuren zählen.
5. Ein Teil der vorhandenen Säuremoleküle zerfällt in H-Ionen und Säurerest-Ionen. Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen (Dissoziationsgrad) bestimmt die Stärke der Säure, da die Wasserstoff-Ionen die Säurewirkung hervorrufen.
6. Die Salze der Ameisensäure.
7. Wasserfreie, konzentrierte Essigsäure.
8. Azetate.

Zu F. Übungen

Eigene Arbeit.

103. Kapitel: Die höheren Fettsäuren – Esterbildung

Zu E. Prüfungsfragen

1. $C_3H_7 \cdot COOH$.
2. Buttersäure ist von öliger Beschaffenheit und riecht unangenehm ranzig.
3. Buttersäure bildet sich bei der Fettspaltung durch Hitze, ferner bei der Buttersäuregärung von Zucker und Stärke, welche durch Buttersäurebazillen verursacht wird.
4. Die Palmitinsäure $C_{15}H_{31} \cdot COOH$ und die Stearinsäure $C_{17}H_{35} \cdot COOH$.
5. Die Ölsäure und die Linolsäure.
6. Sie haben zwei bzw. vier Wasserstoffatome weniger im Molekül als die gesättigten Fettsäuren.
7. Das Reaktionsprodukt zwischen Säure und Alkohol. Der Ester besteht aus Alkyl und Säurerest.

Zu F. Übungen

1. Ein Alkohol ist ein Hydroxylabkömmling der Kohlenwasserstoffe.
2. An dem Besitz von OH-Gruppen, die an die Stelle von Wasserstoffatomen getreten sind.
3. Einwertige Alkohole besitzen eine OH-Gruppe, zweiwertige besitzen zwei und, dreiwertige Alkohole besitzen drei OH-Gruppen.
4. $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$.
5. Das Glyzerin ist ein dreiwertiger Alkohol.
6. Die Alkoholatbildung kommt durch den Ersatz des Hydroxylwasserstoffs von Alkoholen durch Metall zustande.
7. Bei der Esterbildung vereinigt sich die Hydroxylgruppe eines Alkohols mit dem abspaltbaren Wasserstoff einer Säure zu Wasser, während das Alkyl mit dem Säurerest zu einem Ester zusammentritt.
8. Eigene Arbeit.

104. Kapitel: Die Fette

Zu E. Prüfungsfragen

1. Durch Lösen des Fettes in Äther, Chloroform, Benzin, Benzol oder Schwefelkohlenstoff.
2. Durch Verseifen des Fettes mit schwachen Laugen, z. B. mit Salmiakgeist, und Auswaschen der gebildeten wasserlöslichen Seifen.
3. Aus Gemischen von Glyzerinestern höherer Fettsäuren.
4. Besonders die Palmitinsäure. die Stearinsäure, die Ölsäure und die Linolsäure.
5. Fettspaltung ist die Aufspaltung der Glyzerinester in freies Glyzerin und freie Fettsäure.
6. Durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf die Fette.

Zu F. Übungen

Durch die Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch werden aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff unter Katalysatorenwirkung Kohlenwasserstoffe aufgebaut, wobei 10% Paraffin anfällt. Durch besondere Führung der Katalyse kann man als Endprodukt des Fischer-Tropsch-Verfahrens bis 50% Paraffin erhalten([381] und [382]). Die anfallenden Paraffine werden durch Oxydation in Fettsäuren umgesetzt [772] und diese durch Laugen in Seifen verwandelt [773].

Zu E. Prüfungsfragen

1. Hartes Wasser enthält lösliche Kalzium- und Magnesiumsalze, und zwar vor allem Kalziumbikarbonat und Kalziumsulfat. Die meisten natürlichen Wässer sind mehr oder weniger hart.
2. Die im Wasser gelösten Kalziumsalze reagieren mit dem fettsauren Natrium (= Seife) unter Bildung von fettsaurem Kalzium und wasserlöslichen Natriumsalzen. Das fettsaure Kalzium = Kalkseife ist im Wasser unlöslich und fällt aus.
3. Durch Sodazusatz.
4. Das Natriumkarbonat (= Soda) reagiert mit den löslichen Kalziumsalzen durch Austausch der Metalle. Es bilden sich lösliche Natriumsalze, und unlöslicher Kalk (= Kalziumkarbonat) fällt aus. Die Kalziumsalze werden also chemisch gebunden und können nicht mehr mit Seifenmolekülen reagieren.

Zu F. Übungen

1. $\underset{40\ 16}{Ca\,O}$

56 g CaO entsprechen 40 g Ca
16 g CaO entsprechen x g Ca

$$x = \frac{16 \cdot 40}{56} \approx 11{,}4$$

In 100 l des verwendeten Waschwassers sind 11,4 g Ca gelöst.

$$\underset{2 \cdot 278}{2\,C_{15}H_{31}COONa} + \underset{40}{Ca} \longrightarrow (C_{15}H_{31}COO)_2Ca$$

40 g Ca binden 556 g Natriumpalmitinat
11,4 g Ca binden y g Natriumpalmitinat

$$y = \frac{11{,}4 \cdot 556}{40} \approx 158$$

158 g Seife werden durch den Kalkgehalt dieser 100 l Wasser niedergeschlagen und gehen für die Reinigungswirkung verloren.

2. $\underset{\text{Kristallsoda}}{Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O} + Ca^{\cdot\cdot} \longrightarrow CaCO_3 + 2\,Na^{\cdot}$

$\underset{40}{\overset{286}{}}$

40 g Ca-Ionen werden durch 286 g Kristallsoda niedergeschlagen
11,4 g Ca-Ionen werden durch z g Kristallsoda niedergeschlagen

$$z = \frac{11{,}4 \cdot 286}{40} \approx 81{,}5$$

81,5 g Kristallsoda sind zu dieser Wasserenthärtung erforderlich.

3. Um beim Verbrauch von 100 l mittelhartem Wasser (Härtegehalt = 16 g CaO) den Verlust von 158 g Seife zu vermeiden, muß man das Wasser vor dem Waschen durch Zusatz von 81,5 g Kristallsoda enthärten.

Zu G. Gesamtwiederholung (101.–105. Kapitel)

1. Das Methan CH_4 ist die Ausgangsverbindung der Kettenchemie.
2. Die homologe Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe oder Methankohlenwasserstoffe.

3. C_nH_{2n+2}.
4. Methan CH_4, Äthan C_2H_6, Propan C_3H_8 und Butan C_4H_{10}.
5. Die Alkohole.
6. $C_nH_{2n+1} \cdot OH$.
7. Durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die OH-Gruppe.
8. Es ist die Allgemeinbezeichnung für die Radikale der gesättigten Kohlenwasserstoffe; ihre Allgemeinformel heißt $(C_nH_{2n-1})^I$.
9. Methyl $(CH_3)^I$, Äthyl $(C_2H_5)^I$, Propyl $(C_3H_7)^I$, Butyl $(C_4H_9)^I$ und Amyl $(C_5H_{11})^I$.
10. Es sind Alkoholabkömmlinge, bei denen der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt ist.
11. Natriumäthylat.
12. Äther bestehen aus zwei Alkylgruppen, welche durch ein Sauerstoffatom verbunden sind.
13. Der Diäthyläther oder kurz „Äther" genannt, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$.
14. Durch Oxydation der Alkohole, wobei dem Alkoholmolekül durch Sauerstoff zwei Wasserstoffatome entrissen werden (Alkohol dehydrogenatus).
15. Formaldehyd $H{-}C\begin{matrix}=O\\ -H\end{matrix}$.
16. Durch den Besitz der Aldehydgruppe $-C\begin{matrix}=O\\ -H\end{matrix}$, welche eine Doppelbindung aufweist.
17. Durch den Besitz der Doppelbindung zeigt das Aldehydmolekül starkes Additionsvermögen. Die Formaldehydmoleküle vereinigen sich zu höhermolekularen Verbindungen (Polymerisation). Durch die Doppelbindung haben die Aldehyde reduzierende Eigenschaften; sie sind bestrebt, die Doppelbindung in eine Einfachbindung überzuführen.
18. Durch Oxydation der Aldehyde, und zwar durch Sauerstoffaufnahme.
19. Durch den Besitz der Karboxylgruppe —COOH.
20. Durch ihre schwache Säurereaktion (Ausnahme: Essigsäure und Ameisensäure sind mittelstarke Säuren).
21. Ameisensäure $H \cdot COOH$, Essigsäure $CH_3 \cdot COOH$, Propionsäure $C_2H_5 \cdot COOH$ und Buttersäure $C_3H_7 \cdot COOH$.
22. Es findet eine Esterbildung statt.
23. Die Hydroxylgruppe des Alkohols vereinigt sich mit dem Karboxylwasserstoff zu Wasser. Der Alkoholrest, das Alkyl, vereinigt sich mit dem Säurerest zu einem Ester.
24. Die Fette bestehen aus Gemischen von Glyzerinestern höherer Fettsäuren.
25. Seifen sind die Kalium- bzw. Natriumsalze höherer Fettsäuren.
26. Zu den dreiwertigen Alkoholen; seine Formel ist $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$.
27. Die Alkylchloride.

Best.-Nr. 16330/24 1.–10. Tsd. – Lizenz Nr. 334 – 1000/49-IV-17 – Verfaßt von einer Autoren-Arbeitsgemeinschaft – Herausgeber: Volk und Wissen Verlag GmbH, Berlin/Leipzig – Schriftleitung: Leipzig S 3, Arthur-Hoffmann-Straße 175 – Satz: Offizin Haag-Drugulin, Leipzig (M 103) – Druck: Bonneß & Hachfeld, Potsdam