

Sigmar
Späuszus

organische Chemie

BA21

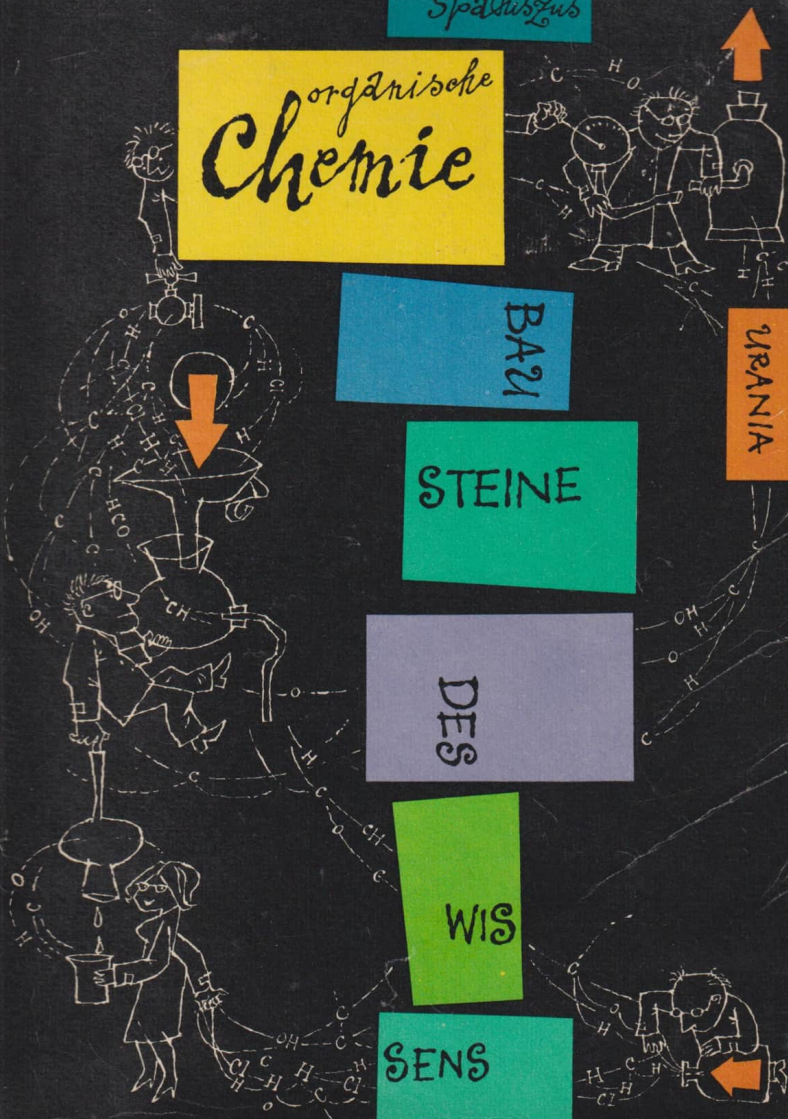
STEINE

DES

WIS

SENS

URANIA



BAUSTEINE DES WISSENS

URANIA-VERLAG

SIGMAR SPAUSZUS

Streifzüge durch die organische Chemie

LEIPZIG · JENA · BERLIN

1. Auflage 1.-12. Tausend · Alle Rechte vorbehalten
Copyright 1964 by Urania-Verlag Leipzig/Jena/Berlin,
Verlag für populärwissenschaftliche Literatur
VLN 212/475/19/64 · ES 18 C 5
Illustrationen, Einband und Schutzumschlag: Heinz Bormann
Satz: VEB Graphische Werkstätten Leipzig
Lithographien: Meißner & Buch, Leipzig
Druck und Buchbinderei: Karl-Marx-Werk, Pößneck
Printed in the German Democratic Republic

Die ersten Schritte

Am 22. Februar 1828 schrieb der junge Chemiker Friedrich Wöhler, der seit einigen Jahren als Chemielehrer an der Gewerbeschule in Berlin tätig war, einen Brief an seinen väterlichen Freund und Lehrmeister Jöns Jacob Berzelius, den berühmten schwedischen Forscher. Wöhler war in der Chemie kein Unbekannter mehr. Einmal sprach für ihn sein langjähriger Aufenthalt bei Berzelius, und dann war es ihm nur wenige Monate zuvor gelungen, erstmals reines, metallisches Aluminium aus dessen Verbindungen herzustellen, eine Leistung, die in Fachkreisen Aufsehen erregt hatte. Wöhler hatte damals Berzelius davon Mitteilung gemacht und Lob und Anerkennung erhalten.

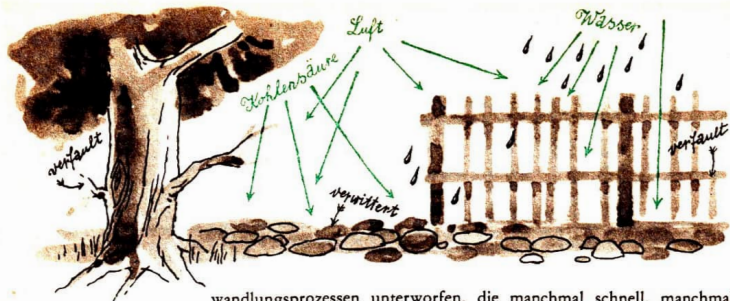
Auch diesmal hatte er eine wichtige Nachricht bereit.

„... ich kann sozusagen mein chemisches Wasser nicht halten und muß Ihnen sagen, daß ich Harnstoff machen kann, ohne dazu Nieren oder überhaupt ein Tier, sei es Mensch oder Hund, nötig zu haben...“, schrieb er. Ausführlich erläuterte er seine Versuche, teilte mit, daß er von zwei allbekannten anorganischen Verbindungen ausgegangen war, dem Ammoniak und der Zylansäure, die ein weißes Salz ergaben, das nicht die Reaktionen des eigentlich erwarteten Ammoniumzylanats zeigte. Wöhler hatte analysiert, hatte verglichen und war schließlich zu der Feststellung gekommen, daß es sich bei der neuen Verbindung um den *Harnstoff* handelte, der im tierischen Organismus gebildet und mit dem Harn ausgeschieden wird.

Diese *Synthese des Harnstoffs*, „... ein Beispiel von der künstlichen Erzeugung eines organischen, und zwar sogenannten animalischen Stoffes aus anorganischen Stoffen“, stellte etwas unerhört Neues dar und ging in die Geschichte der Chemie ein. Doch um das zu verstehen, wollen wir etwas weiter ausholen.

Man kann die *Chemie* als die *Wissenschaft von den Stoffen und deren Umwandlungen* definieren. Damit wird schon das sehr weite Arbeitsgebiet umrissen. Denn stofflich ist alles, was uns als Materie umgibt. Das Glas der Fensterscheibe, der Zucker in der Rübe, die uns umgebende Luft, der Pflasterstein auf der Straße, das Holz des Baumes, sie alle bestehen aus Stoffen. Und endlich befinden sich die Stoffe nicht in einem Zustand der Ruhe und Beständigkeit, sondern sind stetigen Um-





wandlungsprozessen unterworfen, die manchmal schnell, manchmal langsam vorstatten gehen, so daß wir sie nicht ohne weiteres wahrnehmen. Das Holz des Baumes verbrennt oder verfault, wobei es in andere Stoffe übergeführt wird. Sogar der feste und unvergängliche Pflasterstein wird unter dem Einfluß von Luft, Wasser und Kohlensäure verwittern. Die Luft spielt im Lebenskreislauf von Mensch, Tier und Pflanze eine entscheidende Rolle, sie gibt den Anstoß zu stofflichen Umwandlungen und wird selbst in andere Verbindungen überführt. So lassen sich unendlich viele weitere Beispiele anführen.

Mit der Erkenntnis der Vielzahl der Stoffe und der Einordnung derselben in den Bereich der Chemie war der Mensch bestrebt, hier eine Ordnung und Systematik zu schaffen. Mitte des 17. Jahrhunderts begründen Jungius und Boyle den *Elementbegriff*, worunter sie *Grundstoffe* verstehen, die sich nicht mehr in einfachere zerlegen lassen. Dem gegenüber stehen die *Verbindungen*, die aus einzelnen Elementen aufgebaut sind. Während die Zahl der Elemente sehr begrenzt ist – heute kennt man wenig mehr als 100, und diese Zahl wird sich auch zukünftig nicht mehr nennenswert erhöhen –, gibt es viel mehr chemische Verbindungen. Ihre Zahl dürfte gegenwärtig bei 1 Million liegen, und täglich kommen weitere Verbindungen hinzu, die man in der Natur neu entdeckt oder im Laboratorium synthetisch hergestellt hat.

Eine Million Verbindungen, eine imponierende Zahl! Ist es da überhaupt möglich, diese Vielfalt zu überschauen und zu beherrschen?

Die Frage ist durchaus berechtigt, und man müßte sie verneinen, wollte man alle diese Stoffe voneinander isoliert ohne Zusammenhang betrachten. Man hat aber ein System entwickelt, das alle Elemente, alle Verbindungen in sich nach einem sinnvollen Schema aufnimmt und angibt, in welche Gruppen man sie einzureihen hat. Dadurch wird die Vielzahl geordnet und leichter übersehbar.

Man unterscheidet also einmal Elemente und Verbindungen. Letztere teilt man weiter ein in die beiden umfassenden Klassen der *anorganischen* und *organischen Verbindungen*, die dann in eine große Zahl kleinerer Gruppen gegliedert werden.

Die Unterteilung in anorganische und organische Verbindungen erschien notwendig, als man um die Mitte des 18. Jahrhunderts immer mehr Verbindungen kennenlernte, die aus dem Tier- und Pflanzenreich stammten. Diese Stoffe unterschieden sich in ihrem allgemeinen Ver-

halten und in ihrer Zusammensetzung grundsätzlich von den Substanzen der „toten“, der anorganischen Natur. So lag es nahe, zwischen diesen beiden Verbindungsklassen zu unterscheiden, sie in organische und anorganische Stoffe zu trennen. Berzelius benutzte im Jahre 1806 erstmals die Bezeichnung „organische Chemie“.

Aber noch eine weitere, sehr entscheidende Eigentümlichkeit sollte den organischen Stoffen zukommen. Ihre Entstehung brachte man direkt mit dem Wirken einer besonderen imaginären Kraft, der „Lebenskraft“, in Zusammenhang, die nur in der belebten Welt, und zwar im Organismus der Tiere und Pflanzen, existieren und wirksam sein sollte. Die „rohen und gemeinen anorganischen Kräfte“ wären nicht imstande, organische Verbindungen zu bilden.

Diese Vorstellungen dominierten zu Beginn des 19. Jahrhunderts. Berzelius, einer der Hauptverfechter der Lebenskraft, schrieb im Jahre 1815: „Allein bei all unseren Kenntnissen von der Bildung unseres Körpers, als Maschine betrachtet, und von dem wechselweisen Verhalten der Grundstoffe untereinander, liegt doch die Ursache der meisten Erscheinungen im tierischen Körper so tief vor unseren Blicken verborgen, daß wir sie gewiß nie entdecken werden. Wir nennen diese verborgene Ursache Lebenskraft.“ Noch deutlicher wurde es von einem anderen Chemiker ausgedrückt, wobei es heißt: „Was sich in den Gefäßen organischer Körper aus den Grundstoffen bildet, das macht kein Chemiker in Kolben und Schmelztiegel nach.“ Es wurde daher als ein nutzloses Unterfangen betrachtet, Naturstoffe wie Fette, Alkohol, Farbstoffe und dergleichen im Laboratorium synthetisch herzustellen. Zwar konnte man sie in ihre Elemente zerlegen, doch hielt man zu ihrer Neubildung das Wirken dieser geheimnisvollen Lebenskraft für erforderlich. Es wurde die Meinung vertreten, daß „die Lebenskraft gänzlich außerhalb der anorganischen Elemente liege und nicht eine ihrer ursprünglichen Eigenschaften wie Schwere, Undurchdringlichkeit, elektrische Polarität usw. bedeute“. Was sie ist, wie sie entsteht und endigt, begriff man nicht.

Der Mensch konnte zwar schon lange verschiedene Naturstoffe gewinnen, wie etwa den Alkohol durch Gärung von Zucker. Doch war dies keine echte Synthese. Ausgangsstoffe bei diesem Prozeß waren in jedem Falle organische Verbindungen. Es fand lediglich die Umwandlung eines organischen Stoffes in einen anderen statt. Ganz abgesehen davon, daß der Mensch die Vorgänge wohl auslösen und beeinflussen konnte, die Umwandlung des Zuckers in Alkohol jedoch auf Stoffwechselprozesse von Hefepilzen zurückgeführt werden mußte. Es erschien aber prinzipiell unmöglich, den Alkohol – um bei diesem Beispiel zu bleiben – aus anorganischen Stoffen oder aus seinen Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufzubauen.

Diese Anschauungen waren weit verbreitet und entsprachen voll und ganz dem idealistischen Weltbild jener Zeit. Eine Notwendigkeit, die Lebenskraft auszuschalten, bestand somit nicht. Im Gegenteil, jeder Versuch dazu wurde von vornherein mit Skepsis und Unmut betrachtet, oft sogar als Gotteslästerung angesehen.



Um so höher ist deshalb die Harnstoffsynthese durch Wöhler zu bewerten. Die Widerlegung des Dogmas einer besonderen Lebenskraft hat die Entwicklung der jungen organischen Chemie in starkem Maße beeinflusst. Darüber hinaus hat sie auch auf Philosophie und Weltanschauung ausgestrahlt. Dies spürte wohl auch Wöhler, wenn er seine berühmt gewordene Abhandlung „Über die künstliche Bildung des Harnstoffs“ mit den vorsichtigen Worten schloß: „Ich enthalte mich aller Betrachtungen, die sich in Folge dieser Tatsachen so natürlich darbieten.“

Wöhlers Arbeit fand in Fachkreisen bald uneingeschränkte Anerkennung, wenn man auch oft versäumte, die notwendigen Konsequenzen zu ziehen. Berzelius, der die wissenschaftliche Leistung Wöhlers wohl zu schätzen wußte, blieb trotzdem bis zu seinem Tode im Jahre 1848 ein Anhänger der Lebenskraft. Auf der anderen Seite schrieb Liebig im Jahre 1831, daß er die Arbeiten von Berzelius über die Traubensäure und die Harnstoffsynthese Wöhlers als den ersten Anfang einer eigentlichen wissenschaftlichen organischen Chemie ansehe. Jetzt gelang es auch, in kurzer Zeit weitere neue organische Verbindungen aus anorganischen Stoffen herzustellen, wodurch die Theorie der Lebenskraft immer mehr erschüttert wurde. Und wenige Jahre später schrieben Wöhler und Liebig in einer gemeinsamen Arbeit über die Harnsäure: „Die Philosophie der Chemie wird aus dieser Arbeit den Schluß ziehen, daß die Erzeugung aller organischen Materien, insoweit sie nicht mehr dem Organismus angehören, in unseren Laboratorien nicht allein wahrscheinlich, sondern als gewiß betrachtet werden muß. Zucker, Salicin, Morphin werden künstlich hervorgebracht werden. Wir kennen freilich die Wege noch nicht, weil uns die Vorglieder unbekannt sind, aus denen diese Materien sich entwickeln, allein wir werden sie kennenlernen.“

Wir wissen heute, wie sehr sich diese Voraussagen in der Folgezeit bewahrheitet haben.

Während sich also der Inhalt der Begriffe „organische“ und „anorganische“ Stoffe wandelte, blieben die Bezeichnungen erhalten. Traditionen sind manchmal stärker als Zweckmäßigkeit. Das ist in diesem Falle auch gar nicht so schlimm. Kein Mensch wird heute noch in der organischen Chemie eine Lebenskraft walten sehen. Für den Chemiker sind organische Verbindungen solche Stoffe, die stets das Element Kohlenstoff gebunden enthalten. Dies gilt ohne Ausnahme und stellt eine so typische Eigentümlichkeit dar, daß man berechtigt von einer *Chemie der Kohlenstoffverbindungen* spricht.

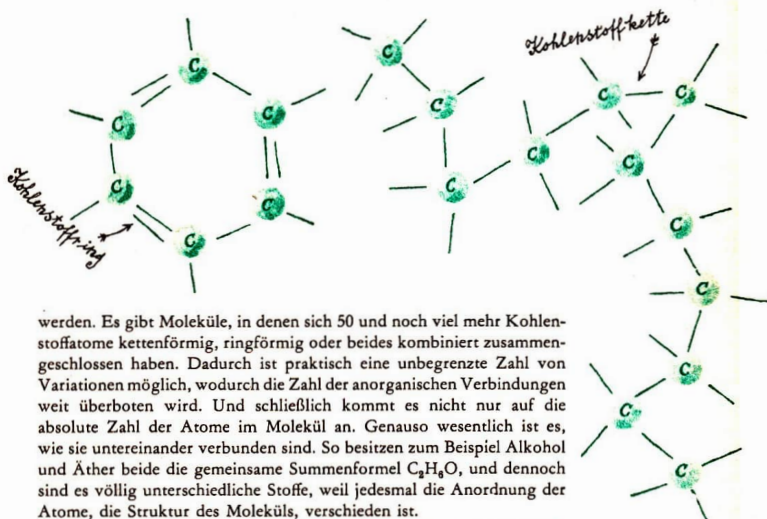
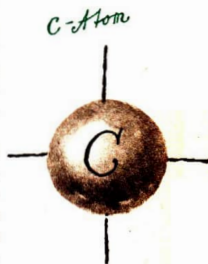
Man soll aber auch nicht zu kleinlich sein und die Grenze zwischen der organischen und der anorganischen Chemie zu scharf ziehen. Es gibt keine Grenzlinie, sondern eher ein *Grenzgebiet*. Eine Reihe von Verbindungen, wie die Kohlensäure und ihre Salze, sind hier einzuordnen. Man zählte sie schon immer zu den anorganischen Stoffen und hatte seine Gründe dafür; denn diese Stoffe passen sich gut in die Reihe der anderen anorganischen Säuren und Salze ein. Andererseits gibt es Abkömmlinge der Kohlensäure, die wie der Harnstoff als ausgesprochene



organische Verbindungen zu betrachten sind. Und wenn es unbedingt sein muß, darf man auch die Kohlensäure dazu zählen. Solche Grenzfälle gibt es aber glücklicherweise nur sehr wenig, und in den weitaus meisten Fällen ist eine eindeutige Einordnung der Stoffe leicht durchzuführen.

Kohlenstoff ist also stets ein Bestandteil organischer Verbindungen. Natürlich müssen noch Atome anderer Elemente als weitere Komponenten vorhanden sein. Dies kann Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, die Halogene oder in Ausnahmefällen auch noch dies oder jenes andere Element sein. Auch das ist wieder charakteristisch für die organische Chemie. Aus der großen Zahl von rund 100 Elementen sind es nur knapp 10, die die unübersehbare Menge der organischen Verbindungen bilden.

Wie ist diese Tatsache zu verstehen? Die Erklärung ist in erster Linie darin zu suchen, daß die Kohlenstoffatome in besonders ausgeprägtem Maße die Fähigkeit besitzen, sich untereinander zu binden. Der Kohlenstoff selbst besitzt nur 4 Valenzen, die natürlich sehr schnell erschöpft wären, würde er nur Atome anderer Elemente binden. Tatsächlich kann er aber einen Teil seiner Wertigkeiten gegen andere vierwertige Kohlenstoffatome absättigen, wodurch neue Bindungsmöglichkeiten gegeben



werden. Es gibt Moleküle, in denen sich 50 und noch viel mehr Kohlenstoffatome kettenförmig, ringförmig oder beides kombiniert zusammengeschlossen haben. Dadurch ist praktisch eine unbegrenzte Zahl von Variationen möglich, wodurch die Zahl der anorganischen Verbindungen weit überboten wird. Und schließlich kommt es nicht nur auf die absolute Zahl der Atome im Molekül an. Genauso wesentlich ist es, wie sie untereinander verbunden sind. So besitzen zum Beispiel Alkohol und Äther beide die gemeinsame Summenformel $C_4H_{10}O$, und dennoch sind es völlig unterschiedliche Stoffe, weil jedesmal die Anordnung der Atome, die Struktur des Moleküls, verschieden ist.

Eine andere Frage scheint notwendig. Ist es denn überhaupt sinnvoll, die Gesamtheit der Stoffe in organische und anorganische Verbindungen zu unterteilen? Selbstverständlich ist es sehr erfreulich, wenn man die

Vielzahl der Substanzen in immer kleinere Gruppen aufgliedern kann, man hat ein leichteres Arbeiten und eine bessere Übersicht. Ist man aber berechtigt, gerade die Kohlenstoffverbindungen auszusondern? Das muß auf jeden Fall befürwortet werden. Die organischen Stoffe besitzen eine ganze Reihe gemeinsamer Eigenschaften und unterscheiden sich in verschiedenen Punkten sehr wesentlich von den anorganischen. So sind die meisten organischen Verbindungen brennbar, zersetzen sich beim Erhitzen, verkohlen oder zerfallen in andere Spaltprodukte. Dabei braucht die Temperatur in vielen Fällen gar nicht besonders hoch zu sein. Wir haben es sicherlich schon erlebt, daß die Mehlsuppe anbrannte, Fleisch verkohlte, Alkohol, Benzin oder Holz brannte, Fette sich bereits bei relativ niedrigen Temperaturen unter Abscheidung unangenehmer Gerüche zersetzten. Dies kennen wir von den anorganischen Stoffen in der Regel nicht. Wir können Kochsalz oder Wasser nicht anbrennen, Kalk, Gips oder Lehm sehr hoch erhitzen, ohne daß diese Stoffe zerfallen oder irgendeine andere Veränderung erleiden, von einem Wechsel des Aggregatzustandes abgesehen. Das hat natürlich zur Folge, daß man in der organischen Chemie teilweise andere Arbeitsmethoden anwenden muß als in der anorganischen.

Wir hörten, daß organische Verbindungen sich aus recht wenigen Elementen aufbauen. Dies wirkt sich natürlich auf die Analyse derartiger Stoffe aus. Was nützt es mir zu wissen, irgendeine Verbindung bestehe aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Es gibt Zehntausende der unterschiedlichsten Stoffe, die ebenfalls aus diesen drei Elementen aufgebaut sind. Der Organiker wird also unbedingt danach trachten müssen, festzustellen, in welchem Verhältnis sich die Elemente in der Verbindung befinden und wie groß ihre absolute Zahl ist, aus wieviel Atomen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff usw. das Molekül besteht. Es muß also in oft sehr mühseliger Arbeit die Struktur, der Bau des Moleküls, erforscht werden. Alles Dinge, die in der anorganischen Analyse wohl auch wichtig sind, aber nicht in so entscheidendem Maße in den Vordergrund treten.

Ein weiterer Unterschied besteht in der Art der *Bindung der Atome* im Molekül. Nach unseren heutigen Kenntnissen besitzen alle Atome einen Kern, der den überwiegenden Teil der Masse in sich vereinigt, und Elektronen, die den Kern in bestimmten Bahnen umkreisen. Der Kern



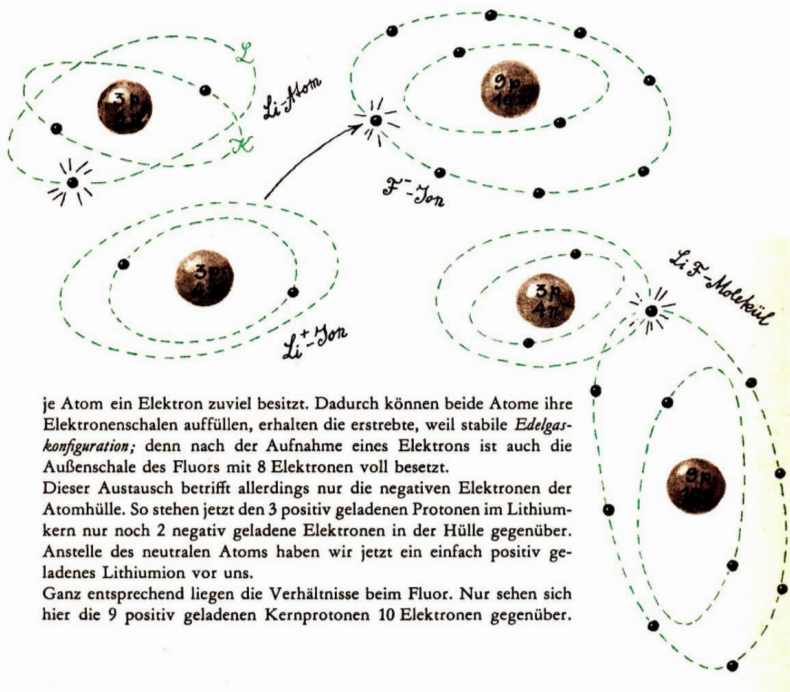
-  = Proton (+)
-  = Neutron
-  = Elektron (-)



wiederum ist aus den positiv geladenen *Protonen* und den neutralen, elektrisch ungeladenen *Neutronen* aufgebaut. Die Neutronen unterscheiden sich nicht in der Masse, wohl aber in der Ladung von den Protonen. So ist also der Atomkern Träger einer positiven Ladung, deren Größe von der Zahl der Protonen abhängt. Im allgemeinen ist jedoch ein Atom neutral. Dies ist natürlich nur bei der gleichen Zahl negativer Ladungseinheiten möglich, die in diesem Falle durch die Elektronen gestellt werden.

Die Anzahl der Elektronen, die einen Atomkern umkreisen, braucht nicht immer gleich zu sein. Unter bestimmten Voraussetzungen können in begrenztem Umfang Elektronen hinzukommen oder aber das Atom verlassen. Im ersten Fall kommt es dadurch zur Ausbildung einer negativen Überschußladung, das Atom wird zum *Ion*, hier zum Anion. Fehlen dagegen Elektronen, so dominiert die positive Kernladung, wir erhalten ein Kation.

Wir wollen uns dies an einem Beispiel verdeutlichen. Treffen etwa Lithium- und Fluoratom aufeinander, so gibt jedes Lithiumatom das einsam auf der Außenschale kreisende Elektron an das Fluor ab, das nun



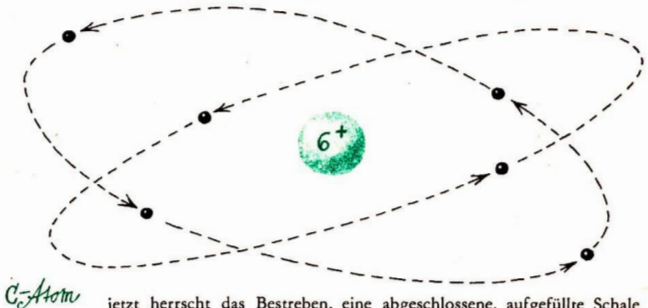
je Atom ein Elektron zuviel besitzt. Dadurch können beide Atome ihre Elektronenschalen auffüllen, erhalten die erstrebte, weil stabile *Edelgas-konfiguration*; denn nach der Aufnahme eines Elektrons ist auch die Außenschale des Fluors mit 8 Elektronen voll besetzt.

Dieser Austausch betrifft allerdings nur die negativen Elektronen der Atomhülle. So stehen jetzt den 3 positiv geladenen Protonen im Lithiumkern nur noch 2 negativ geladene Elektronen in der Hülle gegenüber. Anstelle des neutralen Atoms haben wir jetzt ein einfach positiv geladenes Lithiumion vor uns.

Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse beim Fluor. Nur sehen sich hier die 9 positiv geladenen Kernprotonen 10 Elektronen gegenüber.

Es kommt zur Ausbildung eines einfach negativ geladenen Fluorions. Bekanntlich ziehen sich entgegengesetzte Ladungen an. Es bildet sich also aus je einem Lithium- und Fluorion ein Lithiumfluoridmolekül, das allerdings in Wasser dissoziiert, das heißt in seine freien Ionen zerfällt. Aber auch im festen Zustand finden wir noch die Ionen wieder. Hier sind sie in bestimmter Ordnung in ein Kristallgefüge eingebaut. Da diese Bindung auf dem Vorhandensein von elektrisch entgegengesetzt geladenen Ionen basiert, spricht man von einer *heteropolaren Bindung*, von einer *Ionenbindung*.

Bei den organischen Stoffen handelt es sich dagegen meist um eine *homöopolare* oder *Atombindung*, die den Zusammenhalt der Atome im Molekül besorgt. Wie schon gesagt, kommt es dabei nicht zur Ausbildung von Ionen. Die neutralen Atome als solche bleiben erhalten. Sehen wir uns als Beispiel die Verhältnisse beim Kohlenstoff an. Im Kern befinden sich 6 Protonen, auf der kernnahen K-Schale 2 und auf der L-Schale 4 Elektronen, die somit zur Hälfte aufgefüllt ist. Auch



jetzt herrscht das Bestreben, eine abgeschlossene, aufgefüllte Schale und somit die Edelgaskonfiguration zu erhalten. Dies wäre auf zweierlei Art möglich. Einmal könnten die 4 Elektronen auf der L-Schale abgegeben werden, es bliebe dann nur noch die vollbesetzte K-Schale übrig. Oder es würden noch 4 Elektronen zusätzlich in die L-Schale aufgenommen und diese somit aufgefüllt. Dabei würden sich jedesmal Kohlenstoffionen bilden. Von einer Atombindung könnten wir in diesem Falle nicht sprechen.

In Wirklichkeit verläuft der Bindungsvorgang auch anders. Gerade die Tatsache, daß sich der Kohlenstoff in der Mitte der ersten Periode des Periodensystems befindet, seine Außenschale nur zur Hälfte aufgefüllt ist, gibt ihm eine besondere Bedeutung. Sowohl die Aufnahme als auch die Abgabe von 4 Elektronen ist nicht so einfach. Nehmen wir an, zuerst wird 1 Elektron abgegeben. Die Folge ist, daß die 6 Kernladungen stärker auf die noch verbleibenden 5 Elektronen wirken können. Die Abgabe des zweiten Elektrons ist also bereits erschwert. Wird es dennoch abgetrennt, so wirken die 6 Protonen auf nur noch 4 Elektronen, die noch fester gebunden werden. Die energetischen

Verhältnisse führen aber dahin, daß die anziehenden Kräfte zwischen Protonen und Elektronen, die überschüssigen Ladungen der Protonen, bald so groß werden, daß eine Ablösung weiterer Elektronen nicht mehr eintreten kann.

Aber auch die Aufnahme von 4 zusätzlichen Elektronen stößt im Prinzip auf die gleichen Schwierigkeiten. Je mehr Elektronen in die L-Schale eingebaut werden, desto größer ist natürlich auch der Überschuß an negativen Ladungen. Gleichsinnige Ladungen stoßen sich ab. Also wird es diesen zusätzlichen Elektronen immer schwerer gemacht, gegen die abstoßenden Kräfte anzukommen und sich in die L-Schale einzugliedern. Da in jedem Falle relativ viel Elektronen abgegeben oder eingebaut werden müssen, kommt es in unserem Falle nicht zur Ausbildung von Kohlenstoffionen. Dies ist aber doch bei anderen Atomen möglich, zum Beispiel beim Blei? Hier befinden sich auf der Außenschale der Atome wie beim Kohlenstoff ebenfalls 4 Elektronen. Dennoch vermag jedes Bleiatom 2 oder gar 4 Elektronen abzugeben unter Bildung recht stabiler Ionen.

Der Einwand ist durchaus berechtigt. Doch liegen in diesem Fall die Verhältnisse etwas anders als beim Kohlenstoff. Es kommt nämlich nicht nur darauf an, wieviel Elektronen auf der Außenschale kreisen. Es ist genauso wesentlich, in welcher Entfernung vom Kern sie sich befinden. Sehen wir uns zuerst den Kohlenstoff an. Zwischen der Außenschale und dem Atomkern befindet sich nur noch die K-Schale mit ihren zwei Elektronen. Infolge der geringen Entfernung tritt die anziehende oder abstoßende Kraft des Kernes besonders deutlich in Erscheinung. Anders liegen die Dinge beim Bleiatom. Hier ist der Abstand Außenschale-Kern sehr groß, außerdem werden die Kernladungen durch eine ganze Reihe mit negativen Elektronen besetzter Innenbahnen abgeschirmt. Hier haben es die Elektronen leichter, aus der Außen-

Pb-Atom



schale herauszutreten und dabei positiv geladene Ionen zurückzulassen. Oder denken wir an Metallatome wie Chrom oder Molybdän, die 6 oder gar 7 Elektronen ihrer Außenschale abzugeben vermögen. Das ist nur möglich, weil mehrere dazwischenliegende Elektronenschalen die Kernladung abschirmen. Ein Beispiel soll uns dies etwas plausibler machen. Stellen wir uns einen Jahrmarkt vor, auf dem ein Akteur, sagen wir ein Zauberkünstler, inmitten einer dichten Menschenmenge seine Tricks vorführt. Er wird auf die Zuschauer in seiner unmittelbaren Nähe zweifellos eine größere Anziehungskraft ausüben als auf die Menschen am Außenrand der Menge, die ihn nur noch undeutlich sehen oder hören kann. Sie werden sich eher ablenken lassen, werden eher woandershin gehen oder sich mit ihrem Nachbar unterhalten. Wie haben wir uns aber die Atombindung vorzustellen, die bei den meisten organischen Stoffen anzutreffen ist? Sehen wir uns die einfachste organische Verbindung, das Methan mit der Formel CH_4 , an.

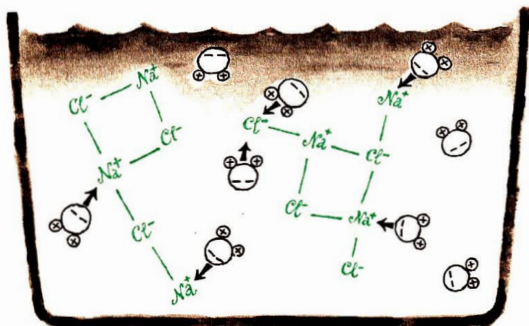


Hier wird jedes Molekül aus 1 Kohlenstoff- und 4 Wasserstoffatomen gebildet. Auch jetzt steht die Ausbildung einer abgeschlossenen Schale im Vordergrund. Wie soll dies aber geschehen, wenn keine Elektronen ausgetauscht werden dürfen? Die Gründe für dieses „Verbot“ haben wir ja soeben kennengelernt. Das Ziel ist aber auch erreicht, wenn sich das Elektron des Wasserstoffatoms und eines des Kohlenstoffatoms zu einem *gemeinsamen Elektronenpaar* zusammenschließen, das dann beide Atome umkreist. Im Methanmolekül könnten 4 solcher Elektronenpaare gebildet werden. Dies hätte zur Folge, daß das Kohlenstoffatom *scheinbar* 8 Elektronen (also die Schale des Edelgases Neon), jedes Wasserstoffatom *scheinbar* 2 Elektronen, wie wir es beim Helium finden, besitzen würde. Durch die Bildung dieser Elektronenpaare ist damit die Auffüllung der Schalen ohne Aufnahme fremder Elektronen erzielt worden. In Wirklichkeit gehört natürlich zu jedem Atom nur die Hälfte des jeweiligen Elektronenpaares.

Diese gemeinsamen Elektronenpaare stellen nun die Kraft dar, die die Atome im Molekül zusammenhält. Sie werden in der üblichen Zeichensprache des Chemikers als Valenzstrich wiedergegeben. Das Molekül selbst ist aus neutralen Atomen aufgebaut, im Gegensatz zu vielen anorganischen Stoffen, deren Moleküle aus entgegengesetzt geladenen Ionen bestehen.

Das hat natürlich manche abweichende Eigenschaften zur Folge. Betrachten wir als Beispiel die *Löslichkeit*. Für viele anorganische Substanzen ist Wasser das ideale Lösungsmittel. Nicht ohne Grund, denn in den Wassermolekülen dominiert die Ionenbindung, wobei die entgegengesetzten Ladungen infolge ihrer räumlichen Lage dem Molekül den Charakter eines *Dipols* verleihen. Dennoch ist natürlich das Molekül im ganzen gesehen neutral, da sich die beiden positiven und negativen Ladungen kompensieren. Kommen nun diese Wasserdipole an einen Stoff, dessen Moleküle aus Ionen aufgebaut sind, so richten sie sich

Wasserdipol



aus, wenden sich so, daß sie den Ionen des festen Stoffes jeweils die entgegengesetzte Ladung zukehren. Dadurch treten natürlich Anziehungskräfte auf. Die unmittelbare Folge ist, daß sich die Wassermoleküle rücksichtslos und energisch in das Kristallgitter des festen Stoffes zwängen, es auseinanderreißen und die Ionen zerstreuen. Man spricht vom Lösen des Stoffes, wobei er in seine Molekülbestandteile, in Ionen dissoziiert. In der Lösung selbst sind die Ionen von einer Hülle ausgerichteter Wasserdipole, Wassermoleküle, umgeben, wodurch ihr Zusammentreten zu Molekülen sehr erschwert wird.

Ganz anders ist es bei den organischen Stoffen. Infolge der Atombindungen liegen im Molekül neutrale Atome vor, und die Wasserdipole besitzen keine Möglichkeit, ihre elektrostatischen Kräfte wirksam werden zu lassen. Wie Erbsen von einer Stahlplatte prallen sie ab. Wenn sich solch ein Stoff löst, so geht die Zerteilung im Lösungsmittel nur bis zu den Molekülen ohne Bildung von Ionen. Da Wasser bei den

organischen Stoffen im allgemeinen seine Dipolkräfte nicht ausspielen kann, ist es hier ein Lösungsmittel wie jede andere Flüssigkeit. So rangiert es in der Reihe Alkohol, Äther, Benzol, Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff usw. nicht an der ersten Stelle. Der alte Spruch, nach dem sich Gleiches in Gleichem löst, findet hier seine Bestätigung. Natürlich gibt es auch organische Verbindungen, die in Wasser mehr oder weniger ausgeprägt in Ionen dissoziieren. Man kennt eine beträchtliche Zahl von organischen Säuren, die natürlich Wasserstoffionen liefern müssen, sollen sie Säurecharakter aufweisen. Auch Basen, Salze oder andere Stoffgruppen dissoziieren. Doch findet hier die Ionenbildung nicht am Kohlenstoffatom, sondern gewöhnlich am Sauerstoff- oder Stickstoffatom statt. Und zudem stellen sie den weitaus kleineren Teil der organischen Stoffwelt dar.

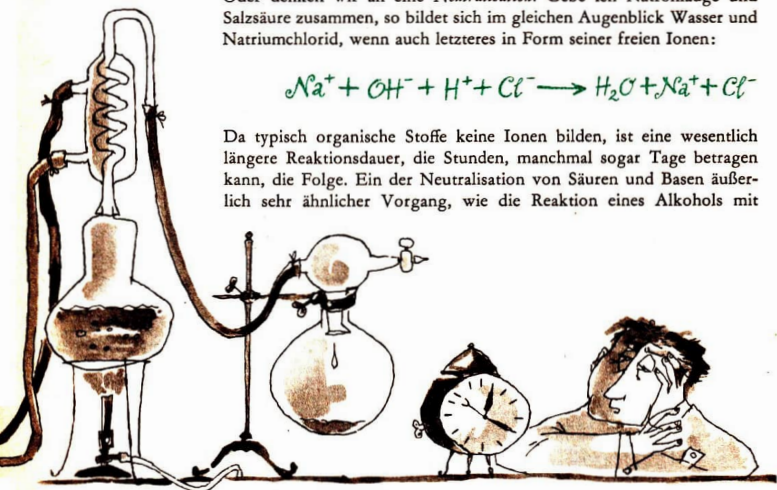
Auch die oft wesentlich längere *Reaktionsdauer* vieler organischer Prozesse läßt sich durch die besondere Art der Bindung erklären. Ionen stellen nämlich unter gegebenen Bedingungen sehr reaktionsfähige Partikel dar. Gebe ich etwa zu einer Lösung von Bariumchlorid, die also Barium- und Chlorionen enthält, Schwefelsäure, so vereinigen sich die Bariumionen mit den Sulfationen der Schwefelsäure unter Bildung eines unlöslichen weißen Niederschlages von Bariumsulfat. Die Reaktionszeit ist dabei unmeßbar klein:



Oder denken wir an eine *Neutralisation*. Gebe ich Natronlauge und Salzsäure zusammen, so bildet sich im gleichen Augenblick Wasser und Natriumchlorid, wenn auch letzteres in Form seiner freien Ionen:



Da typisch organische Stoffe keine Ionen bilden, ist eine wesentlich längere Reaktionsdauer, die Stunden, manchmal sogar Tage betragen kann, die Folge. Ein der Neutralisation von Säuren und Basen äußerlich sehr ähnlicher Vorgang, wie die Reaktion eines Alkohols mit



einer Säure unter Bildung eines Esters und Wasser, bedarf deshalb einer relativ langen Reaktionszeit:



In der organischen Chemie wird man sich also oft auf eine Reaktionsdauer von Stunden, vielleicht sogar von Tagen einstellen müssen, währenddessen man nur von Zeit zu Zeit das Thermometer in dem Umsetzungskolben zu kontrollieren hat.

Und schließlich ist bei Reaktionen zwischen organischen Verbindungen die *Ausbeute* an den Endprodukten eine meist ungewisse Größe. Lasse ich etwa eine bestimmte Menge Wasserstoff mit Sauerstoff reagieren, so ist es eine einfache stöchiometrische Rechenaufgabe, das Gewicht des entstehenden Wassers zu bestimmen. Beide Gase setzen sich praktisch vollständig um. Wesentlich schwieriger wird es bei organischen Reaktionen. Zwar kann man auch hier eine vollständige Umsetzung annehmen und eine theoretische Ausbeute errechnen, doch wird sich diese selten mit der praktisch gefundenen decken. Oft bleibt die tatsächliche Ausbeute um viele Prozente unter der theoretischen. Nebenreaktionen, verursacht durch die langen Reaktionszeiten, und eine unvollständige Einstellung des Gleichgewichtes sind dafür mitverantwortlich.

Das mag an Beispielen genügen. Man sieht bereits, daß die organische Chemie teilweise eigenen Regeln gehorcht. Damit ist sie aber nicht unbedingt komplizierter und läßt sich nicht schwerer erlernen. Sie ist nur anders. Man kann sogar sagen, daß sie in ihrem ganzen Aufbau, ihrer Gliederung einfacher, systematischer ist als die anorganische Chemie. Besonders angenehm berührt die Konstanz der Wertigkeiten. Während wir von den meisten „anorganischen Elementen“ gewöhnt sind, daß sie einmal in der und dann wieder in jener Wertigkeitsstufe erscheinen, ist der Kohlenstoff stets vierwertig, der Sauerstoff immer zweiwertig und der Wasserstoff einwertig. Auch der Stickstoff und der Schwefel sind im Wechsel ihrer Wertigkeitsstufen wesentlich bescheidener. So wie man Stein auf Stein eines Baukastens zu einem Turm aufeinanderlegt, kann man Atomgruppe und Atomgruppe zu den kompliziertesten Verbindungen aneinanderfügen. Wenigstens auf dem Papier. Ob es in der Praxis auch so glatt geht, ist gewöhnlich eine andere Frage.



Die ersten Stoffe

„Die organische Chemie kann einen jetzt ganz toll machen. Sie kommt mir wie ein Urwald der Tropenländer vor, voll der merkwürdigsten Dinge, ein ungeheures Dickicht, ohne Ausgang und Ende, in das man sich nicht hineinwagen mag.“

Diese Sätze schrieb im Jahre 1838 Friedrich Wöhler an Berzelius. Da gerade Wöhler wenige Jahre zuvor mit der Synthese des Harnstoffs einen entscheidenden Beitrag zur Begründung der organischen Chemie geleistet hatte, konnte man doch annehmen, daß er diesen Zweig der Chemie überschaute. Noch war die Zahl der bekannten organischen Verbindungen gering im Vergleich zu heute. Mußte es also nicht für einen Chemiker wie Wöhler ein leichtes sein, sich hier hindurchzufinden? Ist es dann heute überhaupt noch möglich, in die organische Chemie einzudringen, wenn sie schon damals ein führender Chemiker als ein auswegloses Dickicht ansah? Muß es nicht von Anfang an als ein nutzloses Beginnen erscheinen?

Die Jahre seit 1838 brachten nicht nur eine zahlenmäßige Zunahme der organischen Substanzen. Hand in Hand damit lief auch die Erforschung und feste Fundierung des schon vorhandenen Materials. Man lernte die Stoffe analysieren, in Gruppen mit verwandter Struktur und ähnlichen Eigenschaften zusammenfassen, man fand Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten, die vorher noch verborgen gewesen waren. Die zurückliegenden 125 Jahre verliefen für die Entwicklung der organischen Chemie ähnlich, wie wir es auch bei anderen Wissensgebieten finden. In der ersten Zeit waren die Arbeiten vorwiegend nach der quantitativen Seite ausgerichtet, liefen auf eine Vermehrung der Zahl der Stoffe hinaus, wobei die theoretische Fundierung in den Hintergrund trat. Erst später war es möglich, auf Grund des vorliegenden umfangreichen Materials und der gesammelten Erfahrungen nach Zusammenhängen zu forschen, nach dem Wie und Warum zu fragen, die Vielfalt zu ordnen und zu beherrschen. Selbstverständlich blieb das Bestreben vorhanden, neue Stoffe zu finden und zu analysieren, und das gilt auch uneingeschränkt für die Gegenwart und Zukunft. Doch werden heute diese Arbeiten auf einer festen und breiten Grundlage durchgeführt, erhalten von Beginn an eine klare Zielsetzung und Richtung und tragen damit zur Ergänzung und Vertiefung des schon Erkannten bei.

Stellen wir uns vor, wir befänden uns auf einer kleinen Lichtung inmitten eines riesigen Urwaldes. In der ersten Zeit würden die Sätze von Wöhler durchaus zutreffen. Unmittelbar um uns Wildnis, Dickicht, unwegsames und unbekanntes Gebiet. Doch dann werden wir sicher



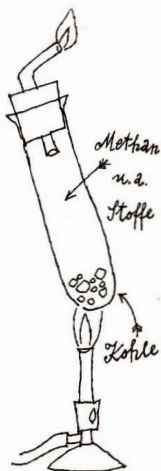
darangehen, das uns umgebende Dickicht zu lichten, werden Wege und Pfade anlegen, und nach vielen Jahren erscheint uns der ehemals finstere Urwald um die Lichtung herum als ein gepflegter Park, der gut zu überschauen und bequem zu durchstreifen ist. Zwar sind hier und da noch kleine Dickungen geblieben, sind wir auch jetzt noch nach wie vor vom unwegsamen Urwald umschlossen, nur daß sich dieser in weiter Ferne befindet. Unser Aktionsradius hat sich erweitert, und vieles liegt offen vor uns, was einst geheimnisvoll und unzugänglich war. Es ist allerdings nicht so, daß uns nichts Unbekanntes, keine weitere Arbeit mehr bliebe. Ganz im Gegenteil, je weiter wir von der Lichtung aus roden und arbeiten, desto häufiger werden die Berührungspunkte mit der noch unerforschten Wildnis. Und noch eins kommt hinzu. Wir haben inzwischen wertvolle Erfahrungen sammeln können, wissen recht gut, was uns erwartet und wie wir die Sache anzupacken haben.

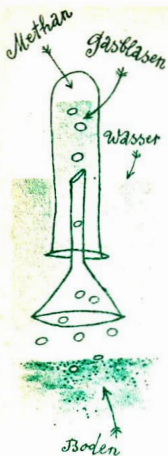
So ist es auch mit einer Wissenschaft im allgemeinen und mit der organischen Chemie im besonderen. Im erforschten Gebiet erscheint sie uns logisch und klar, ist sie in ihren Zusammenhängen übersichtlicher als etwa die anorganische Chemie, doch birgt sie noch sehr viele Probleme, die einer Lösung harren und dann wieder zu weiteren Fragen Anlaß geben.

Suchen wir uns also einen Weg, der in die Welt der organischen Stoffe führt. Nehmen wir zu Beginn einen solchen, der gerade, breit und übersichtlich verläuft und nicht gleich in einer Sackgasse endet!

Fragen wir nach der *einfachsten organischen Verbindung*. Wir wissen bereits, daß sie Kohlenstoff enthalten muß, mindestens ein Atom je Molekül. Außerdem muß Wasserstoff beteiligt sein, von dem wir 4 Atome an den 4 Valenzen des Kohlenstoffatoms unterbringen können. So kommen wir zu einem Stoff mit der Formel CH_4 , dem *Methan*, einem farblosen, ungiftigen Gas. Wir können es, wenn wir wollen, als den Adam aller organischen Verbindungen bezeichnen. Wenn wir ein oder mehrere der 4 Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen austauschen, lassen sich von ihm sämtliche organischen Substanzen ableiten.

Der Nichtchemiker wird sich unter dem Methan nicht allzuviel vorstellen können und vielleicht denken, dieses Gas sei sehr selten und unwichtig. Das ist aber keineswegs der Fall. Viele von uns hantieren täglich mehr oder weniger bewußt mit dem Methan. So bestehen mindestens 30 Prozent des aus dem Gashahn ausströmenden Stadtgases aus Methan. Es bildet sich bei der *trockenen Destillation* von Kohle. Dieser Vorgang läuft in den Gaswerken in großem Maße ab. Es handelt sich um das Erhitzen von Kohle unter Luftabschluß, wobei die Stoffe nicht verbrennen, sondern sich nur unter Abspaltung verschiedener Gase zersetzen können. Ähnlich entstanden ist wohl auch das Methan, das die Steinkohlenflöze begleitet und dort oft Spalten und Hohlräume ausfüllt. Als organische Verbindung ist es brennbar, und mit Luft zusammen kann es ein sehr explosives Gemisch ergeben. Der Bergmann fürchtet diese „schlagenden Wetter“. Manch einer hat ihnen schon mit





seinem Leben Tribut zollen müssen, wenn durch Anbohren eines mit Gas gefüllten Hohlraumes sich dieses mit der Luft mengte und durch einen Funken zur Entzündung gebracht wurde, der vielleicht beim Aufprall einer eisernen Hacke auf eine Schiene entstand.

Das Erdgas besteht auch zum größten Teil aus Methan. An manchen Stellen entströmt es so reichlich der Erde, daß man es als preiswertes Heizgas in die Städte leiten kann, die sich damit die Anlage eines Gaswerkes sparen können. Darüber hinaus entwickelt sich das Erdgas in steigendem Maße als Grundstoff für die chemische Industrie; denn die in ihm enthaltenen Gase lassen sich zu einer Vielzahl wichtiger Produkte verarbeiten. Stets stellt das Erdgas einen Begleiter des Erdöls dar und sorgt für den oft hohen Druck, der nach dem Anbohren das Öl aus der Tiefe treibt.

Doch wir brauchen gar nicht weit zu suchen, um Methan zu finden. Schon im nächsten Teich oder Sumpf ist es enthalten. Hier werden unter dem Einfluß bestimmter Bakterien unter Luftabschluß die Zellulose der abgestorbenen Pflanzenteile und andere Stoffe zu Methan umgesetzt. Rührt man im Schlamm, so steigen gewöhnlich Blasen dieses Sumpfgases auf, die sich bei näherer Untersuchung als überwiegend aus Methan bestehend erweisen.

Auch im lebenden Organismus spielt sich dieser Abbau der mit der Nahrung aufgenommenen Zellulose ab. Besonders stark natürlich bei den Pflanzenfressern, zum Beispiel im Pansen des Wiederkäuers. Aber auch im Darm des Menschen bilden sich mehr oder weniger große Mengen an Methan.

Wenn man durch geeignete Bakterien Fäkalien und Abfälle zersetzen läßt, erhält man ebenfalls viel Gas, das leicht gesammelt und verwendet werden kann. Außerdem wird dabei die schwer angreifbare Zellulose relativ schnell zersetzt. Es existieren bereits solche Biogasanlagen, die beispielsweise den städtischen Fuhrpark mit Treibgas versorgen können. Man hat vor allem in landwirtschaftlichen Betrieben derartige Anlagen errichtet, die einmal den anfallenden Stalldünger besser aufschließen und

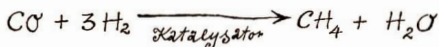


andererseits den Betrieb mit Energie versorgen. Allerdings stehen die recht hohen Anlagekosten diesem schon mit gutem Erfolg erprobten Verfahren hindernd im Wege.

Der Chemiker kennt übrigens auch andere Methoden, um Methan herzustellen. So kann man es aus Aluminiumkarbid, einer Aluminium-Kohlenstoff-Verbindung, gewinnen. Sie entsteht beim Überleiten von Kohlendioxyd über erhitztes Aluminiumpulver. Mit Wasser setzt sich das Aluminiumkarbid zu Methan und Aluminiumhydroxyd um:

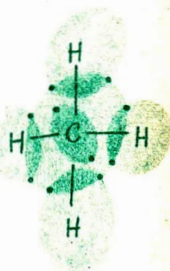


Als weitere Darstellungsverfahren kommen die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei 1200°C in Betracht oder noch besser die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter Mitwirkung eines *Katalysators*, wobei schon eine Temperatur von 250 bis 400°C ausreicht:

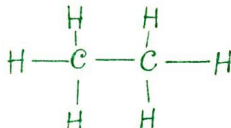


Als Katalysator dient feinverteiltes metallisches Nickel oder Kobalt. Es wirkt als Reaktionsbeschleuniger und liegt am Ende der Umsetzung wieder in der ursprünglichen Form vor, wird also praktisch nicht verbraucht. Wir werden noch öfter von solchen Katalysatoren hören. Sie sind besonders für die chemische Industrie von größtem Wert, da sie Reaktionen im technischen Maßstab erst möglich machen und manches Verfahren durch sie wirtschaftlich wurde. Das Auffinden eines geeigneten Katalysators entscheidet oft über die Einführung eines chemischen Verfahrens in die Industrie.

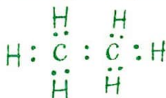
Natürlich wird man nicht auf diese Art und Weise Methan herstellen, um es dann als Heizgas zu verwenden. Denn zu seiner Herstellung würde man wesentlich mehr Energie benötigen, als das Gas später beim Verbrennen abgibt. In der Technik geht man in jedem Fall vom Erdgas oder Erdöl aus. Wie kommen wir aber nun zu den nächsthöheren Kohlenwasserstoffverbindungen? Bei einem Molekül, das wie das Methan nur aus einem Kohlenstoffatom aufgebaut ist, stehen diesem auch nur 4 Valenzen zur Verfügung, die im Falle des Methans durch 4 Wasserstoffatome abgesättigt werden. Andere Möglichkeiten gibt es nicht. Ein Ausweg ist nur denkbar, wenn wir in das Molekül weitere Kohlenstoffatome einfügen. Wir gelangen auf diese Weise zu einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, die in der organischen Chemie nichts Besonderes darstellt, da sich im Bindungsmechanismus nichts ändert. Während bisher das 2. Elektron des gemeinsamen Paares von einem Wasserstoffatom zur Verfügung gestellt wurde, ist diesmal das neu hinzukommende Kohlenstoffatom der Lieferant. Es bildet sich wieder ein gemeinsames Elektronenpaar. Ersetzen wir also 1 Wasserstoffatom des Methans durch 1 Kohlenstoffatom, das natürlich noch 3 weitere Valenzen besitzt, die Wasserstoff- oder andere Elementatome zu binden vermögen, so kom-



men wir zum Äthan mit der Summenformel C_2H_6 . Übersichtlicher und verständlicher ist die Strukturformel:



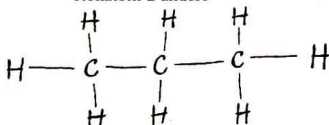
Man kann aber auch die Formel CH_3-CH_3 schreiben. Schließlich sollen noch die Elektronenpaare angedeutet werden, um zu zeigen, daß es zur Ausbildung der scheinbaren Edelgaskonfiguration gekommen ist.



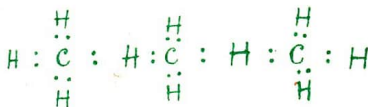
Die Doppelpunkte sollen dabei die gemeinsamen Elektronenpaare symbolisieren.

Beim Äthan handelt es sich um ein Gas, das sich in seinen Eigenschaften nicht sonderlich vom Methan unterscheidet. Allerdings wird es schon bei tieferen Temperaturen flüssig, da sein Siedepunkt bei -89°C liegt im Gegensatz zu den -162°C des Methans. Äthan findet sich in der Natur als Begleiter des Methans und besonders oft und reichlich im Erdgas. Will man Äthan in bescheidenen Mengen rein gewinnen, so kann man es auch ohne große Mühe im Laboratorium herstellen.

Wir wollen es mit diesen kurzen Angaben über das Äthan bewenden lassen und zu der nächsthöheren Verbindung übergehen. Nehmen wir 3 Kohlenstoffatome im Molekül an, so resultiert eine Verbindung mit der Formel C_3H_8 . Wie das Strukturbild zeigt, hält das mittlere Kohlenstoffatom 2 andere



und kann deshalb selbst nur noch 2 Wasserstoffatome binden. Auch diesmal soll noch einmal die Formel in der Elektronenschreibweise angegeben werden:



Propan heißt dieses Gas. Vielen von uns ist es von den Treibgas- oder Propangasflaschen her bekannt, in denen es unter Druck aufbewahrt wird. Kraftfahrzeuge, die mit Propangas betrieben werden, benötigen keinen Vergaser. Da die Flaschen recht unhandlich sind und auch viel

Platz beanspruchen, trifft man sie heute kaum noch an. Zumindest werden sie nur sehr selten im Kraftverkehr eingesetzt. Eine größere Rolle spielen die Propangasflaschen noch in ländlichen Gegenden und beim Camping, wo das Propangas bis zu einem gewissen Grade das Stadtgas ersetzt.

Nun ist es auch nicht schwierig, die Reihe weiter zu verfolgen. Wird in das Propanmolekül wieder ein Kohlenstoffatom eingebaut, so gelangt man zu einer Verbindung mit der Formel C_4H_{10} bzw. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, dem *Butan*. Dieser Stoff befindet sich an der Grenze zwischen Gas und Flüssigkeit, sein Siedepunkt beträgt bereits $-0,5^\circ C$. Weiter geht es dann mit dem *Pentan* C_5H_{12} oder $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, dem *Hexan* C_6H_{14} , *Heptan* C_7H_{16} , *Oktan* C_8H_{18} usw.

Wir werden inzwischen unschwer bemerkt haben, daß wir es mit einer gleichartigen Reihe zu tun haben. Stimmen die chemischen Reaktionen im großen und ganzen überein, so ändern sich die physikalischen Eigenschaften regelmäßig, wie aus der Übersicht hervorgeht.



Bezeichnung	Formel	Schmelzpunkt $^\circ C$	Siedepunkt $^\circ C$	Dichte der Flüssigkeit
Methan	CH_4	$-182,6$	$-161,7$	0,424
Äthan	C_2H_6	$-172,0$	$-88,6$	0,546
Propan	C_3H_8	$-187,1$	$-42,2$	0,582
n-Butan	C_4H_{10}	$-135,0$	$-0,5$	0,579
n-Pentan	C_5H_{12}	$-129,7$	$+36,1$	0,626
n-Hexan	C_6H_{14}	$-94,0$	$+68,7$	0,659
n-Heptan	C_7H_{16}	$-90,4$	$+98,4$	0,684
n-Oktan	C_8H_{18}	$-56,8$	$+125,6$	0,703
n-Nonan	C_9H_{20}	$-53,7$	$+150,7$	0,718
n-Dekan	$C_{10}H_{22}$	$-29,7$	$+174,0$	0,736
—	—	—	—	—
n-Oktadekan	$C_{18}H_{38}$	$+28,0$	$+308,0$	0,777
n-Nonadekan	$C_{19}H_{40}$	$+32,0$	$+330,0$	0,778
usw.				

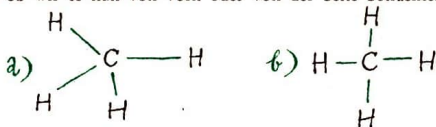
Nicht zu übersehen ist, daß die Zahl der Wasserstoffatome zu der der Kohlenstoffatome in einem ganz bestimmten Verhältnis steht. Besteht ein Molekül aus n Kohlenstoffatomen, so werden wir $2n+2$ Atome Wasserstoff vorfinden. Das ist kein Zufall, sondern ergibt sich zwangsläufig aus der Systematik der Struktur dieser Reihe. Die allgemeine Formel für die Glieder dieser gleichartigen *homologen Reihe* ist somit C_nH_{2n+2} . Die Formel für das Heptakontan, das im Molekül 70 Kohlenstoffatome enthält, muß danach $C_{70}H_{142}$ lauten.

Da alle Valenzen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff abgesättigt sind, nirgends eine Doppelbindung auftritt, spricht man auch von den *gesättigten Kohlenwasserstoffen* oder von den *Grenzkohlenwasserstoffen*. Die Verbindungen dieser Reihe zeichnen sich durch keine sonderlich große Reaktionsfähigkeit aus. Da man früher die Reaktionsfähigkeit als abhängig von dem Ausmaß einer „chemischen Verwandtschaft“ betrach-

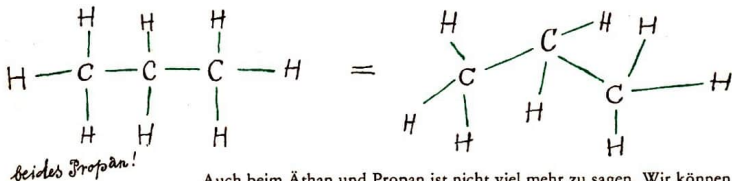


tete, bezeichnete man diese Stoffe auch als *Paraffine* nach dem lateinischen *parum affinis* = wenig verwandt. Der Name ist bis heute geblieben, wenn es sich auch gezeigt hat, daß die Paraffine unter gegebenen Umständen gar nicht so reaktionsträge sind. Die systematische und exakteste Bezeichnung gemäß den Regeln der Genfer Nomenklatur ist *Alkane*.

Betrachten wir noch einmal die ersten Glieder der Paraffinreihe, wobei wir unser besonderes Augenmerk auf die Möglichkeiten der Anordnung von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen legen wollen. Beim Methan ist nicht viel zu sagen. Hier ist die schon mehrfach angeführte Struktur die einzig denkbare. Dabei spielt es natürlich keine Rolle, ob wir die Formel nach (a) oder etwa nach (b) schreiben. Ein Auto bleibt auch ein Auto, ob wir es nun von vorn oder von der Seite betrachten. Die

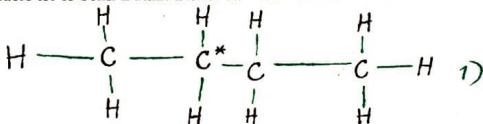


chemische Strukturformel soll auch lediglich nur die mögliche Anordnung der Atome im Molekül symbolisieren. Über die tatsächliche Lage sagt sie jedoch nicht viel aus. Die zweite Darstellung entspricht am ehesten unserem Symmetriecmpfinden und wird daher meist benutzt. Dabei muß allerdings betont werden, daß die zweidimensionale Darstellung keineswegs der Wirklichkeit entspricht. Auch dies ist für uns im Augenblick nicht sehr wesentlich.

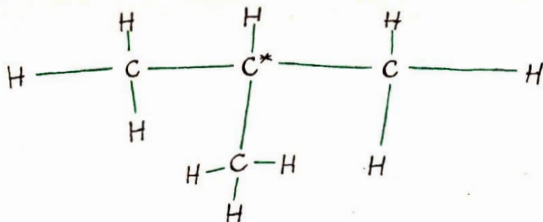


Auch beim Äthan und Propan ist nicht viel mehr zu sagen. Wir können anfangen, was wir wollen, stets läßt sich nur eine Strukturformel angeben. Ob wir sie im Falle des Propan gerade oder aber in irgendeiner Schlingellinie schreiben, spielt auch hier keine Rolle, denn entscheidend ist, wie die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome miteinander verknüpft sind.

Anders ist es beim Butan. Bisher führten wir dafür die Formel



an. Doch ist dies nur eine mögliche Darstellung, denn wir können uns auch eine andere Schreibweise vorstellen:



2)

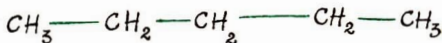
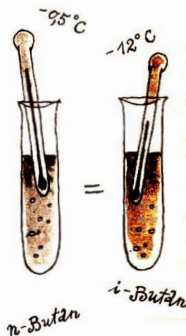
Beide Formeln unterscheiden sich wesentlich voneinander, denn jetzt ist die Aufteilung der Valenzen verschieden. Das mit einem Stern markierte Kohlenstoffatom ist in der Formel (1) mit 2 Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen verbunden, in der Formel (2) dagegen mit 3 Kohlenstoffatomen und 1 Wasserstoffatom. Das wirkt sich aber schon deutlich auf die Eigenschaften der beiden Verbindungen aus. Wir haben es hier mit zwei *unterschiedlichen Verbindungen* zu tun, wenn sie auch die gleiche Summenformel besitzen und Butan heißen.

Man pflegt bei den Kohlenstoffatomen zu unterscheiden, ob sie in einem Molekül mit 1, 2, 3 oder gar 4 anderen Kohlenstoffatomen verbunden sind, und spricht von primärem, sekundärem, tertiärem oder quartärem Kohlenstoff. Im Falle (1) haben wir es demnach mit einem sekundären Kohlenstoffatom zu tun, während es bei (2) tertiär ist. Eine Sonderstellung nimmt übrigens der Kohlenstoff im Methanmolekül ein, da alle 4 Valenzen mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind.

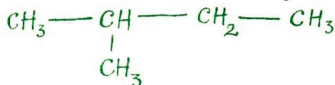
Beim Butan sind also 2 Strukturen denkbar, und beiden verschiedenen Strukturen entsprechen auch 2 unterschiedliche Stoffe, die sich zumindest in ihren physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Das Butan mit der gestreckten Formel besitzt einen Siedepunkt von $-0,5^{\circ}\text{C}$, das mit der verzweigten Kohlenstoffkette einen solchen von -12°C .

Die Tatsache, daß es verschiedene Stoffe gibt, die verschiedene Struktur-, jedoch gleiche Summenformeln aufweisen, veranlaßte im Jahre 1830 Berzelius, die Erscheinung als *Isomerie* zu bezeichnen. Dieser Begriff kommt aus dem Griechischen und bedeutet soviel wie „gleiche Teile“. Da der Begriff Isomerie sehr vielfältig ist, spricht man in diesem Fall von einer *Strukturisomerie* oder noch spezieller von einer *Kettenisomerie*. Wir bezeichnen das Butan mit der Struktur (1) als normales oder n-Butan, wie es auch schon vorgreifend in der Tabelle der Paraffine getan worden ist, und unterscheiden es vom iso- oder i-Butan.

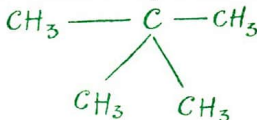
Wie wird es nun beim Pentan C_5H_{12} sein? Wir kennen einmal das n-Pentan, das also eine gerade, unverzweigte Kohlenstoffkette aufweist.



Weiter können wir uns eine isomere Verbindung vorstellen

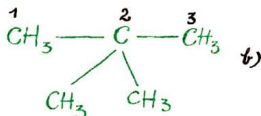
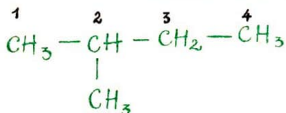


und schließlich eine Form mit einem quartären Kohlenstoffatom:



Jedesmal beträgt die Summenformel C_5H_{12} . Doch wie sollen wir die beiden isomeren Verbindungen auseinanderhalten, wie sollen wir sie benennen? Nur von einem i-Pentan zu sprechen, ist nicht mehr eindeutig.

Zuerst wollen wir die *Radikale*, die Molekülreste, benennen, die nach der Wegnahme eines Wasserstoffatoms übrigbleiben. Vom Methan CH_4 kommen wir zum Methyl $-\text{CH}_3$. Der Strich deutet an, daß dieser Methylrest eine Wertigkeit oder, anders ausgedrückt, ein freies Elektron besitzt. Dies wird natürlich möglichst schnell abgesättigt. Deshalb sind solche freien Radikale nicht lange beständig, sie verbinden sich rasch wieder. Entsprechend nennen wir die Reste der folgenden Paraffine: Äthyl gleich $-\text{C}_2\text{H}_5$, Propyl gleich $-\text{C}_3\text{H}_7$, Butyl gleich $-\text{C}_4\text{H}_9$ usw. Nun wollen wir uns die beiden i-Pentane noch einmal notieren und diesmal die Kohlenstoffatome der Kette numerieren. Ob wir dabei von links oder rechts anfangen, spielt keine Rolle:



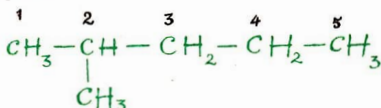
Im ersten Fall können wir auch von einem Butan sprechen, das bei Kohlenstoffatom 2 anstelle eines Wasserstoffatoms einen Methylrest gebunden hat. Wir können es als 2-Methyl-butan bezeichnen, wissen aber, daß die Verbindung in die Reihe der Pentane einzuordnen ist. Wenn die Methylgruppe dagegen am Kohlenstoffatom 3 sitzen würde, gäbe es keine neue Verbindung, da sich der Bau des Moleküls nicht geändert hat. Der Methylrest befindet sich in beiden Fällen an einem Kohlenstoffatom, das seinerseits mit einer CH_3 - und einer CH_3-CH_2 -Gruppe verbunden ist. Dabei ist es gleichgültig, ob wir sie an die linke oder rechte Seite dieses Kohlenstoffatoms schreiben. Wir wollen aber der Einfachheit halber die Kohlenstoffatome so numerieren, daß die *Substitution*, der Ersatz von Wasserstoff durch andere Atome oder Atomgruppen, stets am Kohlenstoffatom mit der kleinsten Zahl stattfindet. Wir ziehen also die Schreibweise 2-Methyl-butan der von 3-Methyl-butan vor, obwohl sie beide das gleiche aussagen.

Wie aber nennen wir die Verbindung (b)? Hier besteht die Kette aus 3 Atomen Kohlenstoff, ist also als Propan anzusprechen, das am mittleren Kohlenstoffatom 2 Methylgruppen substituiert hat. Wenden wir die soeben genannten Nomenklaturregeln an, so kommen wir zu der Bezeichnung 2,2-Dimethyl-propan, wobei wir nicht zwei Komma zwei, sondern zwei zwei sagen wollen. Dabei drücken wir aus, daß am Kohlenstoffatom Nr. 2 zweimal eine Methylgruppe eingetreten ist.

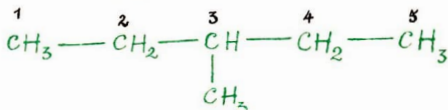
Die Zahl der Isomere steigt bei den höheren Gliedern sehr rasch ins Uferlose an. Beim Hexan C_6H_{14} sind es noch 5 mögliche Formen, einmal das n-Hexan.



Dann das 2-Methyl-pentan.

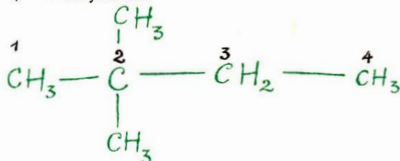


Und drittens das 3-Methyl-pentan.

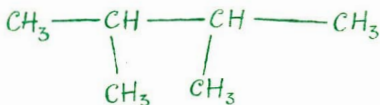


Dabei müssen wir darauf achten, daß sich 2-Methyl-pentan und 3-Methyl-pentan voneinander unterscheiden. Im ersten Fall ist das zweite Kohlenstoffatom zwei CH_3 - und einer CH_2 -Gruppe benachbart, während beim 3-Methyl-pentan das Kohlenstoffatom 3 an zwei CH_2 - und eine CH_3 -Gruppe gebunden ist.

Als viertes Isomer gibt es das 2,2-Dimethyl-butan



und schließlich das 2,3-Dimethyl-butan.



Die Siedepunkte betragen in der gleichen Reihenfolge 68,7°C, 60,3°C, 63,3°C, 49,7°C und 58,0°C. Wieder zeigt es sich, daß die isomeren Formen eines Stoffes einen tieferen Siedepunkt als die n-Verbindungen besitzen. Dies ist eine allgemein geltende Regel.

Wie steigt die Zahl der Isomeren weiter? Beim Nonan C_9H_{20} sind es schon 35, und wer Interesse daran hat, kann sie sich der Reihe nach ableiten. Beim Pentadekan $C_{15}H_{32}$ finden wir 4347, beim Triakontan $C_{30}H_{62}$ schon 411846763, und schließlich ist beim Tetrakontan $C_{40}H_{82}$ die ungeheure Zahl von 6249117805831 möglichen Isomeren erreicht. Während man beim Tetradekan $C_{14}H_{30}$ die Zahl der Isomeren noch auf dem Papier nachgeprüft hat – es sind „nur“ 1858 –, wurden die anderen lediglich rechnerisch ermittelt.

Wir sehen also, daß allein durch die isomeren Verbindungen die Zahl der organischen Stoffe gewaltig ansteigt, und erkennen auch sehr deutlich, daß für die Analyse die Kenntnis der Summenformel allein im allgemeinen nicht ausreicht. Allerdings besitzt der weitaus größte Teil der Alkanisomere nur theoretisches Interesse. Ein großer Teil existiert lediglich auf dem Papier.

Bei der Gruppe der Alkane haben wir also eine homologe Reihe vor uns, deren Glieder sich vor allem in ihren chemischen Eigenschaften nicht wesentlich unterscheiden. Im nächsten Kapitel wollen wir uns eine andere Reihe ansehen.

Doppelt hält nicht besser

Wir sind es gewöhnt, eine Bindung dann als besonders dauerhaft und fest anzusehen, wenn sie nicht nur einfach, sondern doppelt oder gar mehrfach ausgeführt ist. Das dürfte eine so geläufige Tatsache sein, daß sich hierüber jede weitere Diskussion erübrigen sollte. Wenn nun aber das Gegenteil behauptet wird, so muß das zumindest eigenartig erscheinen und mit Recht einen Beweis verlangen.



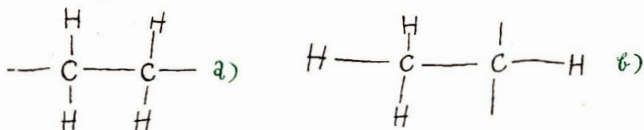
Zunächst soll lediglich festgestellt werden: Unsere Alltagserfahrungen über „Verknüpfungstechnik“ sind nicht auf chemische Bindungen anwendbar. Hier bedeutet eine Verdoppelung oder Verdreifachung der Valenzstriche zwischen 2 Kohlenstoffatomen keineswegs eine weitere Verfestigung. Im Gegenteil, diese Stellen zeichnen sich durch eine zusätzliche Reaktionsfähigkeit aus. Der augenscheinliche Gegensatz

zwischen einer ganz allgemeinen und hundertfach erprobten Alltagsregel und genauso gesicherter chemischer Erfahrung ist hier so kraß und offensichtlich, daß wir uns eingehend mit *Doppelbindungen* beschäftigen wollen.

Zuerst muß einmal eine grundsätzliche Frage beantwortet werden. Weshalb überhaupt Doppelbindungen? Gibt es sie wirklich, und sollte es nicht auch ohne sie gehen? Denn wir müssen uns vor Augen halten, daß wir weder Einfach- noch Mehrfachbindungen sehen können, sondern sie nur annehmen, um die experimentellen Ergebnisse zu deuten.

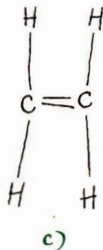
Die Existenz einer Bindung zwischen zwei Atomen – soll die Bildung eines stabilen Moleküls ermöglicht werden – ist uns ohne weiteres verständlich. Was berechtigt jedoch zu der Behauptung, daß in verschiedenen Fällen mehr als 1 Valenz diese Verknüpfung herstellt?

Wir wollen uns ein Beispiel ansehen. Die quantitative Analyse eines Gases hat ergeben, daß in einem Molekül 2 Kohlenstoffatome mit 4 Wasserstoffatomen verbunden sind. Dies ist eine gesicherte experimentelle Feststellung. Wie sieht nun die Strukturformel aus? Notieren wir die Möglichkeiten, wobei wir an der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes und der Einwertigkeit des Wasserstoffes festhalten wollen:

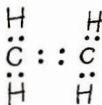


In jedem der 3 angeführten Fälle stimmt die Strukturformel mit der Summenformel C_2H_4 überein, doch werden wir schon nach kurzer Überlegung die Darstellungen (a) und (b) ablehnen müssen. Hier bleiben Valenzen des Kohlenstoffs unbesetzt. Wir wissen aber, daß freie Wertigkeiten nicht existenzfähig sind. Solche *Radikale* sind äußerst unbeständig und können allenfalls als Zwischenprodukt im Verlaufe einer Reaktion entstehen und eine winzige Zeitspanne existieren. Unsere Verbindung ist aber sehr stabil und hat sich als Bestandteil von Erdgasen über Millionen von Jahren unverändert erhalten. Also kommt nur noch die dritte Struktur in Betracht, wobei die ungesättigten Valenzen der beiden Kohlenstoffatome zu einer Doppelbindung zusammengetreten sind. Auf Grund der experimentell gefundenen Tatsachen sind wir also gezwungen, eine *Doppelbindung* zwischen den Kohlenstoffatomen anzunehmen, wenn die Regeln über die Zahl der Wertigkeiten gültig bleiben sollen. Wir haben es bei (c) mit der Struktur des Gases *Äthylen* zu tun, das sich vom Äthan ableiten läßt, wie es auch in der Bezeichnung zum Ausdruck kommt.

Eigentlich ist an einer Doppelbindung nichts Aufregendes. Wir erfahren bereits, daß jeder Valenzstrich ein gemeinsames Elektronenpaar bedeutet. Während sonst die beiden Kohlenstoffatome zur Ausbildung nur eines Paares beitragen, geben sie hier jeweils 2 Elektronen ab, die



dann gemeinsam beide Atome umkreisen. In der Elektronenschreibweise würde das beim ungesättigten Äthylen so aussehen:



Eigentümlich ist es allerdings, daß solch eine Doppelbindung keine Festigung des Bindungsgefüges zur Folge hat, sondern ganz im Gegenteil die Achillesferse jeder ungesättigten Verbindung darstellt. Eine Doppelbindung ist besonders leicht aufzuspalten, wobei an die freiwerdenden Valenzen andere Atome oder Atomgruppen angelagert werden. Dies wird verständlicher, wenn wir uns vor Augen halten, daß solch eine zusätzliche Bindung nur deshalb existiert, weil für diese Kohlenstoffwertigkeit keine andere Möglichkeit der Absättigung im Augenblick der Molekülbildung existiert hat. Es handelt sich gewissermaßen um eine „Verlegenheitslösung“, eine Art Reservebindung. Dies will auch die Bezeichnung „*ungesättigte Verbindung*“ für Doppel- und Dreifachbindungen ausdrücken. In dem Augenblick, in dem die Möglichkeit einer Absättigung beider Kohlenstoffvalenzen besteht, geht die Doppelbindung wieder in eine einfache über. Damit erklären sich die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von Stoffen mit gesättigten und ungesättigten Bindungen. Von den abgesättigten Paraffinen, etwa dem Äthan, ist bekannt, daß sie nur sehr schwer mit anderen Stoffen reagieren. Wenn überhaupt, so ist dies nur auf dem Wege einer Substitution möglich. Will ich also andere Atome oder Atomgruppen an das Molekül anlagern, so läßt sich dies allenfalls über den Austausch gegen ein Wasserstoffatom bewerkstelligen. So verläuft zum Beispiel die Reaktion mit elementarem Brom zum Äthylenbromid folgendermaßen:



Anders ist es beim Äthylen als Vertreter einer ungesättigten Verbindung. Bringe ich es mit Bromdämpfen in Reaktion, so wird die rotbraune Farbe des elementaren Broms bald verschwinden, worauf es sich nicht mehr als Element nachweisen läßt. Diese Reaktion geht zügig und vollständig vonstatten, ohne Austritt irgendeines Stoffes aus dem Molekül. Es hat lediglich eine *Anlagerung* von Brom stattgefunden, wobei sich Dibromäthan bildet und die Doppelbindung in eine einfache übergeht. Wir sprechen von einer *Additionsreaktion*:



Wir finden hier bestätigt, daß die Doppelbindung einen instabilen Zustand darstellt, der sobald als möglich in den beständigen mit einer Einfachbindung überzugehen trachtet.

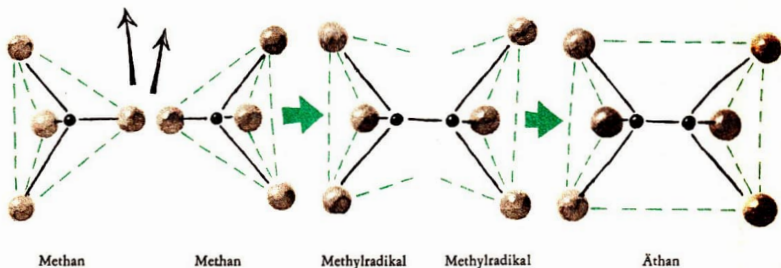
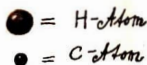
Soweit die Eigentümlichkeiten der Doppelbindungen. Wichtiger ist aber die Frage nach den Ursachen für ihre Unbeständigkeit.

Um eine recht anschauliche Erklärung, die im Jahre 1855 von Adolf von Baeyer aufgestellte *Spannungstheorie*, verstehen zu können, ist es zweckmäßig, erst etwas über die *räumliche Struktur* organischer Verbindungen zu sagen.

Bisher haben wir die Moleküle in Art einer Briefmarke dargestellt. Wenn wir ihre Struktur angeben, so geschah dies in der Papierebene, und es resultierte daher auch eine zweidimensionale Darstellung. Obwohl dies recht anschaulich ist und bequem wiedergegeben werden kann, müssen wir uns jedoch stets vor Augen halten, daß diese Darstellung nicht der Wirklichkeit entspricht. Das Molekül ist wie jeder andere Körper *dreidimensional*.

Wählen wir wieder das Methan als einfachstes Beispiel. Gehen wir vom Kohlenstoff aus, so werden sich räumlich um ihn angeordnet die vier Wasserstoffatome befinden. Dabei sind sie nicht willkürlich und regellos angeordnet, sondern nehmen eine ganz bestimmte Lage ein, die durch die energetischen Verhältnisse im Molekül bedingt ist. Wie die Atomphysiker ausgerechnet haben, gelangt man zu der stabilsten Struktur, wenn das Kohlenstoffatom in der Mitte eines Tetraeders sitzt, während sich die vier Wasserstoffatome an den Ecken desselben befinden. In der Abbildung sind die Valenzkräfte zwischen dem zentralen Kohlenstoff und den Wasserstoffatomen durch die ausgezogenen Striche angedeutet, während die punktierten Linien lediglich das Tetraeder umgrenzen und andeuten sollen. Sie können ohne weiteres fortgedacht werden.

Bei der nächstfolgenden Verbindung, dem Äthan, können wir uns das Molekül aus 2 Methylradikalen bestehend denken, also aus 2 unvollständigen Kohlenstofftetraedern, bei denen je 1 Wasserstoffatom fehlt,

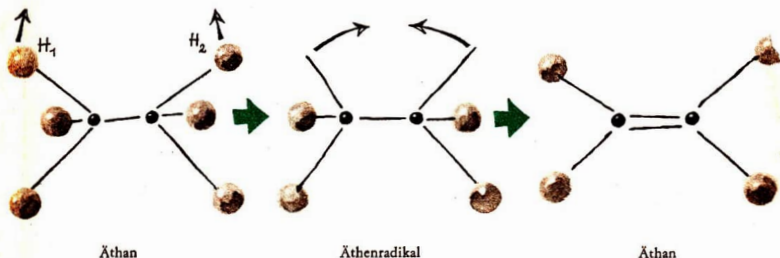


An diesen Stellen sind die beiden unvollendeten Tetraeder zu 1 Doppeltetraeder zusammengeschlossen.

Sind wir erst soweit, so ist zur Bildung der einfachsten ungesättigten Verbindung, dem Äthylen, nur ein kleiner Schritt. Ausgangsstoff ist

das Äthan, von dem wir die beiden Wasserstoffatome H_1 und H_2 entfernen. Wieder bleiben 2 Valenzen unbesetzt, die sich in Ermangelung eines anderen Partners miteinander absättigen, wobei die doppelte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung entsteht.

Allerdings geht dies nicht so glatt vonstatten, wie es hier geschildert wurde. Schon aus der Abbildung werden wir ersehen, daß die beiden Wertigkeitsarme recht erheblich aus ihrer Normallage abgelenkt werden müssen, ehe sie sich vereinigen können. Dazu ist Energie erforderlich, die dann in der Doppelbindung gespeichert vorliegt. Wir wissen dies aus eigener Erfahrung. Um ein Stück Federstahl zusammenzubiegen, benötigen wir Energie, müssen wir Muskelkraft anwenden. Diese geht natürlich nicht verloren, denn das würde einem physikalischen Grundgesetz widersprechen. Sie wird nur umgewandelt, indem sie die Feder in einen energiereicheren, gespannten Zustand versetzt. Eine Lockerung unseres Griffes, eine kleine Erschütterung kann die Feder in ihre alte Lage zurückschnellen lassen, wobei die gespeicherte Energie wieder frei wird.

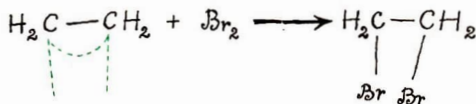


So ist es auch nach der Baeyerschen Spannungstheorie bei den Doppelbindungen. Durch die starke Ablenkung der Valenzarme aus der Normallage liegen sie jetzt in einem energiereicheren und instabilen Zustand vor. Kommt es infolge der Annäherung anderer Atome oder Atomgruppen zu einer Lockerung der Bindungskräfte, so lösen sich die Valenzarme einer Doppelbindung und nehmen ihre ursprüngliche Lage wieder ein, wobei sie sich mit den von außen herangekommenen Atomen absättigen.

Wenn auch die Spannungstheorie sehr anschaulich und einleuchtend ist und eine wichtige Rolle in der Auslegung der Doppelbindungen spielt, so konnte sie doch mit den neueren Anschauungen über das Atom und seine Bindungen nicht mehr Schritt halten, so daß sie heute nur noch historischen Wert besitzt. Besonders für die moderne Elektronenschreibweise bot sie keinen Platz.

Dies gilt auch von der *Theorie der Partialvalenzen*, die von Thiele im Jahre 1899 formuliert wurde. Auf den ersten Blick erscheint sie seltsam genug, denn Thiele nimmt auch bei Äthylen und den anderen unge-

sättigten Verbindungen keine *eigentliche* Doppelbindung an. Nach Thiele soll die aus der Wertigkeit des Kohlenstoffs notwendige 4. Valenz in *Partialvalenzen*, in Restvalenzen aufgespalten sein, die sich gegenseitig absättigen – also doch eine lockere Doppelbindung hervorrufen –, teils aber frei bleiben und die leichte Additionsfähigkeit erklären. Noch besser als viele Worte veranschaulicht das folgende Schema die Sachlage:



Natürlich wird bei einer Additionsreaktion die gesamte Valenz des angelagerten Moleküls binden und die beiden sich absättigenden Restvalenzen in sich aufnehmen.

Auch diese Theorie ist sehr übersichtlich und macht es verständlich, warum die Additionsreaktion gerade an der Doppelbindung einsetzt. Hier sind ja Teilbindungen bereits vorhanden. Aber letzten Endes gilt für sie das bereits über die Spannungstheorie Gesagte. Heute macht man sich andere Vorstellungen.

Wie wir schon wissen, bedeutet ein Wertigkeitsstrich nichts anderes als ein *gemeinsames Elektronenpaar*. Eine Doppelbindung wird also durch 2 gemeinsame Elektronenpaare ausgezeichnet sein. Dies ist ohne weiteres verständlich. Doch neu und überraschend ist, daß in derartigen Fällen die beiden Elektronenpaare *nicht gleichwertig* sind. Da sie die chemische Bindung bewirken, müssen also auch die beiden Doppelbindungen unterschiedlich sein.

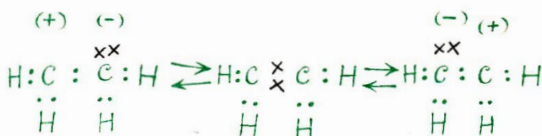
Das Wesen der Atombindung, wie sie besonders bei den organischen Verbindungen zu finden ist, besteht doch darin, daß beide Atome aus ihrer Elektronenaußenschale ein Elektron liefern, die als Paar beiden Atomen gemeinsam zugeordnet sind. Obwohl sich durch einen solchen Prozeß die Zahl der Elektronen nicht erhöht, bewirkt ein derartiges gemeinsames Elektronenpaar bei den beiden Atomen praktisch doch die Ausbildung der Edelgaskonfiguration. Wir haben uns diese Verhältnisse bereits an einigen Beispielen klar gemacht.

Solche Elektronenpaare gibt es überall dort, wo wir es mit einer Einfachbindung zu tun haben, zum Beispiel zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen beim Methan oder zwischen Kohlenstoff- und Kohlenstoffatomen beim Äthan. Um sie von den anderen Elektronen zu unterscheiden, hat man ihnen einen Namen gegeben und sie *σ-Elektronen* genannt. Da die Elektronen fest und unverrückbar beiden Atomen zugeordnet sind, rufen sie die solide und beständige Einfachbindung hervor.

Anders ist es mit dem zweiten gemeinsamen Elektronenpaar, das wir bei einer Doppelbindung finden. Man bezeichnet seine beiden Elektronen als *π-Elektronen*. Sie sind beweglicher und nehmen es mit der paritätischen Zuordnung nicht so genau. Einmal können sie, so wie wir es von den soliden *σ-Elektronen* gewöhnt sind, brav beiden Atomen



angehören. Wir haben es dann mit einem elektrisch völlig ausgeglichenen Molekül zu tun, das in sich keinerlei Ladungsschwerpunkte aufweist. Aber die π -Elektronen können sich auch dem einen oder anderen Atom nähern und damit Bedingungen schaffen, die sich von denen des eben erwähnten Grundzustandes deutlich unterscheiden. Es kommt zur Ausbildung von *aktiven Grenzstrukturen*, wobei Ladungsschwerpunkte im Molekül bestehen. Das folgende Schema soll diese Verhältnisse veranschaulichen, wobei die σ -Elektronen durch Punkte und die π -Elektronen durch Kreuze symbolisiert werden.



aktive Grenzstruktur 1

Grundzustand

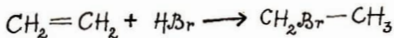
aktive Grenzstruktur 2

Im Falle der Grenzstruktur 1 haben sich beide π -Elektronen dem rechten Kohlenstoffatom zugeordnet, das damit einen Elektronenüberschuß, also eine negative Ladung aufweist. Dafür hat das linke Kohlenstoffatom sein π -Elektron und damit seine negative Ladung eingebüßt, wird also jetzt einen positiven Ladungsüberschuß besitzen. Umgekehrt liegen die Dinge bei Grenzstruktur 2. Jedes Mal bilden sich also im Gegensatz zur nichtaktiven Grundstruktur Ladungsschwerpunkte heraus, und wir finden zu unserer Überraschung Verhältnisse, wie sie in ähnlicher Form bereits bei der Ionenbindung anzutreffen waren. Einen wesentlichen Unterschied wollen wir gleich nennen. Bei einer typischen Ionenbindung, wie sie etwa beim Chlorwasserstoff vorliegt, können wir sagen, daß der Wasserstoff das Kation darstellt, also eine positive Ladung aufweist, während das Chlor als Anion immer negativ geladen ist. Dies ist beim Äthylen nicht möglich. Zwischen den beiden Grenzstrukturen 1 und 2 sind alle nur denkbaren Übergänge vorhanden, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Ich kann also nicht sagen, welches der beiden Kohlenstoffatome in diesem Augenblick gerade positiv oder negativ geladen und wie stark diese Ladungsverschiebung ist. Schließlich kann auch gerade der in sich ausgeglichene *Grundzustand* existieren. Es handelt sich hier um eine Art Ion, das in sich sowohl positiv als auch negativ geladen sein kann, wobei die Lage der Ladungsschwerpunkte wechseln wird.

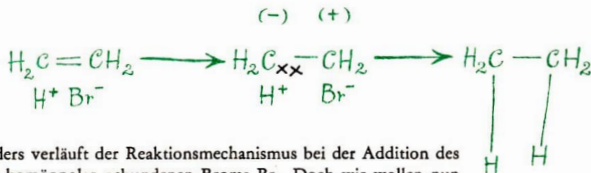
Allerdings kann von außen her die Lage der Ladungsschwerpunkte, also die Position der π -Elektronen, beeinflusst werden, wobei sich bevorzugt die oben angeführten Grenzstrukturen ausbilden.

Jetzt verstehen wir sicher die große Neigung derartiger Verbindungen zu Additionsreaktionen. Bringen wir zum Beispiel Äthylen mit Bromwasserstoff zusammen, so findet eine prompte Reaktion statt, wobei sich gemäß der Gleichung Monobromäthan bildet:





Der Bromwasserstoff weist bekanntlich eine Ionenbindung auf und dissoziiert in wäßriger Lösung in positiv geladene Wasserstoffionen und negativ geladene Bromionen. Kommt nun ein Wasserstoff- und ein Bromion bzw. ein solches Bromwasserstoffmolekül mit seinen beiden ausgeprägten Ladungsschwerpunkten in die Nähe eines Äthylenmoleküls, so wird es hier in jedem Falle zur Ausbildung einer aktiven Grenzstruktur beim Äthylenmolekül kommen, indem sich die π -Elektronen unter dem Einfluß der äußeren Ladungen verschieben. Dadurch bildet sich die Zwitterionenstruktur aus, und das Wasserstoffion wird an das negativ geladene Kohlenstoffatom treten, während sich das Bromion an das positiv geladene Kohlenstoffatom anlagert und hier sein überschüssiges Elektron zur Verfügung stellt. Das nachstehende Schema verdeutlicht dies:



Etwas anders verläuft der Reaktionsmechanismus bei der Addition des gleichfalls homöopolar gebundenen Broms Br_2 . Doch wir wollen nun die Betrachtungen über die Doppelbindungen abschließen und uns einigen Vertretern dieser Gruppe zuwenden.

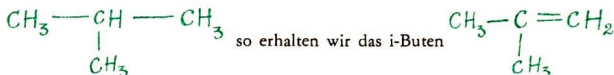
Wie bei der homologen Methanreihe kann man auch für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe eine entsprechende Reihe aufstellen. Führt man in die einzelnen Glieder der Methanreihe eine Doppelbindung ein, wobei sich natürlich die Zahl der Wasserstoffatome um 2 erniedrigen muß, so erhält man die entsprechenden Vertreter der *Äthylenreihe*. Diese enge Beziehung drückt sich auch in der Bezeichnung aus. Während die Grenzkohlenwasserstoffe die Endung -an aufweisen (Methan, Butan usw.), setzt man jetzt an den Stamm einfach die Endung -en, also Äthen, Buten usw. Dies ist die einwandfreie Bezeichnung, die nach dem *Genfer Nomenklaturprinzip* festgelegt worden ist. Früher war die Endung -ylen (Äthylen, Butylen) üblich. Man trifft diese bezeichnenderweise auch heute noch sehr häufig an, weil einige wichtige Vertreter unter den früheren Namen besser bekannt sind.

In das Methanmolekül mit nur 1 Kohlenstoffatom können wir keine Doppelbindung einfügen. Deshalb leitet sich das erste Glied vom Äthan ab, und wir erhalten das schon oft genannte *Äthen* oder *Äthylen*. Mit Halogenen bildet es ölige Flüssigkeiten. Dies war bereits den alten französischen Chemikern wohlbekannt, weshalb sie es als „gaz olefiant“, als ölbildendes Gas, bezeichneten. Aus diesem Grunde erhielten die weiteren Vertreter dieser homologen Reihe den Namen *Olefine*, der sich bis heute erhalten hat. Die exakte Benennung ist *Alkene*, da man die

Glieder der Methanreihe auch als Alkane bezeichnete und -en die Doppelbindung andeutet. Lautet für die Alkane die allgemeine Formel C_nH_{2n+2} , so muß sie für die Alkene C_nH_{2n} heißen, da infolge der Doppelbindung zwei Wasserstoffatome fehlen.

Äthen erzeugt man in technischem Maßstab vor allem aus dem Erdöl oder aus Azetylen. Es gewinnt immer mehr an Bedeutung. So läßt es sich unter bestimmten Bedingungen zu *Polyäthylene* polymerisieren, wobei sich viele Ätheneinzelmoleküle zu einem großen Komplex vereinigen. Über den Vorgang der Polymerisation wird später noch mehr zu sagen sein, im Augenblick mögen die wenigen Angaben genügen. Dieses Polyäthylene ist ein sehr geschätzter Plaststoff, der sich zu vielen technischen Produkten und zu Gebrauchsgegenständen aller Art verarbeiten läßt.

Bauen wir in das Propan $CH_3-CH_2-CH_3$ eine Doppelbindung ein, so gelangen wir zum zweiten Vertreter der Olefine, zum *Propen* $CH_2=CH-CH_3$. Entsprechendes gilt für das n-Butan, wobei wir das Buten-1 $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ oder das isomere Buten-2 $CH_3-CH=CH-CH_3$ erhalten. Hier ist es nicht mehr gleichgültig, an welcher Stelle im Molekül die Doppelbindung angeordnet ist. Im ersten Fall befindet sich die Doppelbindung zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom. Wir sprechen daher, eingedenk der Regel, stets mit möglichst kleinen Zahlen zu benennen, vom Buten-1. Liegt die Doppelbindung wie im zweiten Falle in der Mitte des Moleküls, also zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom, so bezeichnen wir den Stoff als Buten-2. Gehen wir vom i-Butan aus, dem



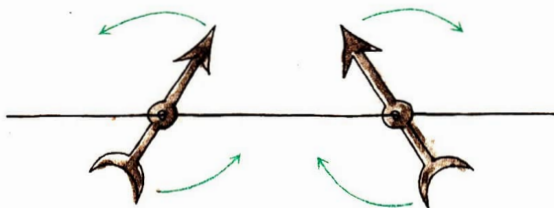
Jetzt ist es noch gleichgültig, an welcher Stelle sich die Doppelbindung befindet. Bei den nächsten Gliedern mit verzweigter Kette ist dies dann nicht mehr der Fall, so daß sich die Zahl der Isomere nicht unwesentlich erhöht.

Entfernten wir bei den Paraffinen ein Wasserstoffatom, so gelangen wir zu den Radikalen, die auf Grund ihres freien Elektrons nicht allein beständig waren, jedoch bei der Benennung der Paraffinabkömmlinge eine Rolle spielten. Vom Methan CH_4 leitete sich das Methyl $-CH_3$ ab, vom Butan C_4H_{10} das Butyl $-C_4H_9$ usw. Entsprechend ist es bei den Alkenen. Auch hier gelangen wir durch Entzug eines Wasserstoffatoms zu einem Radikal, dessen Bezeichnung sich aber nicht ohne weiteres von der Ausgangsverbindung ableiten läßt.

Das sei an einigen Beispielen erläutert. $CH_2=CH_2$ ist das Äthen, $-CH=CH_2$ nennt man jedoch *Vinyl*. $CHCl=CH_2$ wird man also als Vinylchlorid bezeichnen. Wir wollen uns den Namen Vinyl merken, denn wir werden diesem Radikal noch des öfteren begegnen, da sich von ihm eine Reihe wichtiger Stoffe herleitet.

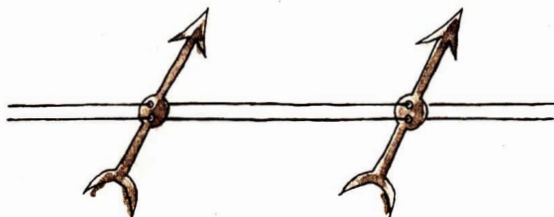
Vom Propen $CH_3-CH=CH_2$ kommt man durch Entzug eines Wasserstoffatoms zum *Propenyl* oder *Allyl*, je nachdem an welcher Stelle sich

das freie Elektron, die freie Wertigkeit, befindet. $\text{CH}_3\text{—CH=CH—}$ ist das Propenyl, $\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ das Allyl. So wird die Zahl der isomeren Verbindungen weiter erhöht.



freie
Drehbarkeit
bei einer Achse

Und noch einen Isomeriefall können wir an den ungesättigten Verbindungen studieren. Stellen wir uns vor, wir hätten eine Achse, an deren Enden sich leicht drehbar 2 Pfeile befinden. Aus 1 Holzstäbchen und 2 Papppfeilen können wir uns die Anordnung leicht herstellen. Wie schon gesagt, die beiden Pfeile sind leicht beweglich und können unabhängig voneinander gegeneinander in Drehung versetzt werden. Es wird uns dann nicht möglich sein, zu sagen, wann sich die beiden Pfeilspitzen gegenüberstehen. Durch die rasche Drehung ändert sich fortwährend ihre Lage zueinander, und wir sind außerstande, sie eindeutig zu fixieren.

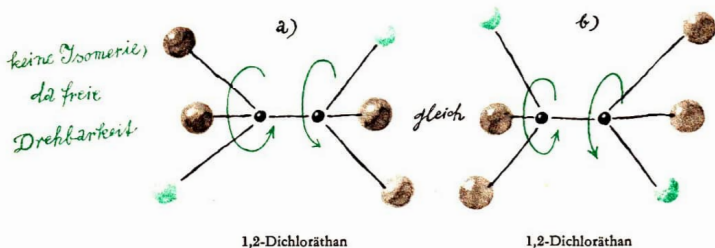


freie
Drehbarkeit
ist aufgehoben

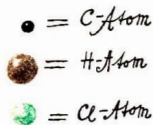
Jetzt bringen wir bei unserem Modell noch eine zweite Achse, ein zweites Holzstäbchen, parallel zur ersten, an. Dadurch ergibt sich ein völlig anderes Bild. Die Pfeile werden sich nicht mehr unabhängig voneinander drehen lassen, bleiben vielmehr unbeweglich und nehmen immer die Stellung zueinander ein, die sie im Augenblick des Anbringens der zweiten Achse hatten. Diese Achse hat demnach das ganze System starr und fest werden lassen. Wir können jetzt zwei Möglichkeiten unterscheiden: Entweder stehen die Pfeilspitzen einander benachbart oder einander diagonal gegenüber; sie befinden sich in *cis*- oder *trans*-Stellung zueinander.

So ist es auch bei den Molekülen. Ist nur eine Einfachbindung vorhanden, so können sich die an beiden Enden des Bindungsstriches be-

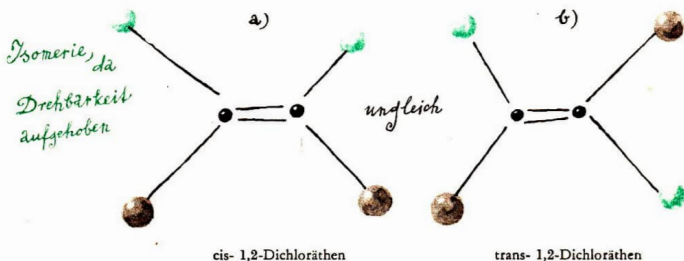
findlichen Atomgruppen frei um die „Achse“ drehen. Enthält wie im Falle des 1,2-Dichloräthans jede Gruppe ein Chloratom, so spielt es keine Rolle, ob die Strukturformel gemäß Beispiel (a) oder (b) geschrieben



wird, denn infolge der freien Drehbarkeit läßt sich keine Zuordnung treffen. In beiden Fällen handelt es sich demnach um dieselbe Verbindung.



Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn das Molekül wie im Falle des Äthens eine Doppelbindung aufweist, die das Molekül versteift und die freie Drehbarkeit aufhebt. Hier gibt es zwei isomere 1,2-Dichloräthene. Bei (a) haben wir es mit einem cis-1,2-Dichloräthen zu tun, bei (b) mit der entsprechenden trans-Form. Es handelt sich also wieder um zwei Verbindungen, die sich bei gleicher Summenformel lediglich in ihrer Struktur unterscheiden. Somit ein typischer Fall von Isomerie. Bei diesem Beispiel spricht man von einer *cis-trans-Isomerie* oder *geometrischen Isomerie*.



Auf die Doppelbindungen folgen die *Dreifachbindungen*. Anstelle von bisher 2 gemeinsamen Elektronenpaaren befinden sich jetzt 3 zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, die aus festen σ -Elektronen und beweglichen π -Elektronen bestehen. Haben wir festgestellt, daß die Verbindungen mit einer Doppelbindung unter Auflösung derselben gern

Additionsreaktionen eingehen, so wird dies auch für solche mit Dreifachbindungen gelten müssen.

Einfachster Vertreter dieser Stoffklasse ist das *Azetylen* C_2H_2 , das uns zumindest dem Namen nach nicht unbekannt ist. Es hat der von ihm ableitbaren homologen Reihe den Namen gegeben. Die systematische Bezeichnung gemäß der Genfer Nomenklatur für diese Reihe ist aber *Alkinreihe*. An das Stammwort der einzelnen Vertreter hängt man die Silbe -in an, also Äthin C_2H_2 , Butin C_4H_6 usw. Im Falle des Azetylens ist allerdings die Bezeichnung Äthin derart ungebräuchlich, daß auch wir sie nicht anwenden wollen.

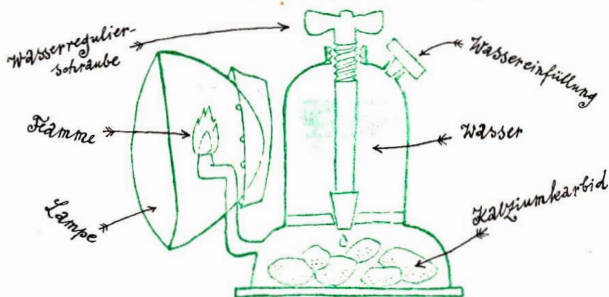
Beschäftigen wir uns zunächst mit dem Anfangsglied, dem Azetylen. Es ist ein farbloses Gas, dem man einen nicht gerade angenehmen Geruch nachsagt, allerdings zu Unrecht. In reiner Form ist es fast geruchlos. Geringe gasförmige Verunreinigungen, die bei der Entwicklung des Azetylens mit entstehen, führen zu dem typischen „Karbidgebrauch“. Azetylen läßt sich aus Karbid, genauer gesagt aus Kalziumkarbid, gewinnen. Kalziumkarbid ist eine Verbindung von Kalzium und Kohlenstoff und entsteht, wenn Kalziumoxyd CaO , gebrannter Kalk, bei hohen Temperaturen mit Kohlenstoff reagiert:



Wirkt auf Kalziumkarbid Wasser ein, so bildet sich gasförmiges Azetylen, während gleichzeitig Kalziumhydroxyd (Löschkalk) entsteht, der im Baugewerbe verwendet wird:



Das Azetylen findet sehr vielseitig Anwendung. Vielleicht erinnert sich noch der eine oder andere an die alten Karbidlampen, die früher die Fahrräder schmückten. In einen Behälter schüttete man etwas Kalziumkarbid und ließ langsam und gleichmäßig Wasser darauf tropfen. Es



entwickelte sich Azetylen, das in der Lampe aus einer Düse ausströmte, wo es angezündet mit heller Flamme verbrannte:



Die Flamme war deshalb sehr hell, weil das Azetylen, wie auch aus der Reaktionsgleichung ersichtlich, zur Oxydation sehr viel Sauerstoff benötigt, die Verbrennung aus diesem Grunde im Innern der Flamme nur unvollständig abläuft und es hier zur Bildung von freiem, feinstverteiltem Kohlenstoff kommt, der in der Flamme glüht und ihr Leuchten bewirkt. Mischt man dagegen Azetylen im Daniellschen Hahn mit Sauerstoff, so kann die Verbrennung vollständig gemäß der obigen Gleichung ablaufen. Es entsteht eine nichtleuchtende, sehr heiße Flamme, die zum Schweißen und Schneiden von Metallen Verwendung findet.

Es wäre oft sehr unbequem, wollte man zu diesem Zweck das Azetylen an Ort und Stelle erzeugen. Azetylerzeugungsanlagen existieren heute nur noch in stationären Schweißereien. Meist entnimmt man das Schweißazetylen Stahlflaschen, in denen es sich unter Druck befindet. Allerdings wäre es sehr gefährlich, das Gas in die leeren Flaschen hineinzupressen und es in dieser Form zu lagern und zu transportieren. Denn schon bei einem Druck von 45 at wird es flüssig. Dieses flüssige Azetylen besitzt die unangenehme Eigenschaft, mitunter ohne ersichtlichen Anlaß und zur unpassendsten Zeit zu explodieren. Wollte man also mit flüssigem Azetylen in Stahlflaschen arbeiten, so wäre dies eine recht heikle Sache. Deshalb wendet man einen Trick an, der das Azetylen ungefährlich werden läßt. Man leitet es einfach unter mäßigem Druck in Azeton, das sich in den Stahlflaschen befindet. Bei ungefähr 12 at Druck nimmt es etwa die 300fache Menge an Gas auf. Öffnet man das Ventil, so wird das Azetylen frei, wie wir es von der Seltersflasche her kennen, bei der beim Öffnen, dem Druckausgleich, das überschüssig gelöste Kohlendioxyd aufperlt.

Kalziumkarbid wird in sehr großen Mengen produziert, um daraus Azetylen herzustellen. In zunehmendem Maße geht man bei der Darstellung auch vom Erdöl und Erdgas aus. Doch nur ein sehr geringer Teil findet in der Schweißtechnik Verwendung. Eine viel bedeutsamere Rolle spielt es als Ausgangsstoff bei der chemischen Synthese. Es ist in großen Mengen herzustellen und geht infolge seines ungesättigten Charakters leicht Reaktionen ein. So kann es in Azetaldehyd, Alkohol, Essigsäure und Azeton umgewandelt werden. Diese Verbindungen werden vielfach weiter zu anderen Produkten verarbeitet. Es ist sehr wesentlich, daß sich unter bestimmten Bedingungen Azetylenmoleküle zu Riesenmolekülen zusammenschließen, ein Vorgang, den wir bereits als Polymerisation bezeichneten. Buna-Kautschuk wird auf diese Weise hergestellt. Aber auch eine Reihe von Plasten leiten sich vom Azetylen ab. So wird es verständlich, wenn das Chemieprogramm eine erhebliche Steigerung der bereits jetzt sehr achtbaren Kalziumkarbidproduktion vorsieht, wobei das Buna-Werk in Schkopau zum größten Karbidproduzenten der Welt ausgebaut wird. Ohne Kalziumkarbid und damit



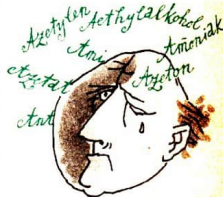
Azetylen wäre bei uns die heutige Chemie nicht denkbar. Mit Recht spricht man von einer speziellen Chemie des Azetylens.

Das nächste Glied der Azetylenreihe ist das *Propin* oder *Allylen* $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$ mit der Summenformel C_3H_4 . Es besitzt wie auch das folgende Butin-1 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$ und Butin-2 $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3$ (Summenformel in beiden Fällen C_4H_6) bei weitem nicht mehr die Bedeutung des Azetylens. Die beiden Verbindungen sollen nur angeführt werden, um aus ihren Summenformeln die allgemeine Formel der Alkine ableiten zu können, die sich zu $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ergibt.

Auf die Endung kommt es an

Es ist wirklich nichts Neues, wenn behauptet wird, daß die Methode, die Art und Weise, wie man an eine Sache herangeht, in entscheidendem Maße die Lösung der Aufgabe bestimmt. Eine gewisse Systematik und Ordnung ist schon im privaten Leben jedes einzelnen erforderlich. In viel stärkerem Maße gilt dies für Beruf und Arbeit, sollen kostspielige und zeitraubende Rückschläge vermieden werden. Selbstverständlich trifft dies auch für die Chemie im allgemeinen und die organische Chemie im besonderen zu. Allein die Tatsache, daß es weit über 1 Million organischer Verbindungen gibt und täglich weitere in der Natur gefunden oder in den Laboratorien synthetisch hergestellt werden, macht eine Systematik notwendig. Wollte man die organische Chemie erlernen, indem man alle Verbindungen in ihrer alphabetischen Reihenfolge, eine nach der anderen, einpaukt, so würde man bald scheitern. Nach kurzer Zeit würde man von der Fülle der isoliert dastehenden Einzeltatsachen erdrückt und hätte jede Übersicht verloren. Man würde zusammenhangloses Wissen in seinem Gehirn speichern, das in seiner Abstraktheit tot und wertlos ist.

Anders dagegen, wenn man sich von vornherein bemüht, die verschiedenen Stoffe auf gemeinsame Eigenschaften zu prüfen, um sie danach in Gruppen und Untergruppen zusammenzufassen, wobei aus der Vielfalt das Typische abstrahiert wird. Man erkennt dann sehr bald, daß viele Verbindungen nur durch geringfügige Unterschiede in ihren Eigenschaften voneinander abweichen, ganz charakteristische gemeinsame Reaktionen eingehen und die Kenntnis des einen Stoffes solch einer Gruppe sehr viel Aussagen über die anderen zuläßt. Eine derartige natürliche Systematik schafft Zusammenhänge, zeigt Querverbindungen und erleichtert bzw. ermöglicht überhaupt erst eine erfolgreiche Arbeit. Komplizierte Formeln und auf den ersten Blick unverständliche bandwurmlange Namen entpuppen sich als wertvolle Bestandteile einer wohl aufgebauten und gut durchdachten Systematik. Die Bezeichnung 2,4-Diamino-5-dichlorazetyl-amino-6-oxypyrimidin ist nicht das Produkt einer überhitzten Phantasie oder Teil eines chemischen Schnellsprechers, sondern klassifiziert bereits den betreffenden Stoff und sagt dem Chemiker vieles über Struktur und Reaktionen aus.



Auch in der *anorganischen Chemie* gibt es ein derartiges Ordnungsprinzip, das wertvolle Dienste leistet, obwohl es hier „nur“ rund 60000 verschiedene Verbindungen gibt. Zuerst unterteilt man zwischen *Elementen* und *Verbindungen*. Erstere gibt es knapp über 100, während die zweite Gruppe die restlichen einschließt und somit bei weitem überwiegt. Deshalb macht sich gerade hier eine weitere Gliederung erforderlich. So haben wir in den *Säuren*, *Basen* und *Salzen* Stoffgruppen vor uns, die fast alle Verbindungen in sich aufnehmen. Obwohl die Vertreter dieser Gruppen sich teilweise beträchtlich voneinander unterscheiden, weisen sie dennoch gewisse prinzipielle Gemeinsamkeiten auf. So dissoziieren alle Säuren mehr oder weniger in positiv geladene Wasserstoffionen und einen negativ geladenen Säurerest, färben blauen Lackmusfarbstoff rot und besitzen einen typisch sauren Geschmack. Die Basen wiederum bestehen aus Metallionen und den charakteristischen Hydroxyionen. Im Gegensatz zu den Säuren bläuen sie roten Lackmusfarbstoff und besitzen einen mehr seifigen Geschmack. Salze wiederum entstehen unter anderem bei der Neutralisation von Säuren und Basen und sind aus einem negativ geladenen Säurerest und einem positiv geladenen Metallion aufgebaut. In der kleinen Tabelle ist dies übersichtlich zusammengestellt.



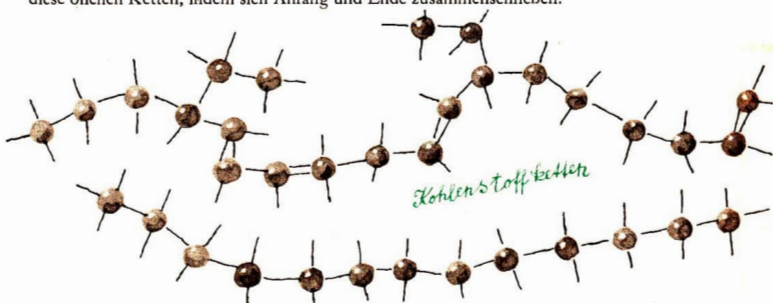
	Säuren	Hydroxyde	Salze
Allgemeine Schreibweise	HR	MeOH	MeR
Dissoziation in	H ⁺ und R ⁻	Me ⁺ und OH ⁻	Me ⁺ und R ⁻
Reaktion	sauer	alkalisch	neutral

Wechselt man bei den Salzen den Säurerest, so erhält man weitere Untergruppen wie die Sulfate, Nitrate, Chloride, Jodate usw. Auch kann man die Salze des Natriums etwa denen des Eisens gegenüberstellen.

Die Elemente schließlich sind im Periodischen System einer natürlichen Ordnung unterworfen.

Es liegt auf der Hand, daß diese Systematik nicht ohne weiteres auf die organischen Verbindungen übertragen werden kann. Dazu unterscheiden sich beide Zweige der Chemie in einigen grundsätzlichen Punkten zu sehr voneinander. Wie bereits erwähnt wurde, herrscht bei den organischen Verbindungen die homöopolare Atombindung vor, während in der anorganischen Chemie die Ionenbindung, die in wäßriger Lösung eine Dissoziation zuläßt, bei weitem überwiegt. Außerdem bestehen die organischen Stoffe aus lediglich 4 Elementen, nämlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, gegenüber den über 100 Elementen, die die anorganischen Verbindungen aufbauen. Dabei sind Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in den Molekülen stets enthalten. Die Vielzahl der organischen Verbindungen trotz einer sehr geringen Anzahl unterschiedlicher Bausteine kommt durch die Fähigkeit der

Kohlenstoffatome zustande, sich untereinander zu langen, geraden oder verzweigten Ketten zusammenzuschließen. Auf diese Weise erhalten wir die *aliphatischen Verbindungen*, Stoffe, deren Molekül eine offene, kettenförmige Struktur aufweisen. In anderen Fällen vereinigen sich diese offenen Ketten, indem sich Anfang und Ende zusammenschließen.



Man gelangt zu ringförmigen Molekülen, *zyklischen Verbindungen*. Eine besondere Rolle spielt hierbei der Benzolring, der aus 6 Kohlenstoff- und 6 Wasserstoffatomen besteht und mit dem wir uns später noch ausführlicher beschäftigen wollen. Von ihm leiten sich eine ganze Reihe Stoffe ab, die man unter dem Begriff der *aromatischen Verbindungen* zusammenfaßt, da verschiedene von ihnen einen angenehmen aromatischen Geruch aufweisen.

Von den *Aliphaten* lernten wir ja bereits die homologe Reihe des Methans, Äthylens und Azetylens kennen und fanden, daß sich deren Vertreter untereinander jeweils durch ein gleiches Zusatzglied unterscheiden. Wir stellten fest, daß sich dadurch die physikalischen Daten in gesetzmäßigem Zusammenhang ändern, indem zum Beispiel die Schmelz- und Kochpunkte mit zunehmender Molekülgröße wachsen, während dagegen die chemischen Eigenschaften im Prinzip erhalten bleiben. Die Alkane zeichnen sich dabei bekanntlich durch eine deutliche Reaktionsträgheit aus, weil ihre gesamten Valenzen gegen Wasserstoffatome bzw. Kohlenstoff abgesättigt sind und eine Reaktion nur über einen Austausch, eine Substitution, erfolgen kann. Die Alkene und Alkine dagegen mit ihren durch Mehrfachbindungen hervorgerufenen ungesättigten Stellen im Molekül sind sehr reaktionsfreudig. Bei ihnen kommt es leicht zur Umwandlung in Einfachbindungen, wobei die freien Valenzen andere Atome oder Atomgruppen binden. Allgemein gesehen unterscheiden sie sich von den Alkanen durch ein stärker ausgeprägtes Reaktionsvermögen.

Mit dieser eben geschilderten Einteilung haben wir schon eine große Anzahl von organischen Stoffen unter gemeinsamen Gesichtspunkten zusammengefaßt.

Wenn wir in den Molekülen der bisher besprochenen Kohlenwasserstoffe ein oder mehrere Wasserstoffatome substituieren, das heißt durch



andere Atome oder Atomgruppen ersetzen, gelangen wir zu weiteren Verbindungsklassen. Geschieht dies durch die OH-Gruppe, die *Hydroxylgruppe*, so erhalten wir einen *Alkohol*. Bezeichnen wir ganz allgemein den Kohlenwasserstoffrest mit R, so lassen sich die Alkohole durch ROH ausdrücken. Sie werden unter anderem dargestellt, indem man auf einen Halogenkohlenwasserstoff feuchtes Silberoxyd, das als Silberhydroxyd aufgefaßt werden kann, einwirken läßt:



Als Beispiel sei die Reaktion des Methylchlorids, dem Abkömmling des Methans, mit Silberhydroxyd erwähnt, die zum Methylalkohol (Methanol) führt:



Bisher haben wir die Alkohole als Derivate von Paraffin-Kohlenwasserstoffen betrachtet, wobei wir mit R den Kohlenwasserstoffrest bezeichneten. Ersetzen wir R durch ein Wasserstoffatom, so erhalten wir HOH oder H₂O, das heißt, wir kommen zum gewöhnlichen Wasser. Wir können die Alkohole also auch als Derivate des Wassers betrachten, wobei das eine Wasserstoffatom durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt wird. So überraschend diese Überlegung im Augenblick auch sein mag, sie hat durchaus ihre Berechtigung. Die ersten Glieder der Alkoholreihe, Methanol und Äthanol, weisen gewisse Gemeinsamkeiten mit dem Wasser auf. Sie besitzen zum Beispiel vom Wasser nicht sehr unterschiedliche Siedepunkte. Das bestätigt auch die alte Regel, nach der sich „Ähnliches in Ähnlichem löst“, denn Methylalkohol, Äthylalkohol und Propylalkohol sind in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Erst bei den höheren Alkoholen macht der Kohlenwasserstoffrest einen so großen Anteil am Gesamtmolekül aus, daß die Ähnlichkeit zum Wasser mehr und mehr schwindet. Wir gelangen schließlich zu Alkoholen, die kaum noch wasserlöslich sind, wie beispielsweise der Hexylalkohol CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂OH. Hier sieht man schon ohne weiteres aus der Formel, daß der Kohlenwasserstoffrest deutlich überwiegt und auch die Eigenschaften des Moleküls bestimmen wird. Eines wird uns bei den Alkoholen bestimmt schon aufgefallen sein. Sie weisen in ihrer Schreibweise sehr viel Ähnlichkeit mit den uns aus der anorganischen Chemie wohl bekannten Basen auf. Auch diese besitzen im Molekül eine OH-Gruppe, die allerdings an ein Metallion gebunden ist. Die Vermutung liegt nahe, daß wir es bei den Alkoholen mit organischen Hydroxyden, Basen, zu tun haben.

Dies ist aber nicht der Fall. Vergleichen wir Hydroxyde und Alkohole, so werden wir feststellen, daß sich die Analogie nur auf die Schreibweise erstreckt, also rein formaler Natur ist. Grundlegende Unterschiede ergeben sich schon in dem Bindungsmechanismus. Während die Basen als typische anorganische Stoffe eine ausgeprägte Ionenbindung auf-



weisen und deshalb auch in Wasser der elektrolytischen Dissoziation unterliegen, herrscht bei den Alkoholen die homöopolare Atombindung vor, die eine Dissoziation nicht zuläßt. Dies drückt sich auch in den Reaktionen aus. So setzt sich Alkohol mit metallischem Natrium unter Bildung von Wasserstoff um, wobei gleichzeitig ein sogenanntes Alkoholat entsteht, das aber nicht mit dem trinkbaren Alkolat der Nachkriegsjahre verwechselt werden darf:



Bezeichnend für die Hydroxyde ist der basische Charakter, der sie zum Gegenpol der Säuren werden läßt. Sie färben roten Lackmusfarbstoff blau und besitzen einen seifigen Geschmack. Dies trifft für die Alkohole ebenfalls keineswegs zu, wie wir sicher auch aus eigener Erfahrung wissen. Sie können, wie im Falle des Äthanol, berauschend wirken oder wie Glycerin süß schmecken, basische Eigenschaften weisen sie jedoch niemals auf.

Wir müssen also die Alkohole und Hydroxyde als zwei voneinander unterschiedliche Stoffgruppen auffassen.

Wir haben es bei dem Hydroxyl der Alkohole mit einer Gruppe zu tun, die in entscheidendem Maße die Eigenschaften und Reaktionen der Verbindungen bestimmt. Solche charakteristischen Gruppen, die einer ganzen Verbindungsklasse das Gepräge geben, Umsetzungen und sonstige Eigenschaften mitbestimmen, bezeichnet man als *funktionelle Gruppen*. Sie bewirken, daß man diese Verbindungen unter gemeinsamen Gesichtspunkten zusammenfassen kann. Bei den Alkoholen zeigt sich zum Beispiel ein gleichartiges Verhalten zu Alkalimetallen oder Säuren. Selbstverständlich hat auch der Alkylrest der Alkohole Einfluß auf die Eigenschaften. Methanol CH_3OH und Äthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ unterscheiden sich sehr deutlich voneinander. Wenn auch nicht in den physikalischen Daten, so doch im Geschmack und in den Auswirkungen auf den Organismus. Beide Alkohole können aber nach dem gleichen Prinzip synthetisch erhalten werden, reagieren in gleicher Weise mit Natrium oder Säuren. Die funktionellen Gruppen, die man gewöhnlich an das Ende der Formel schreibt – was natürlich nichts über die tatsächliche Stellung dieser Radikale im Molekül besagen soll –, sind entscheidend für die typischen Eigenschaften und Reaktionen der betreffenden Stoffklasse.

Wir wollen dies an einem Beispiel erläutern. Unter dem Begriff „Wagen“ verstehen wir ein Fahrzeug mit meist 4 Rädern, das sich, mit eigenem Antrieb versehen oder als Anhänger, auf dem Erdboden fortbewegt.

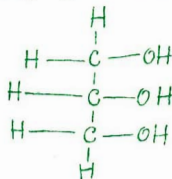




Dies sind die allgemeinen und prinzipiellen Eigenschaften eines „Wagens“. Wir finden viele Formen. Ein Kinderwagen unterscheidet sich sehr deutlich von einem Eisenbahnkesselwagen und der wieder von einem Personenkraftwagen. Die Endung „Wagen“ ist überall gemeinsam, und überall vorzufinden sind auch die grundsätzlichen Funktionen.

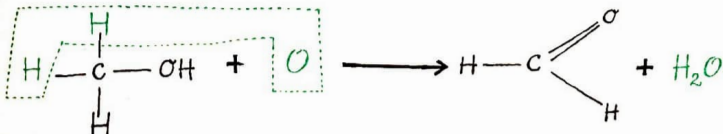
Die Alkohole sind eine sehr umfangreiche Klasse organischer Verbindungen, die sich selbstverständlich weiter untergliedern lassen. So kann man je nach der Zahl der in einem Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen *einwertige* oder *mehrwertige Alkohole* unterscheiden. Zu den bekanntesten einwertigen Alkoholen gehört das *Methanol* CH_3OH und das sich vom Äthan ableitende *Äthanol* $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Besonders der Äthylalkohol gehört zu den chemischen Verbindungen, die schon seit sehr langen Zeiten der Menschheit bekannt sind und eine große kulturgeschichtliche Rolle spielen. Auch heute wird der für Genußzwecke vorgesehene Alkohol durch Gärung aus Kartoffeln, Getreide oder Obst gewonnen. Daneben gibt es jedoch auch synthetische Darstellungsmöglichkeiten.

Ein bekannter 3wertiger Alkohol ist das *Glyzerin*. Es leitet sich vom Propan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ her, indem drei Wasserstoffatome, und zwar an jedem Kohlenstoffatom eins, durch Hydroxylgruppen ersetzt werden. Als Formel resultiert $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, oder in ausführlicher Strukturform geschrieben:



In gebundener Form ist Glyzerin Bestandteil aller Fette. Als reine Verbindung stellt es eine dickliche, wasseranziehende, süß schmeckende Flüssigkeit dar, die in der Kosmetik und zur Herstellung von Nitroglyzerin in größeren Mengen benötigt wird.

Mit den Alkoholen nahe verwandt sind die *Aldehyde*. Wirken Oxydationsmittel auf Alkohole ein, so findet eine Reaktion statt, die auf eine Dehydrierung des Alkohols, auf einen Wasserstoffentzug, hinausläuft und in deren Verlaufe sich ein Aldehyd bildet. Von dieser Art der Darstellung leitet sich auch der Name der Stoffklasse her, denn Aldehyd ist durch Zusammenziehung von *Alkohol dehydrogenatus* entstanden, ist also ein Alkohol, aus dem man Wasserstoffatome herausgenommen hat. Beim Methylalkohol läuft die Reaktion nach folgender Gleichung ab:



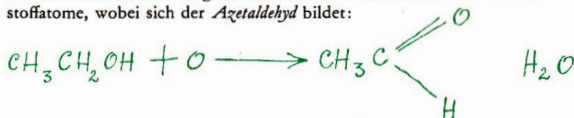
Es entsteht der *Formaldehyd*. Sein Name leitet sich von der Ameisensäure, acidum formicum, her, die bei weiterer Oxydation entsteht. In der Technik wird Formaldehyd in großem Ausmaße hergestellt, wobei man ein Methanol-Luft-Gemisch über glühende Netze aus Platin, Kupfer oder Silber leitet, die als Katalysator wirken und die oben formulierte Umsetzung ermöglichen. Der Luftsauerstoff ist nämlich als Oxydationsmittel nicht stark genug, um die Dehydrierung zu ermöglichen, weshalb man Katalysatoren zur Unterstützung heranziehen muß. Die Reaktion selbst verläuft unter Wärmeabgabe, ist exotherm. Deshalb bleibt der Katalysator glühend und braucht nicht zusätzlich erhitzt zu werden. Taucht man eine vorher an der Luft ausgeglühte, mit einer dünnen Oxydschicht versehene, heiße Kupferdrahtspirale in Methylalkohol, so oxydiert der Sauerstoff des Kupferoxyds den Alkohol, wobei der Formaldehyd an seinem stechenden, spezifischen Geruch wahrzunehmen ist. Gleichzeitig färbt sich der vorher dunkle Draht rot, weil das Oxyd zu Kupfer reduziert worden ist:



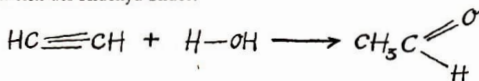
Das Kupfer hat hier die Funktion eines Sauerstoffüberträgers.

Formaldehyd ist bei Zimmertemperatur gasförmig und löst sich leicht in Wasser. Die etwa 35prozentige wäßrige Lösung befindet sich unter der Bezeichnung Formalin im Handel und wird unter anderem zur Desinfektion benutzt. Geringe Mengen Formaldehyd entstehen übrigens auch bei der unvollständigen Verbrennung von Holz, Kohle u. a. und sind im Rauch enthalten. Die konservierende Wirkung des Rauches beim Räuchern von Fleisch und Wurstwaren ist wenigstens zum Teil dem Formaldehyd zuzuschreiben. Formaldehyd wird heute in großen Mengen industriell erzeugt und dient in erster Linie als Ausgangsstoff bei der Herstellung von Plasten und anderen Produkten.

Auch der zweite wichtige Aldehyd läßt sich durch Oxydation seines Alkohols herstellen. Man geht vom Äthanol aus, entzieht zwei Wasserstoffatome, wobei sich der *Azetalddehyd* bildet:



Acidum acetum ist die lateinische Bezeichnung für die Essigsäure, die bei weiterer Oxydation entsteht. So ist der Name Azetaldehyd zu erklären. Bei der industriellen Herstellung geht man vom Äthylen aus und lagert mit Hilfe von Katalysatoren Wasser an das Molekül an, wobei sich der Aldehyd bildet:

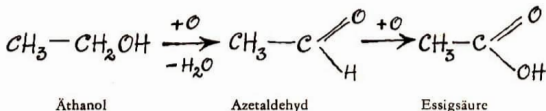


Charakteristisch für die Aldehyde ist die *Karbonylgruppe* — $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$

Überall, wo sie auftaucht, haben wir es mit einem Aldehyd zu tun. Wie wir sehen, enthält die Gruppe eine Doppelbindung und damit eine reaktionsfähige Stelle. Tatsächlich gehen die Aldehyde mit anderen Atomgruppen leicht Umsetzungen ein. Deshalb spielen sie in der chemischen Synthese eine wichtige Rolle als Zwischenprodukt. Formaldehyd und Azetaldehyd reagieren auch untereinander, wobei die Einzelmoleküle unter Aufspaltung der Doppelbindung zu größeren Molekülen polymerisieren. So sind die Aldehyde eine sehr wichtige Stoffklasse. Nahe verwandt mit den Alkoholen und Aldehyden sind die organischen Säuren, die *Karbonsäuren*. Eine ganz allgemeine Darstellungsweise besteht in der Oxydation von Alkoholen, wobei die Bildung über die entsprechenden Aldehyde als Zwischenprodukte abläuft. Selbstverständlich lassen sich auch Aldehyde weiter zu Karbonsäuren oxydieren.

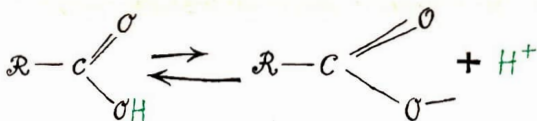


Geht man zum Beispiel vom Äthanol aus, so ergibt sich folgendes Reaktionsschema:

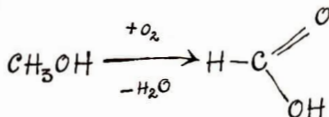


Typisch für alle Karbonsäuren ist die *Karboxylgruppe* — $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$

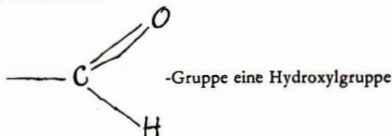
die man auch etwas vereinfacht —COOH zu schreiben pflegt. Karbonsäuren zeigen im wesentlichen die Eigenschaften, die wir von den anorganischen Mineralsäuren her kennen. Sie röten in wässriger Lösung Lackmusfarbstoff, weisen einen sauren Geschmack auf und werden durch Laugen neutralisiert, wobei Salze entstehen. Wer gehofft hatte, bei den Karbonsäuren etwas grundlegend Neues zu finden, wird enttäuscht werden. Auch hier kommt es zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Dissoziation in Säurerest und Wasserstoffion, denn das letztere bedingt schließlich die Säureeigenschaften. Während jedoch verdünnte Mineralsäuren praktisch 100prozentig in Ionen zerfallen, geschieht dies bei den Karbonsäuren in weit geringerem Maße. Das Gleichgewicht zwischen undissoziierten und dissoziierten Säuren ist bei den Karbonsäuren weitgehend nach links verschoben, weshalb man sie als schwache Säuren ansprechen muß:



Die einfachste Säure erhalten wir bei der Oxydation des einfachsten Alkohols, des Methanols:



Es entsteht die *Ameisensäure*, die außer der Karboxylgruppe lediglich ein Wasserstoffatom am Kohlenstoff gebunden enthält. Und gerade deshalb weist sie einige Eigentümlichkeiten auf, die ihr eine gewisse Sonderstellung einräumen. Wir können die Verbindung auch als Aldehyd auffassen, wobei an die



gebunden ist. Und tatsächlich zeigt die Ameisensäure einige Reaktionen, die nur den Aldehyden zukommen.

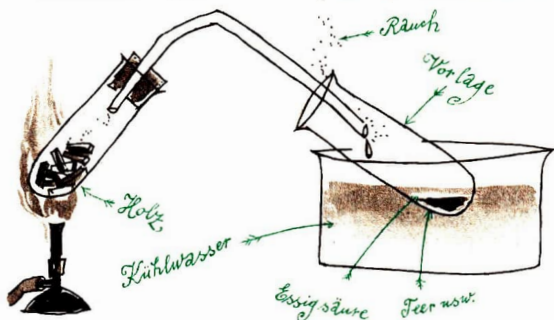
Der Name läßt vermuten, daß die Säure etwas mit Ameisen zu tun haben muß. Wir finden sie in den roten Waldameisen (*Formica rufa*). Sie dient denselben als Waffe, mit der sie ihre Feinde oder ihre Beute lähmen und töten. Jeder, der einmal mit solchen Ameisen in Berührung gekommen ist, wird sich sicherlich nur mit großem Unbehagen der brennenden Schmerzen erinnern, die durch die Ameisensäure hervorgerufen wurden.

Von wesentlich größerer Bedeutung ist die *Essigsäure* CH_3COOH , der Hauptbestandteil unserer Essigsorten. Essig ist der Menschheit schon seit langer Zeit bekannt, da er sehr leicht durch Oxydation von Wein oder anderen alkoholischen Getränken erhalten werden kann. Lassen wir eine angebrochene Weinflasche einige Zeit an der Luft stehen, so wird der Wein noch saurer, als er vielleicht schon vorher war. Der Alkohol hat sich in Essigsäure verwandelt, und wir können mit ihm allenfalls Salate anrichten, ihn aber keinesfalls noch trinken. Wir haben Weinessig hergestellt. Allerdings wird uns diese Darstellung nicht immer glücken. Verfahren wir in gleicher Weise mit einem schwereren, alkoholreicheren Portwein, so wird die Essigbildung ausbleiben. Auch Liköre, Wodka oder andere „harte Sachen“ können wir unbesorgt stehen lassen. Sie werden höchstens weniger, keinesfalls aber sauer. Die



Erklärung dafür ist nicht schwer. Zwar dient der Sauerstoff der Luft als Oxydationsmittel, wobei über Azetaldehyd Essigsäure entsteht, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur so gering, daß diese Umsetzung praktisch nicht in Erscheinung tritt. In solchen Fällen hilft sehr oft ein geeigneter Katalysator, der bekanntlich nur durch seine Anwesenheit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und die Reaktion ermöglicht. Auch bei der Umwandlung von Wein oder, besser gesagt, vom Alkohol des Weines in Essigsäure werden wir es demnach mit einem Katalysator zu tun haben. In diesem Falle wird er von Lebewesen gestellt. Gewisse Bakterien vermögen während ihrer Lebens-tätigkeit derartige *Biokatalysatoren* oder *Fermente* zu liefern, die ganz spezifisch die Oxydation des Alkohols in Essigsäure ermöglichen. Natürlich machen das die Bakterien nicht aus Bosheit oder um uns zum Austrinken angebrochener Weinflaschen zu zwingen. Sie benötigen die bei dieser Oxydation freiwerdende Energie zum Ablauf ihres Lebensprozesses. Für sie ist die Umwandlung von Alkohol in Essigsäure eine Notwendigkeit. Da derartige Bakterien praktisch überall vorhanden sind, wird auch die Oxydation von Alkohol in Essigsäure in allen offenstehenden alkoholhaltigen Flüssigkeiten stattfinden, vorausgesetzt, daß nicht zuviel Alkohol vorhanden ist. Steigt die Alkoholkonzentration über 10%, so werden die Bakterien abgetötet, und es ist keine Fermentproduktion mehr möglich. Alkohol in stärkerer Konzentration ist sogar ein ausgezeichnetes Konservierungsmittel.

Früher gewann man Essig nur durch fermentative Alkoholoxydation, wobei der Umwandlungsprozeß durch besondere Kunstgriffe beschleunigt werden konnte. Man ließ die Lösung über Buchenholzspäne rieseln, die besonders reich an Essigsäurebakterien sind. Gleichzeitig wurde dadurch die Oberfläche der Flüssigkeit vergrößert, der Sauerstoff



hatte besseren Zutritt, und die Umsetzung war in sehr kurzer Zeit beendet. Später kam noch die Gewinnung des Holzessigs hinzu. Erhitzt man Holz unter Luftabschluß, so kommt es zu einer Zersetzung desselben, da durch den Sauerstoffmangel eine Verbrennung unmöglich

ist. Neben Gas und Teer destilliert eine wäßrige Flüssigkeit ab, die blaues Lackmuspapier rötet und sich bei näherer Untersuchung als Essig erweist.

Heute kennt man viel rationellere Methoden, um die in Wirtschaft und Industrie in größeren Mengen benötigte Essigsäure herzustellen. An Azetylen lagert man unter Mithilfe eines Katalysators Wasser an, wobei sich Azetaldehyd bildet. Dieser kann dann leicht zu Essigsäure oxydiert werden. Da man Azetylen aus Kalziumkarbid gewinnt, spricht man in diesem Falle von Karbidessig, der sich aber chemisch nicht von dem natürlich erhaltenen unterscheidet.

Eine große Bedeutung besitzen die Säuren, die sich von den höheren Kohlenwasserstoffen ableiten, da sie als Fettsäuren Bestandteil tierischer und pflanzlicher Fette sind.

Bisher haben wir Säuren betrachtet, die lediglich eine Karboxylgruppe im Molekül enthielten. Das braucht keineswegs immer der Fall zu sein. Sind zwei Karboxylgruppen vorhanden, so sprechen wir im Gegensatz zu den Monokarbonsäuren von Dikarbonsäuren. Aber auch Tri- und Tetrakarbonsäuren sind bekannt.

Die einfachste Dikarbonsäure ist die *Oxalsäure* $(\text{COOH})_2$. Wie aus der Strukturformel zu ersehen ist, besteht sie aus nur zwei Karboxylgruppen, die miteinander verbunden sind. Nach ihrem im Sauerklee (*Oxalis*) vorkommenden Kaliumsalz erhielt sie ihren Namen.

Werden bei den Kohlenwasserstoffverbindungen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogene ersetzt, so erhält man die umfangreiche und wichtige Gruppe der *Halogenderivate*. Die Substitution wird einmal durch direkte Einwirkung der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe erzielt. Eine andere Methode besteht in der Umsetzung eines Alkohols mit Halogenwasserstoff, zum Beispiel

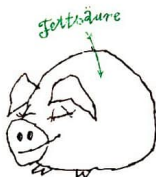


Dabei wird die Hydroxylgruppe des Alkohols gegen ein Chloratom des Chlorwasserstoffs ausgetauscht, wobei sich die Verbindung Chlormethan bzw. Methylchlorid und Wasser bildet.

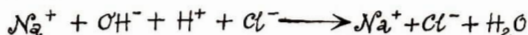
Wir hörten bereits, daß sich die Hydroxylgruppe eines Alkohols sehr wesentlich von der einer Lauge unterscheidet. Dennoch weist die Umsetzung, wie wir sie eben formulierten, so viel Ähnlichkeit mit einer Neutralisation auf, daß einige Zweifel aufkommen können, ob es sich nicht doch um die Neutralisation einer Säure mit einer Base handelt. Betrachten wir nochmals eine typische Neutralisationsreaktion, wie sie etwa die Umsetzung von Natronlauge mit Salzsäure darstellt:



Dabei bildet sich als Salz Natriumchlorid und außerdem Wasser. Es handelt sich um eine ausgesprochene Ionenreaktion, denn Natronlauge



und Salzsäure sind fast 100prozentig dissoziiert. Die Umsetzung verläuft deshalb momentan und vollständig im Sinne des Reaktionspfeiles:



Mit der Bildung des Chlormethans ist es dagegen anders. Da bei den organischen Verbindungen – und dazu zählt natürlich auch der Methanol – eine Atombindung im Molekül vorhanden ist, können keine OH^- -Ionen abdissoziieren. Somit kann der Alkohol auch keine basischen Eigenschaften aufweisen; denn diese sind an das Vorhandensein von Hydroxylionen gebunden. Die Umsetzung mit Säuren verläuft wesentlich langsamer und auch nicht vollständig; denn das entstehende Wasser und Chlormethan reagieren ebenfalls miteinander, wobei die Ausgangsstoffe zurückgebildet werden. Je mehr Chlormethan und Wasser entstehen, desto größer ist auch das Ausmaß der rückläufigen Umsetzung. Schließlich kommt der Augenblick, wo in der Zeiteinheit genauso viel Moleküle Chlormethan zerfallen wie neu gebildet werden. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der die Ausbeute der Reaktion bestimmt.

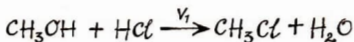


Läßt sich das Gleichgewicht verschieben, etwa in Richtung steigender Chlormethanbildung? Dies wäre sehr wichtig, denn dann könnte die Ausbeute erhöht und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens vergrößert werden. Es gibt zwei Möglichkeiten, diese Frage zu lösen. Einmal kann ich die Klärung auf experimentellem Wege erreichen. Ich müßte dazu eine große Zahl von Versuchen durchführen, wobei jedesmal die Reaktionsbedingungen geändert werden. Ich komme aber erst nach geduldiger und zeitraubender Arbeit zu einem Ergebnis. Einfacher ist es jedoch, wenn ich allgemeine Gesetze auf diesen speziellen Fall anwende, etwa das *Massenwirkungsgesetz* zu Hilfe nehme.

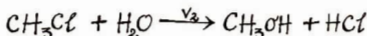
Gehen wir von der bereits einmal formulierten Reaktionsgleichung aus



die wir in zwei *Teilreaktionen* zerlegen können. Einmal ist es die Bildung von Chlormethan



und zweitens die Rückreaktion, der Zerfall des Chlormethans



Die dazugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten bezeichnen wir mit v_1 und v_2 und verstehen darunter den Stoffumsatz in der Zeiteinheit.

Sollen Methanol und Salzsäure miteinander gemäß Gleichung (1) reagieren, so muß jeweils ein Alkoholmolekül mit einem Chlorwasserstoffmolekül in Kontakt kommen. Ob dann eine Umsetzung eintritt, ist eine andere Sache, auf jeden Fall ist die Voraussetzung dafür gegeben. Je häufiger solche Zusammenstöße in einer bestimmten Zeiteinheit stattfinden, desto größer ist auch die Chance einer Reaktion, desto größer wird die Reaktionsgeschwindigkeit sein. Die Zahl der Zusammenstöße wird wesentlich von der Zahl der Moleküle in einem bestimmten Volumen abhängen. Bewegen sich in einem dunklen Raum 2 Personen, so werden sie seltener miteinander in Berührung kommen, miteinander „reagieren“, als wenn sich in ihm 100 Menschen in lebhafter Bewegung befinden. Die Erhöhung der Konzentration wird also die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich vergrößern. Somit gilt für v_1 (Bildungsgeschwindigkeit):

$$v_1 = k_1 \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot C_{\text{HCl}}$$

$C_{\text{CH}_3\text{OH}}$ und C_{HCl} sind die Konzentrationen von Methanol und Chlorwasserstoff. Statt C setzt man die chemischen Formeln gern in eckige Klammern. Das ist einfacher und übersichtlicher und sagt dasselbe aus:

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{HCl}]$$

k_1 ist ein Faktor, der uns in diesem Zusammenhang nicht weiter interessieren soll. In ihm sind gleichfalls die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussende Faktoren, wie Temperatur, Druck und Katalysator, enthalten. Da wir sie unter den jeweils herrschenden Gegebenheiten als konstant ansehen wollen – wir also von außen keine Änderung vornehmen –, wird auch k_1 eine konstante Größe darstellen.

Entsprechende Überlegungen gelten für die Formulierung der Zerfallsgeschwindigkeit, die für die Rückreaktion gemäß Gleichung (2) gilt. Eine Umsetzung von Chlormethan und Wasser kann nur dann stattfinden, wenn Moleküle beider Verbindungen aufeinanderstoßen, und die Häufigkeit derartiger Kontakte hängt bekanntlich von der Konzentration beider Stoffe ab. Für v_2 läßt sich also schreiben:

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{CH}_3\text{Cl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Auch hier ist k_2 eine konstante Größe, für die prinzipiell das gleiche gilt wie für k_1 .

Betrachten wir aber noch einmal ausführlich den Reaktionsablauf. Wir gehen von einem Methanol-Chlorwasserstoffgemisch aus. Zu Beginn liegen also nur Moleküle dieser beiden Stoffe vor, die miteinander mit der Reaktionsgeschwindigkeit v_1 reagieren werden. Dabei nimmt natür-



lich die Konzentration von Methanol und Chlorwasserstoff ab, während die Konzentration der Reaktionsprodukte Chlormethan und Wasser ständig wächst. Jetzt ist die Möglichkeit vorhanden, daß letztere Verbindungen miteinander in Berührung kommen, wobei eine Umsetzung zu Methanol und Chlorwasserstoff gemäß Gleichung (2) wahrscheinlich ist. Anfangs ist natürlich die Zerfallsgeschwindigkeit v_2 noch recht klein, da nur wenige Moleküle Chlormethan und Wasser vorhanden sind. Doch in dem Maße, wie die Reaktion (1) fortschreitet, nimmt die Konzentration der Endprodukte ständig zu und damit auch v_2 . Gleichzeitig muß natürlich die Konzentration der Ausgangsstoffe genauso stetig abnehmen und damit auch v_1 . Es wird schließlich der Augenblick kommen, an dem Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit gleich groß sind, $v_1 = v_2$ ist. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, in dem sich zwar fortwährend Stoffe miteinander umsetzen, das Verhältnis von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten aber nicht mehr verändert wird. Ein solcher Gleichgewichtszustand ist typisch für chemische Umsetzungen und wird als kinetisches Gleichgewicht bezeichnet. Ist $v_1 = v_2$, so gilt auch

$$k_1 = [\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{HCl}] = k_2 \cdot [\text{CH}_3\text{Cl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Bringt man die Konstanten auf eine Seite, so ergibt sich:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{HCl}]}{[\text{CH}_3\text{Cl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

k_2/k_1 ist natürlich wieder eine Konstante, die wir K nennen wollen. Damit haben wir für diesen konkreten Fall das Massenwirkungsgesetz aufgestellt.

Im Gleichgewichtszustand stellt sich also ein ganz bestimmtes Verhältnis zwischen den Konzentrationen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte ein. Natürlich gilt dies nur unter der Voraussetzung, daß die anderen Faktoren, wie Druck, Temperatur usw., nicht verändert werden.

Wie ist das Massenwirkungsgesetz nun aber zu deuten?

Ziel einer Umsetzung muß es doch sein, das entstehende Produkt in möglichst großer Ausbeute zu erhalten. In unserem Falle ist es das Chlormethan, dessen Konzentration wir so groß wie möglich wünschen. Soll der Wert $[\text{CH}_3\text{Cl}]$ aber groß werden, so müssen sich auch die anderen Konzentrationen verändern, denn stets muß der Wert des Bruches

$$\frac{[\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{HCl}]}{[\text{CH}_3\text{Cl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

konstant bleiben, also gleich K sein. Soll $[\text{CH}_3\text{Cl}]$

größer werden, so muß entweder der Zähler des Bruches, also $[\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{HCl}]$, zunehmen, oder wir müssen auf irgendeine Weise

[H₂O] verkleinern. Beide Möglichkeiten werden in der Praxis angewandt. Die Konzentration des entstehenden Wassers wird dadurch klein gehalten, daß man zu dem Reaktionsgemisch einen Stoff zugibt, der das Wasser bindet und damit aus dem Gleichgewicht entfernt. Dies kann mittels konzentrierter Schwefelsäure oder Zinkchlorid geschehen. Beide sind stark hygroskopische (wasseraufnehmende) Substanzen. Von den Ausgangsstoffen pflegt man die Konzentration des billigeren stark zu erhöhen, und damit erreicht man den vollständigen Umsatz des teureren. In unserem Beispiel unterscheiden sich Methanol und Chlorwasserstoff wertmäßig nicht sonderlich. Hätte ich aber eine sehr teure Säure mit einem billigen Alkohol umzusetzen, so werde ich natürlich den Alkohol im Überschuß anwenden.



Das Massenwirkungsgesetz gestattet es also, Reaktionen in ihrem Ablauf quantitativ zu verfolgen und diesen Reaktionsablauf bewußt zu lenken. Deshalb ist es ein für den Chemiker besonders wichtiges Gesetz.

Die Umsetzung zwischen einem Alkohol und einer Säure bezeichnet man allgemein als *Veresterung*, das neben Wasser entstehende Produkt als *Ester*. In unserem Falle benutzen wir eine anorganische Säure, wobei sich der Salzsäureester des Methylalkohols bildete, doch werden auch sehr häufig organische Säuren zur Veresterung herangezogen.

Ester spielen in der organischen Chemie eine große Rolle. Auch im menschlichen Körper befinden sich eine Reihe von Estern, denn die Fette sind Ester der Fettsäuren und des Alkohols Glycerin. Wir werden später darüber noch mehr hören. Technisch sehr bedeutsam sind auch eine Reihe von Halogenderivaten, also Ester eines Alkohols und einer Halogenwasserstoffsäure. Auch darüber wird später noch mehr zu berichten sein.

Es würde zu weit führen, die vielen anderen Gruppen noch aufzuzählen, deren Struktur, Eigenschaften und Reaktionen gewisse Gemeinsamkeiten aufweisen. In den folgenden Kapiteln werden wir noch öfter Gelegenheit haben, weitere Stoffgruppen kennenzulernen. Es sollte in diesem Kapitel nur die Behauptung untermauert werden, daß die Vielzahl der organischen Stoffe in ein strenges und systematisches Ordnungsprinzip untergebracht werden kann. Zwar wird dadurch die Zahl der Verbindungen nicht geringer, doch man ist in der Lage, bis zu einem gewissen Grade Voraussagen über Eigenschaften, Darstellungsmöglichkeiten und Reaktionen auch noch nicht bekannter Verbindungen zu machen.

Der Weg zum Erdöl

Tarentum, am Alleghany bei Pittsburg gelegen, war um 1849 ein kleines und reizloses Nest, in das sich neue Siedler nur selten verirrten. Für Mister Samuel M. Kier dagegen bedeutete es nicht nur Wohnsitz. In der unmittelbaren Umgebung des Ortes besaß Kier einige durch



Bohrungen erschlossene Solequellen, aus denen er Kochsalz gewinnen ließ. Allerdings konnte er seines Besitzes nicht recht froh werden. Was da aus der Erde quoll, war nur selten reine Sole. Viel häufiger war sie mit einer braunen, unangenehm riechenden Flüssigkeit verunreinigt und somit zur Salzgewinnung ungeeignet.

Kier wußte, daß es sich bei der störenden Verunreinigung um *Erdöl* handelte. Als weitere Quellen anstelle von salzhaltigem Wasser praktisch reines Petroleum ergaben, versuchte er, aus der Not eine Tugend zu machen, indem er dieses Erdöl verkaufte. Gewiß, man benutzte es als Schmiermittel und auch zu Heilzwecken, doch war damit kein großer Absatz zu erzielen. Wenn man es dagegen als Leuchtöl verwenden könnte, als Brennstoff der Öllampen, so mußte sich der Umsatz erheblich steigern und die Kalamität mit den verunreinigten Solequellen vergessen lassen.

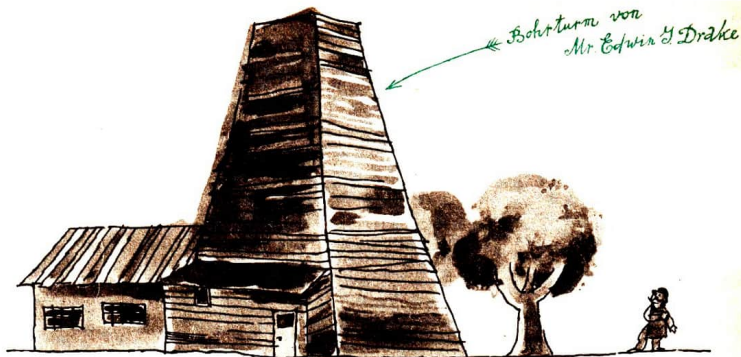
Auf Grund von Informationen und eigenen Überlegungen kam Mister Kier zu der Überzeugung, daß durch Destillation des Rohöls ein gerucharmes und gutes Leuchtöl zu erhalten wäre. So ließ er kurzerhand nach eigenen Angaben einen kleinen Destillationskessel bauen. 1850 gelang es ihm, ein brauchbares Leuchtöl zu gewinnen, das in ständig wachsendem Umfang verlangt wurde. Das Geschäft ging immer besser, und fünf Jahre später war es für Kier kein Risiko mehr, einen 600 Liter fassenden Destillierkessel aufzustellen.

Kier konnte jetzt zwar aus Rohöl das wertvolle Leuchtöl durch Destillation gewinnen, doch lieferten die Quellen selbst nur relativ geringe Mengen Petroleum, so daß seine Produktion letzten Endes nur lokale Bedeutung besaß.

Aber auch anderweitig war man inzwischen auf das Petroleum aufmerksam geworden. Schon früh waren die Siedler um Titusville im Staate Pennsylvanien auf natürliche Erdölquellen gestoßen, ohne aber damit sonderlich viel anfangen zu können. Die natürlichen Fundstätten deckten den Bedarf als Heil- und Schmiermittel durchaus. Doch man erinnerte sich eines gewissen Kier, der aus dem Erdöl einen geschätzten Lampenbrennstoff gewonnen hatte. Wenn man größere Mengen an Petroleum auf den Markt bringen könnte, müßte also mit großer Gewißheit ein gutes Geschäft zu machen sein. Diesen Gedanken werden die Herren George Bissel und Jonathan Eveleth gehabt haben, als sie für die beträchtliche Summe von 5000 Dollar das Gelände um eine Ölquelle von Titusville erwarben und zusammen mit dem Bankier Townsend die „Pennsylvania Rock Oil Comp.“ gründeten. Doch auf die Dauer war es höchst unbefriedigend, nur auf diese eine natürliche Quelle angewiesen zu sein, die überdies keine großen Mengen Erdöl lieferte. Man mußte der Natur etwas nachhelfen, indem man Bohrungen in die Erde trieb. Townsend, der es inzwischen verstanden hatte, sich allein die Rechte der Gesellschaft zu sichern, suchte und fand in Edwin I. Drake den Mann, der diese Aufgabe übernahm.

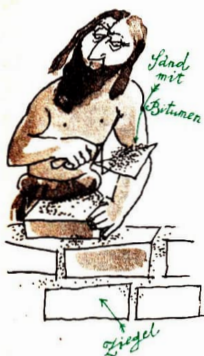
Drake ging sehr überlegt und systematisch vor. Er wendete die bei den Salzbohrungen gemachten Erfahrungen an, kaufte die erforderlichen Maschinen und Geräte und ließ einen 10 Meter hohen Bohrturm er-





richten. Schließlich sicherte er sich auch einige Männer, die bereits über die notwendigen praktischen Erfahrungen verfügten. Als das Frühjahr 1859 zu Ende ging, war alles vorbereitet, und die Bohrungen konnten beginnen. Doch bald stellten sich dem Fortgang der Arbeiten anscheinend unüberwindliche Schwierigkeiten hemmend in den Weg. Immer wieder wurde das Bohrloch durch herabstürzende Erdmassen zugeschüttet, und die ganzen mühevollen Arbeiten mußten von neuem beginnen. Drake war der Verzweiflung nahe, bis er auf die entscheidende Idee kam, das immer tiefer in die Erde vorangetriebene Bohrloch durch herabgelassene Eisenrohre abzustützen. So gingen die Arbeiten zügig weiter, und am 27. August 1859 stieß man in einer Tiefe von 21 Metern auf Erdöl. 1500 Liter wurden je Tag erhalten, eine für die damalige Zeit beträchtliche Menge, die die vorausgegangenen Kosten reichlich lohnte.

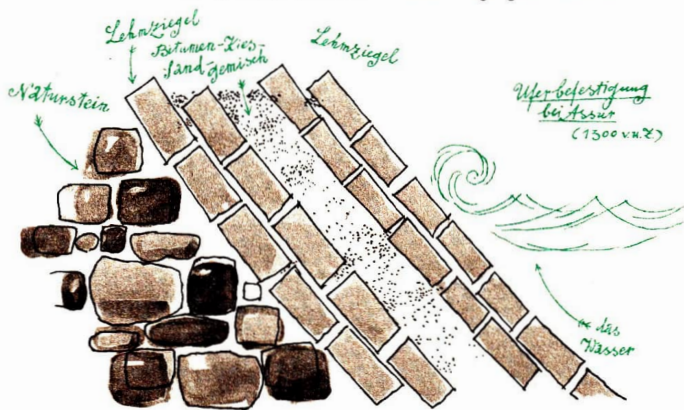
Nun wurde man überall hellhörig. Das große Rennen begann. Bohrturm wurde neben Bohrturm errichtet, und bereits 10 Jahre später förderte man in Pennsylvanien im Jahr etwa 300 Millionen Liter. Das Erdöl eroberte sich immer weitere Anwendungsgebiete. Als der Otto- und Dieselmotor geschaffen wurden, lieferte es den erforderlichen Treibstoff und die Schmiermittel, es ergänzte in zunehmendem Maße die Kohle als Brennstoff und entwickelte sich in den letzten Jahrzehnten zu einer wertvollen Rohstoffbasis der Chemie. Neben Kohle ist das Erdöl heute die wichtigste Energie- und Rohstoffquelle. 1962 betrug die Jahresproduktion in der Welt 1,1 Milliarden Tonnen. Jahr für Jahr werden weitere Felder erschlossen, steigt die Förderung. Und doch wäre es falsch, die Geschichte des Erdöls mit dem Jahre 1859 beginnen zu lassen. Gewiß, mit diesem Zeitpunkt setzt die industrielle Entwicklung und die Bohrtätigkeit in großem Maße ein, doch läßt sich die Geschichte des Erdöls bzw. seiner Produkte über Jahrtausende zurückverfolgen. Es hat in entscheidendem Maße Kultur und Wirtschaft mancher antiken Völker beeinflusst.



Wann der Mensch zum ersten Male die leichter flüchtigen Anteile des Erdöls für seine Zwecke nutzbar machte, wissen wir nicht. Wir sind bei den Nachforschungen auf Aufzeichnungen angewiesen, die um so spärlicher und ungewisser werden, je weiter wir in die Vergangenheit zurückgreifen. Auf jeden Fall ist es aber sicher, daß bereits vor mehr als 6000 Jahren die *Sumerer*, die vor den Babyloniern und Assyren das Land zwischen Euphrat und Tigris besiedelten und eine hochentwickelte Kultur besaßen, das zähe, pechartige Bitumen, ein an die Oberfläche gelangtes und durch Verdunstung der flüchtigen Anteile beraubtes Erdöl, kannten und auch zweckmäßig anzuwenden wußten. Sie benutzten es als Dichtungs- und Bindemittel. Da in diesen Landstrichen natürliches Baumaterial wie Steine, Holz usw. knapp war, errichteten sie ihre Häuser aus Ziegeln, die aus einer Mischung von etwa 35 % Bitumen mit Sand, Lehm oder Kies bereitet waren und eine erstaunliche Festigkeit aufwiesen. Sicherlich kannten die Sumerer auch das flüssige Erdöl und wußten, daß es bei längerem Stehen an der Luft in Bitumen übergeht. Denn Bitumen bezeichneten sie in ihrer Sprache mit „asir“, das sich von „asir“ ableitet, was soviel wie leuchtendes Wasser bedeutet.

Aber auch als Arznei fand das Erdöl Verwendung. Bitumensalben dienten zur Heilung von Krätze und Geschwüren, während Gliederschmerzen durch längeres Eintauchen in Erdöllachen geheilt werden sollten. Pillen, durch reichliche Verwendung von Asphalt zubereitet, wurden bei Magen- und Darmerkrankungen gekaut. Ob es geholfen hat, muß heute allerdings stark angezweifelt werden.

Auch die gewaltigen, heute durch Ausgrabungen wieder freigelegten Bauwerke der *Babylonier* und *Assyrer* wurden erst durch die reichliche Verwendung von Naturasphalt ermöglicht. Man baute Straßen, Vorläufer unserer Teerstraßen, Kanäle, Uferbefestigungen, Bäder, Mauern

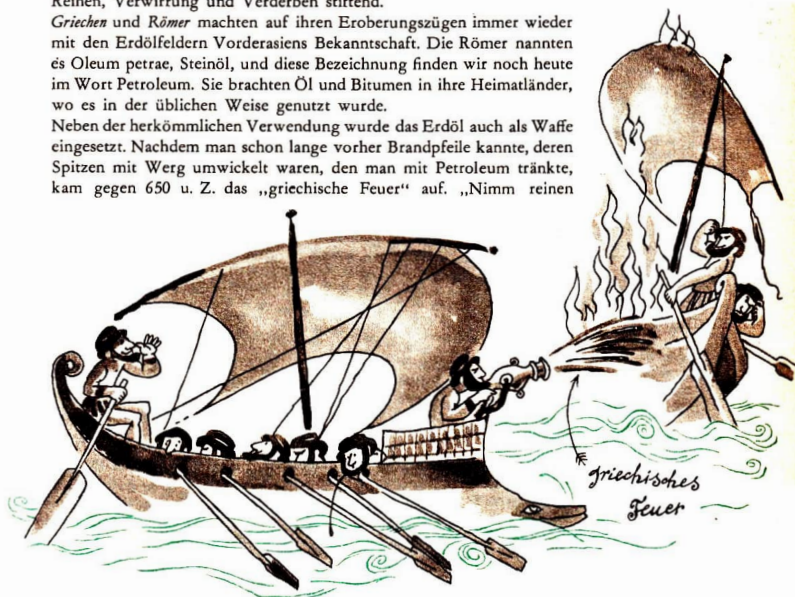


und weitere große Bauwerke, wobei Bitumen als Dichtungs- und Bindemittel diente. Flüssiges Erdöl wurde bereits als Lampenbrennstoff benutzt, wie Funde von Öllampen aus jener Zeit beweisen.

Auch im fernen *China* kannte man bereits gegen 1700 v. u. Z. das Petroleum und förderte es aus Brunnen. Es diente als Leuchtöl, Arznei und Kriegsmittel. Aus den gefürchteten „Feuerwagen“ schleuderten kühne Krieger Töpfe mit brennendem Petroleum in die feindlichen Reihen, Verwirrung und Verderben stiftend.

Griechen und Römer machten auf ihren Eroberungszügen immer wieder mit den Erdölfeldern Vorderasiens Bekanntschaft. Die Römer nannten es *Oleum petrae*, Steinöl, und diese Bezeichnung finden wir noch heute im Wort Petroleum. Sie brachten Öl und Bitumen in ihre Heimatländer, wo es in der üblichen Weise genutzt wurde.

Neben der herkömmlichen Verwendung wurde das Erdöl auch als Waffe eingesetzt. Nachdem man schon lange vorher Brandpfeile kannte, deren Spitzen mit Werg umwickelt waren, den man mit Petroleum tränkte, kam gegen 650 u. Z. das „griechische Feuer“ auf. „Nimm reinen



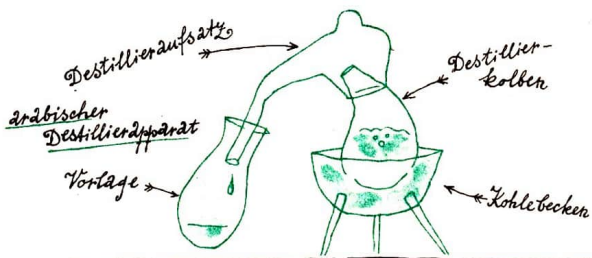
Schwefel, Naphtha, Weinstein, Sarcocolla, Pech, Kochsalz und Baumöl, lasse alles gut zusammen kochen, tränke Werg damit und zünde es an. Das Feuer ist nur mit Sand oder Weinessig zu löschen“, lautet eines der zahlreichen Rezepte, die sorglich gehütet wurden.

Die brennbaren Gemische wurden entweder aus Pumpen auf die feindlichen Schiffe geschleudert und dann angesteckt, oder man ließ sie auf das Wasser laufen und entzündete sie dann mit Brandpfeilen. Vielfach mischte man ungelöschten Kalk bei, der mit Wasser unter großer Wärmeentwicklung reagiert und das Öl entzündete.

Die Wirkung dieses nur schwer löschbaren Feuers auf die Holzschiffe jener Zeit war oft verheerend. „Die Griechen haben ein Feuer, das

dem vom Himmel kommenden Blitz ähnlich ist. Als sie es auf uns schleuderten, verbrannten sie uns, und nur deshalb konnten wir sie nicht besiegen“, weiß ein Überlebender eines solchen Seegefechtes in der Heimat zu berichten.

Später waren es die *Araber*, die bei der Aneignung der Wissenschaften ihrer Nachbarvölker auch das Erdöl kennenlernten und viel zu dessen



Verarbeitung beitragen. Um 950 u. Z. errichteten sie die ersten Destillationsanlagen, wobei die Gefäße aus gebranntem Ton oder Blei bestanden.

In Deutschland fand man bereits im Mittelalter Erdöl. Um 1450 gewann man am Tegernsee ein recht zähflüssiges Erdölprodukt, das von den hier ansässigen und geschäftstüchtigen Mönchen als Mittel gegen Gicht, Ohrenschmerzen und Hornhautbildung verkauft wurde. Viele Bauern benutzten es als Wagenschmiere und kamen der zweckmäßigsten Verwendung schon sehr nahe.

Schon um 1550 waren die Teerkuhlen bei Wietze und Ölheim in der Nähe von Hannover bekannt. Hier bei Wietze begann man auch im Jahre 1857 unter der Leitung des Professors Hunäus mit systematischen Bohrungen, weil man wegen des austretenden Teeres in der Tiefe Braunkohle vermutete. Unter großen Schwierigkeiten bohrte man in zwei Jahren ganze 36 Meter tief, um schließlich am 29. Mai 1859 auf Erdöl zu stoßen. Je Tag wurden etwa 15 Liter Öl gefördert, also ein reichlicher Eimer voll, eine auch für die damalige Zeit nicht sehr ermutigende Menge. Erst später, als man in Amerika bereits sehr viel Erdöl produzierte, begann man mit einer systematischen Erschließung dieser Felder, die auch heute noch fründig sind und im Jahr über 1 Million Tonnen liefern.

Das Erdöl spielt heute in Wirtschaft und Politik eine entscheidende Rolle. Kein anderer Rohstoffmarkt weist eine so ausgeprägte Monopolisierung auf. Heute kontrollieren und beherrschen 7 Gesellschaften, die fast ausschließlich ihren Sitz in den Vereinigten Staaten von Amerika und Großbritannien haben, 90 Prozent der Erdölvorkommen in der



Tagesleistung!

Welt. Sie sind zu einem allumfassenden Kartell verbunden, an deren Spitze die amerikanische Standard Oil der Rockefeller-Gruppe steht. Das besagt aber nicht, daß trotzdem auch zwischen diesen Gesellschaften und darüber hinaus zwischen den USA und England ein nach außen kaum wahrnehmbarer, dafür aber mit um so größerer Erbitterung geführter Kampf um Rechte, Anteile, Lagerstätten und Absatzmärkte geführt wird. Schwerpunkt der Interessen sind heute die Lagerstätten im Nahen Osten, auf die 20 Prozent der Weltförderung entfallen und die über 70 Prozent der zur Zeit bekannten Vorräte der kapitalistischen Welt darstellen. Hier haben die amerikanischen Finanzgruppen in den letzten Jahren ihren Einfluß erheblich verstärken können. Waren diese Gebiete früher ausschließlich unter britischer Herrschaft, so beträgt heute der Anteil der USA an der Erdölförderung bereits 65 Prozent, während sich die Engländer mit 30 Prozent begnügen müssen. Seit 1940 sind die Gewinne der Erdölmonopole in den Vereinigten Staaten von Amerika um das Zwölfwache gestiegen.

Eine Tonne arabisches Öl kostet der Firma einschließlich Transport und Transit 3 bis 4 Dollar, während der Verkaufspreis zwischen 14 und 17 Dollar liegt. Im Jahre 1955 brachte ein Barrel Erdöl, das sind rund 160 Liter, eine Einnahme von 2,21 Dollar. Davon wurden als Löhne und an die Lieferanten 11 Cent gezahlt. Die Abgaben an den König von Saudi-Arabien beliefen sich auf 73 Cent. Der Restbetrag von 1,37 Dollar konnte als Gewinn gebucht werden. Angesichts solcher märchenhaften Profite ist das Interesse an diesen Lagerstätten verständlich. Es gibt für die amerikanischen Monopole keine günstigere Möglichkeit, Kapital im Ausland anzulegen. 75 Prozent des Profites der Standard Oil fließen aus den Auslandsinvestitionen. Es gibt auch kein billigeres Öl, denn in den USA betragen die Unkosten infolge der höheren Löhne und der weniger ergiebigen Quellen oft das 16fache. Das wirkt sich natürlich nachteilig auf die Profite aus.

Seit dem zweiten Weltkrieg haben die amerikanischen Ölgesellschaften eine führende Stellung im Staat; Erdölgesellschaften und Regierung sind personell eng miteinander verbunden. Sie kontrollieren und bestimmen sehr nachdrücklich die Außenpolitik der USA. Die Vereinigten Staaten sind heute bereits auf erhebliche Erdöleinfuhren angewiesen, da die eigenen Lagerstätten weitgehend erschöpft sind. Der Verzicht auf die Erdölvorkommen außerhalb der USA würde für die amerikanischen Monopole ein schwerer Schlag sein. Deshalb mischen sich die Monopole ständig in die Innenpolitik dieser Ölstaaten ein. Dies zeigte die jüngste Vergangenheit in aller Deutlichkeit. Die Krise im Nahen Osten, verursacht durch die Veränderungen im Irak, wurde bereits nach kurzer Zeit durch militärische und politische Interventionen „bereinigt“.

Noch beherrscht eine kleine Gruppe Imperialisten den Großteil der Erdölförderung und -verarbeitung in der Welt und besitzt damit eine außerordentlich große Macht. Doch wird der Einfluß dieser Monopole durch die ständige und rasche Entwicklung der Erdölindustrie in den sozialistischen Ländern, die heute bereits mit etwa 15 Prozent an der



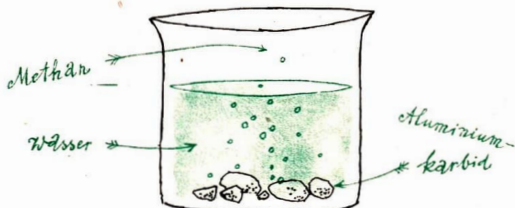


Weltproduktion beteiligt sind, und durch das unvermeidliche Ende der kolonialen Ausbeutung der zur nationalen Unabhängigkeit strebenden Völker immer geringer.

Bereits lange bevor das Erdöl seine jetzige Bedeutung erlangte, befaßten sich überall in der Welt Wissenschaftler mit der Frage, woraus und wie dieses Öl entstanden ist und wie es zur Ausbildung der teilweise sehr mächtigen unterirdischen Lager kommen konnte. Eine Antwort auf diese Frage hat nicht nur rein wissenschaftlichen Wert, sondern ermöglicht es auch, die Suche nach weiterem Erdöl zielsicherer und erfolgreicher durchzuführen.

Wie wir noch erfahren werden, ist das Erdöl ein Gemisch der verschiedensten Kohlenwasserstoffe, die unterschiedliche Struktur und Kettenlänge aufweisen. Solche Verbindungen waren dem Chemiker seit langem gut bekannt, und er konnte sie in seinem Laboratorium auch herstellen. Werden Karbide, Verbindungen von Metallen mit Kohlenstoff, mit Wasser zur Reaktion gebracht, so bilden sich Kohlenwasserstoffe. Uns ist bekannt, daß Kalziumkarbid CaC_2 mit Wasser das gasförmige Azetylen entwickelt. Aus Aluminiumkarbid erhält man in entsprechender Weise das Methan. Auch Urankarbid setzt sich mit Wasser hauptsächlich zu Methan um. Daneben entstehen aber auch in geringen Mengen flüssige oder gar feste Kohlenwasserstoffe, also Verbindungen mit relativ großen Molekülen.

So ist es denkbar, daß vor langen Zeiten, als die Erdkruste noch dünner war und öfter als jetzt das glutflüssige Magma seinen Weg zur Erdoberfläche fand, solch aus dem Erdinneren hervorquellender Gesteinsbrei an der Oberfläche mit organischem Kohlenstoff reagierte und Karbide bildete. Diese setzten sich früher oder später mit Wasser zu



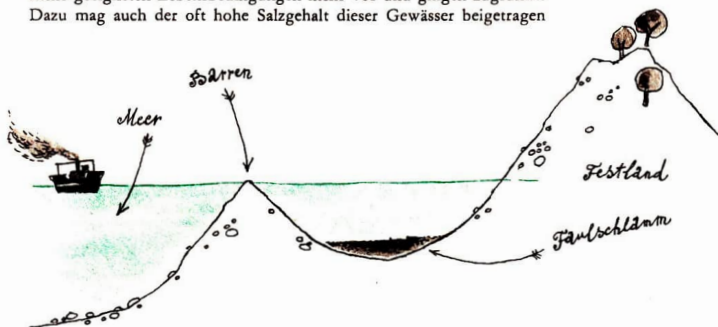
Kohlenwasserstoffen um, teilweise auch im Innern der Erde. Hoher Druck und große Hitze im Verein mit katalytisch wirkenden Stoffen verwandelten dann im Laufe von langen Zeitspannen die Primärprodukte zu dem, was wir heute als Erdöl ans Tageslicht fördern.

Auf den ersten Blick erscheint diese *Karbidtheorie* vernünftig und einleuchtend. So ist es kein Wunder, wenn sie viele Anhänger fand. Doch bald wurden Bedenken und Gegenargumente laut, die schließlich so zwingend waren, daß diese Theorie fallengelassen werden mußte. Heute gibt es kaum jemanden, der sie ernsthaft vertritt.

So stellte man fest, daß Erdöl niemals in Erdformationen gefunden wird, die durch vulkanische Tätigkeit entstanden sind. Und gerade das hätte man nach der Karbidtheorie erwarten sollen, denn hier, an den offensichtlichen Einbruchstellen des glutflüssigen Magmas in die bereits verfestigte Erdkruste, wären die Möglichkeiten der Karbidbildung besonders günstig gewesen. Und schließlich hat man im Erdöl auch eine Reihe von kompliziert zusammengesetzten organischen Substanzen gefunden, die nicht auf Grund rein anorganischer Vorgänge entstehen konnten, sondern vielmehr im lebenden Organismus gebildet wurden. Dazu gehören Verbindungen wie Cholesterin, Chlorophyll, gewisse Sexualhormone, die man von niederen Lebewesen her kennt, um nur einige zu nennen.

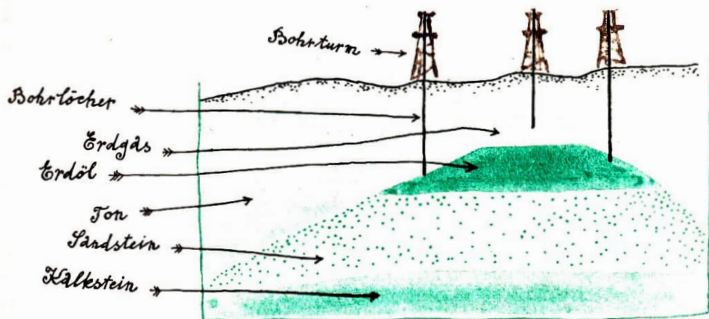
Immer mehr festigte sich deshalb die Annahme, daß die Entstehung des Erdöls auf *organischer Grundlage* vonstatten gegangen sein mußte, ähnlich wie wir es von der Kohle und dem Torf her kennen. Doch bei näherer Prüfung schied die Möglichkeit aus, daß Erdöl sich aus abgestorbenen Pflanzenteilen gebildet haben könnte. Heute besteht kaum noch ein Zweifel darüber, daß Erdöl im Verlaufe von sehr langen Zeiträumen aus den Körpern kleiner tierischer Lebewesen entstanden ist, die einst im Wasser lebten. Dafür spricht auch die Verteilung der Erdöllagerstätten.

Gegenwärtig hat man folgende Vorstellungen von der Entstehung des Erdöls: In ruhigen, küstennahen Gewässern, die zudem noch durch Landbarrren vom Meer selbst mehr oder weniger abgetrennt waren, wies nur die oberste Wasserschicht einen normalen Sauerstoffgehalt auf. Mit zunehmender Tiefe nahm der Sauerstoffgehalt immer mehr ab, während sich das Wasser gleichzeitig mit dem giftigen Schwefelwasserstoff anreicherte. Wir treffen annähernde Verhältnisse heute im Schwarzen Meer an, das bekanntlich nur eine enge Verbindung mit dem Mittelmeer aufweist. Meeresbewohner, die von Meer her oder durch die Landzuflüsse in diese Gewässer kamen, fanden in bereits geringer Tiefe keine geeigneten Lebensbedingungen mehr vor und gingen zugrunde. Dazu mag auch der oft hohe Salzgehalt dieser Gewässer beigetragen



haben, der infolge der starken Verdunstung dieses abgetrennten, flachen und küstennahen Wassers in subtropischen oder tropischen Gebieten entstand. Da am Grunde ein starker Gehalt an Schwefelwasserstoff bestand, setzten hier nicht die üblichen Verwesungsprozesse ein, sondern die Leichen der Lebewesen reicherten sich in einer immer dicker werdenden Schicht von Faulschlamm an. Erdbewegungen und -verschiebungen brachten diesen Faulschlamm in tiefere Erdschichten. Unter der Einwirkung von Druck, Katalysatoren und mäßigen Temperaturen bildete sich aus den Fett- und Eiweißstoffen dieser Organismen neben Erdgas das Erdöl.

Nur in wenigen Fällen ist später das Erdöl an den Stellen geblieben, wo es entstanden war. Erdfaltungen preßten es aus den Tönen heraus, in denen seine Bildung stattfand. So mußte es sich Hohlräume suchen,



in denen es den Drücken ausweichen konnte. Dafür erwiesen sich neben Spalten und Klüften sandige Erdformationen als besonders geeignet, da große Zwischenräume zwischen den Körnern viel Platz boten. Hier wurde das Öl wie von einem Schwamm aufgesogen und blieb liegen.

Wie kann man nun das in den Erdtiefen befindliche Erdöl wieder ans Tageslicht befördern?

Schon vor sehr langer Zeit grub man im Kaukasus, wo das Öl an manchen Stellen bis zu dicht unter die Erdoberfläche gesickert war, mit großer Mühe bis zu 35 Meter tiefe Brunnen, die sich allmählich mit Öl füllten. Mit Schöpfgefäßen wurde es dann aus den Zisternen herausgeholt.

Solange das Erdöl nur in geringen Mengen benötigt wurde, zum Beispiel als Medizin oder zum Füllen einiger weniger Lampen, konnte eine derartige Fördermethode befriedigen. Wollte man jedoch mehr Petroleum fördern, mußte man sich nach anderen Methoden umsehen.

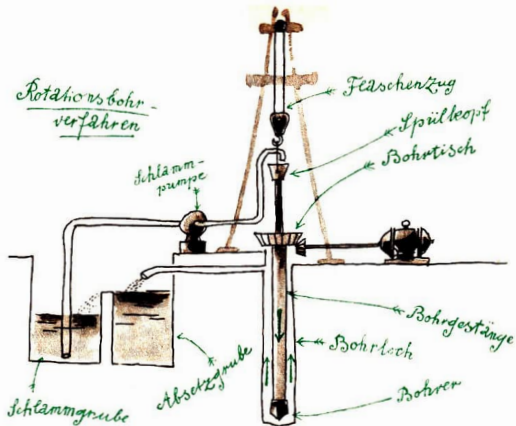
Bereits im 18. Jahrhundert war bei der Suche nach Wasser das *Schlagbohrverfahren* eingeführt worden, das wesentlich mehr zu leisten ver-



mochte. Mit Hilfe dieser Methode wurde überhaupt erst eine rationelle Förderung ermöglicht. Bei den ersten Bohrungen wurde neben einer von Hand gegrabenen Grube ein starker und gut abgestützter Pfosten aufgestellt, der an seinem oberen Ende einen Schwengel trug, ähnlich wie man ihn von alten Ziehbrunnen kennt. An der einen Seite wurde eine senkrechte, schwere Schlagstange befestigt, an deren unteren Ende sich der aus Stahl bestehende Bohrmeißel befand. Drückte man auf der anderen Seite den Schwengel mit Muskelkraft oder maschinell hinunter, so hob sich drüben die Schlagstange mit dem Meißel, die dann mit aller Wucht auf das Gestein am Boden des Bohrloches fallen gelassen wurde. Natürlich mußten die zertrümmerten Gesteinsbrocken aus dem Bohrloch entfernt werden. Zu diesem Zweck wurde in gewissen Zeitabständen die Schlagstange mit dem Meißel herausgenommen und der Schutt mit Greifern herausgeholt.

Später entwickelte man diese Methode weiter. An die Stelle der Pfosten traten hohe Bohrtürme, die das Herausholen und Hineinbringen des Schlaggestänges erleichterten. Der ganze Bohrbetrieb wurde weitgehend auf Maschinen umgestellt. Dennoch gehörte viel Geduld und Geschick dazu, immer tiefere Bohrlöcher in die Erde zu treiben, die zudem durch lange Eisenzyylinder vor dem Einfallen geschützt werden mußten. In einem Jahr konnte man höchstens 200 Meter schaffen.

Doch wäre es mit dem Schlagbohren nicht möglich gewesen, Bohrtiefen von 2000 bis 7000 Meter, wie man sie heute kennt, zu erreichen. Dies war erst nach der Einführung des *Rotationsbohrens* zu schaffen, das einen sehr wesentlichen Fortschritt in dieser Technik darstellte. Ein Bohrgestänge ragt in das Loch und trägt an seinem unteren Ende einen Bohrmeißel, der je nach Art des Gesteins unterschiedlich ausgebildet sein kann. Wenn das Gestänge an der Erdoberfläche in rotierende Bewegung gesetzt wird, gräbt sich unten der Meißel immer tiefer in das Erdreich. Jetzt waren Bohrleistungen bis zu 4000 Meter im Jahr möglich.



Doch die Entwicklung ging weiter. Wenn man Erde und Gesteinsbrocken aus dem Bohrloch herauspülte, brauchte man nicht mehr in kurzen Intervallen das oft kilometerlange Bohrgestänge auseinanderzunehmen, um das Bohrloch zu reinigen, eine außerordentlich mühselige und kostspielige Angelegenheit. Man spülte mit einer wäßrigen Suspension von Ton oder Zement, konnte damit größere Teilchen nach oben bringen und verdichtete und verfestigte gleichzeitig die Wand des Bohrloches. Schließlich machten sich sowjetische Ingenieure von den beweglichen langen und schweren Bohrgestängen frei und ließen den Meißel am Grunde des Bohrloches durch Turbinen antreiben, die durch die von oben eingedrückte Spülflüssigkeit in Bewegung gesetzt wurden. In anderen Fällen übernahm ein Elektromotor tief unten im Schacht diese Aufgabe. Das Bohrgestänge blieb jetzt starr und unbeweglich und diente lediglich zur Führung und Stütze.

Eine sehr wichtige Tatsache muß vor allem bei der Förderung des Erdöls beachtet werden. Da sich das Öl meist unter hohem Druck im Erdinnern befindet, bedarf es eines guten Könnens und besonderer Vorrichtungen, um zu verhüten, daß es plötzlich als mächtiger, haushoher Strahl ans Tageslicht schießt, den Bohrturm und die anderen Einrichtungen zertrümmert und dadurch ein erheblicher Teil verlorengeht. Gerade dann ist die Gefahr einer Entzündung sehr groß. Das Löschen einer derartig riesigen Erdölfackel gehört zu den schwierigsten und gefährvollsten Aufgaben. Doch sind heute in den weitaus meisten Fällen Erfahrung und Technik in der Lage, den Strom des Erdöls von Anfang an unter Kontrolle zu bringen und ihn ohne Verluste zu den Tanks und Verarbeitungsstätten zu leiten.

Stoff der Vielfalt

Das Erdöl, das anfangs aus natürlichen Quellen zutage trat und später in immer stärkerem Maße durch Bohrungen gefördert wurde, bezeichnet man als *Rohöl*. Dieses Rohöl mit kurzen Worten zu beschreiben, ist gar nicht so einfach, denn wie bei einem Chamäleon kann sein Äußeres ständig wechseln.

Seine Farbe kann je nach Herkunft von hellbraun bis schwarz variieren, wobei sich im auffallenden Licht stets ein grünlicher Schimmer zeigt. Große Unterschiede wird auch unsere Nase registrieren. Einige riechen angenehm aromatisch, während andere Öle in ihrem Geruch an Knoblauch erinnern. Ein ähnlich uneinheitliches Verhalten zeigt sich auch in bezug auf die Viskosität, die Zähflüssigkeit. Die Öle von Sumatra oder Pennsylvanien sind leichtflüssig, weisen eine geringe Viskosität auf. Ein Liter wiegt kaum mehr als 700 Gramm. Dagegen sind die Erdöle von Baku oder den westamerikanischen Feldern wesentlich zäher und schwerer. Hier wiegt ein Liter etwa 900 Gramm oder noch mehr.

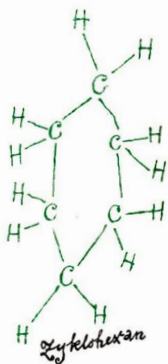
Dies alles deutet darauf hin, daß es sich beim Rohöl nicht um einen einheitlichen Stoff handelt, wie zum Beispiel beim Wasser oder Benzol. Vielmehr müssen in ihm eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen enthalten sein, die in ihrer Gesamtheit das Erdöl ausmachen. Je nach der Zusammensetzung des Gemenges ändern sich auch die Eigenschaften. Heute wissen wir, daß eine Reihe von Erdölarten überwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, also Vertretern der Paraffinreihe, bestehen. Sie bilden teils gerade Ketten, teils solche mit Verzweigungen. Während die Glieder bis zum Butan C_4H_{10} gasförmig sind und das Erdöl als Erdgas begleiten, sind geradkettige Paraffine bis zu 16 Kohlenstoffatomen im Molekül bei $20^\circ C$ flüssig. Je mehr der Siedepunkt steigt, desto länger sind die Ketten bzw. desto häufiger treten Verzweigungen auf. Erdöle, deren Grundlage Paraffine sind, werden als *paraffinbasisch* bezeichnet.

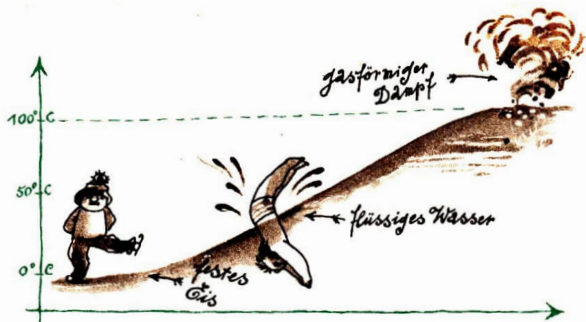
Daneben können die ungesättigten Kohlenwasserstoffe auch zu geschlossenen Ketten zusammentreten. Als Beispiel sei das Zylohexan C_6H_{12} genannt. Solche Erdöle werden als *naphthenbasisch* bezeichnet. Seltener sind im Erdöl Benzol oder dessen Abkömmlinge enthalten.

Gemische, deren Bestandteile sich wie im Falle des Erdöls in ihren Siedepunkten unterscheiden, können verhältnismäßig leicht durch eine *Destillation* getrennt werden. Da die Destillation sehr häufig durchgeführt wird – dies gilt in besonderem Maße von der praktischen organischen Chemie –, lohnt es sich, auf sie etwas näher einzugehen.

Wir wissen, daß viele Stoffe in drei *Aggregatzuständen* existieren können. Nehmen wir das Wasser als Beispiel. Bei Temperaturen unter $0^\circ C$ tritt es uns als festes Eis entgegen. Zwischen $0^\circ C$ und $100^\circ C$ ist es das uns geläufige flüssige Wasser, und über $100^\circ C$ liegt es im gasförmigen Aggregatzustand vor. In keinem Falle hat es eine chemische Veränderung erfahren. Lediglich der Aggregatzustand hat gewechselt, wir haben es mit einem physikalischen Vorgang zu tun.

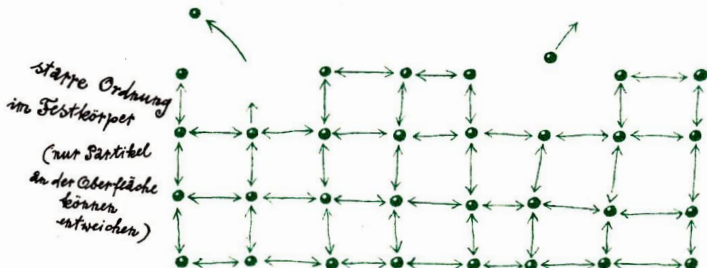
Wasser besteht aus Molekülen. Jedes dieser zahllosen Moleküle nennt





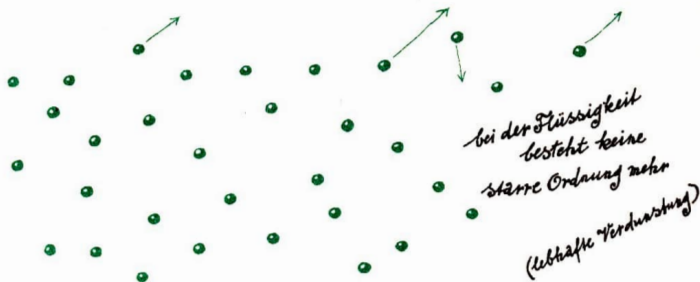
einen bestimmten Energiebetrag sein eigen, der in Form von kinetischer Energie vorliegt, so daß die Partikel in fortwährender Bewegung sind. Führen wir einem solchen System von außen her Wärme zu, indem wir es erhitzen, so wird dadurch die kinetische Energie der Moleküle in ihrem Betrag erhöht, die Bewegung nimmt zu. Im entgegengesetzten Fall, also bei einer Abkühlung, wird Energie entzogen, die Bewegungen der Moleküle werden langsamer.

Neben dieser Bewegungsenergie, die eine völlig ungeordnete Verteilung anstrebt, wie sie im Gaszustand vorliegt, wirken jedoch meist noch anziehende Kräfte auf die Partikel. Sind diese zusammenhaltenden Kräfte im Verhältnis zur kinetischen Energie der Moleküle sehr groß, wie es bei den Feststoffen der Fall ist, so müssen die Moleküle einen bestimmten Platz einnehmen und beibehalten, wodurch es zur Ausbildung eines festen, starren Systems kommt. Allerdings bewegen sich die Teilchen auch jetzt noch, doch vermögen sie nur in beschränktem Maße um ihre Ruhelage zu schwingen. Nur ganz wenige Moleküle werden an der Oberfläche des Stoffes diesem festen Verband entfliehen können, da hier an der Grenzfläche die zusammenhaltenden Kohäsionskräfte etwas geringer sind, weil sie nur noch von einer Seite her wirken.



Und schließlich muß berücksichtigt werden, daß der Gesamtenergiebetrag bei einer gegebenen Temperatur wohl konstant, jedoch statistisch auf die Moleküle verteilt ist, das heißt, es gibt Partikel, die einmal mehr, ein andermal weniger Energie besitzen, als es im Mittel der Fall ist. Nehmen wir als Beispiel eine Stadt, die zu einer gewissen Zeit, sagen wir um acht Uhr abends, einen bestimmten Verbrauch an Elektroenergie aufweist. Teilt man ihn auf die Haushalte auf, so ergeben sich für jede Familie vielleicht 120 Watt, und dies trifft auch in den meisten Fällen zu. Während jedoch Mayers ausgegangen sind und ihre Wohnung dunkel zurückgelassen haben, ist bei Schulzes Besuch eingetroffen, und alle Räume erstrahlen in festlichem Glanz. Sie verbrauchen mehr elektrische Energie, als dem Mittel entspricht.

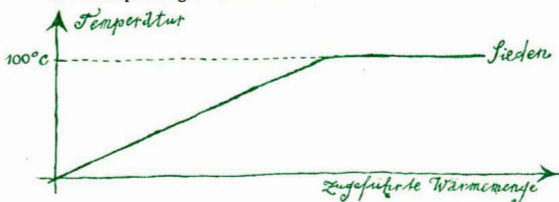
Wird die Temperatur der Moleküle erhöht, so verstärken sich die Schwingungen. Schließlich hat die kinetische Energie im Mittel einen



so großen Betrag erreicht, daß sich die Moleküle aus dem starren Verband lösen und in einen Zustand übergehen, der weniger geordnet ist. Zwar unterliegen sie noch nennenswerten Anziehungskräften, doch sind sie bereits viel beweglicher. Wir registrieren in diesem Falle das Schmelzen des festen Stoffes und den Übergang zur Flüssigkeit. Hier sind die Moleküle also bereits wesentlich lockerer gebunden, und von der Oberfläche des Wassers können mehr oder weniger viele gasförmig entweichen, wobei sie den Luftdruck überwinden müssen. Wenn auch zahlreiche Partikel von den „Luftmolekülen“ wieder in die Flüssigkeit zurückgestoßen werden, einem Teil gelingt es doch, zu entkommen. Die Flüssigkeit verdunstet, verringert langsam ihr Volumen.

Wird die Temperatur weiter erhöht, so vergrößert sich die Bewegungsenergie der Flüssigkeitsmoleküle entsprechend, bis schließlich die Anziehungskräfte und der auf der Oberfläche lastende Luftdruck überwunden werden. Die Flüssigkeit siedet, das heißt, es findet ein stürmischer Übergang vom festen in den gasförmigen Aggregatzustand statt, in dessen Verlaufe die Moleküle in einen energiereicheren Zustand übergehen, der sich durch völlige Unordnung auszeichnet. Alle Energie, die von außen zugeführt wird, dient diesem Zweck, so daß es zu keiner

weiteren Temperaturerhöhung der siedenden Flüssigkeit kommt. Kochendes Wasser wird nicht dadurch heißer, daß wir es stark erhitzen, es verdampft lediglich schneller.



Wenn wir also eine Flüssigkeit gleichmäßig erhitzen, so steigt auch die Temperatur stetig an. Dies gilt allerdings nur bis zum Erreichen des Siedepunktes, denn dann bleibt trotz weiterer Wärmezufuhr die Temperatur konstant, da alle Energie der Umwandlung vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand dient.

Selbstverständlich läßt sich der ganze Vorgang auch von der anderen Seite her verfolgen. Kühlt man gasförmiges Wasser ab, wobei ihm Energie entzogen wird, so kondensiert es wieder zu flüssigem Wasser, um bei noch stärkerem Abkühlen zu festem Eis zu erstarren.

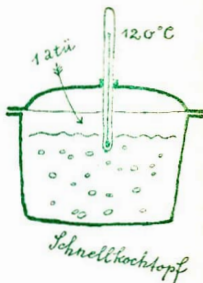
Wir erfuhr bereits, daß der auf der Flüssigkeit lastende Luftdruck das Sieden beeinflusst, indem die entweichenden Moleküle an ihrem Austritt aus der Flüssigkeit gehindert werden. Genauso wie es schwierig ist, einen Raum zu verlassen, wenn draußen vor der Tür eine dichte Menschenmenge steht.

Es ist leicht einzusehen, daß eine Verringerung des Luftdruckes das Sieden beschleunigen muß, es bereits bei niedrigen Temperaturen ermöglicht; denn nun können die Flüssigkeitsmoleküle leichter den Verband verlassen. In der Praxis ist dies schon lange bekannt. So haben beispielsweise Bergsteiger ihre liebe Not, sich auf hohen Gipfeln zur Stärkung nach den Strapazen etwas zum Frühstück oder Abendbrot zu kochen. Da auf dem Montblanc mit seinen 4810 Meter Höhe der Luftdruck nur noch 420 mm Quecksilbersäule ausmacht und damit der Siedepunkt des Wassers auf 84°C gesunken ist, wird man hier die Eier etwas länger als üblich kochen müssen. Gelangen wir mit einem Flugzeug in noch größere Höhen, so wird schließlich der Augenblick kommen, wo das Wasser bei weniger als 65°C siedet, also unterhalb der Temperatur, bei der Eiweiß gerinnt. Jetzt wird das Kochen von Eiern gänzlich unmöglich. Noch bedenklicher liegen die Verhältnisse für die zukünftigen Mondfahrer. Hier wäre ein Kochen unter freiem Himmel, also beim Camping, nicht durchführbar. Da der Mond keine Atmosphäre besitzt, also auch keinen Luftdruck, siedet das Wasser bereits bei 0°C .

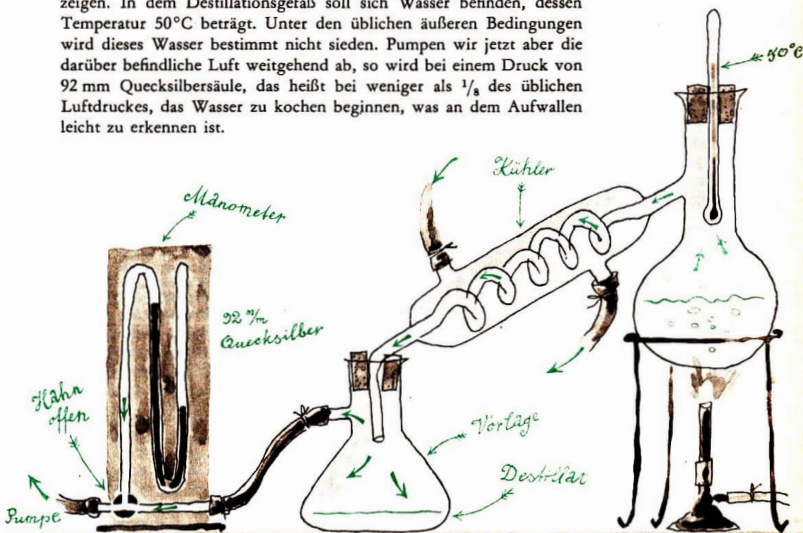
Wird umgekehrt der auf die Flüssigkeitsoberfläche lastende Druck erhöht, so müssen die beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand aus der Flüssigkeit entweichenden Moleküle einen größeren



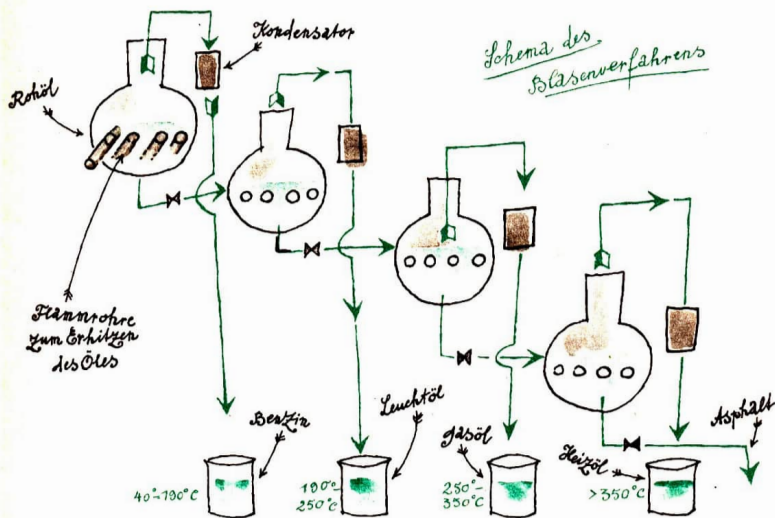
Widerstand überwinden. Es muß zum Sieden mehr Energie in Form von Wärme zugeführt werden, die Siedetemperatur steigt. Im Haushalt nutzt man dieses Prinzip beim Schnellkochtopf. Da er einen fest schließenden Deckel besitzt, steigt beim Erhitzen der Dampfdruck über das normale Maß an. Infolge des Überdruckes kommt es zu einer Siedepunkterhöhung der in ihm enthaltenen Flüssigkeit. Bei einem Überdruck von 1 Atmosphäre siedet das Wasser erst bei 120°C . Dies hat eine beträchtliche Abkürzung der Kochzeit zur Folge. Mit Hilfe eines solchen Drucktopfes ist es möglich, auch auf hohen Bergen oder im Flugzeug und, wenn wir wollen, sogar auf dem Mond bei einer Temperatur von 100°C zu kochen.



Die Möglichkeit, den Siedepunkt einer Flüssigkeit durch Verringerung des Druckes herabzusetzen, findet bei der Arbeit mit organischen Substanzen häufig Anwendung, sei es nun im Laboratorium oder in der Industrie. Es gibt viele Gemische, die man durch Destillation reinigen oder in ihre Komponenten zerlegen möchte, die sich jedoch bereits unterhalb ihrer Siedetemperatur zersetzen. Wird der ganze Vorgang in einem abgeschlossenen System abgewickelt, wobei der Druck durch Vakuumpumpen verringert wird, so sinkt der Siedepunkt, und die Destillation ist möglich. Ein ganz einfacher Versuch kann uns dies zeigen. In dem Destillationsgefäß soll sich Wasser befinden, dessen Temperatur 50°C beträgt. Unter den üblichen äußeren Bedingungen wird dieses Wasser bestimmt nicht siedend. Pumpen wir jetzt aber die darüber befindliche Luft weitgehend ab, so wird bei einem Druck von 92 mm Quecksilbersäule, das heißt bei weniger als $\frac{1}{8}$ des üblichen Luftdruckes, das Wasser zu kochen beginnen, was an dem Aufwallen leicht zu erkennen ist.



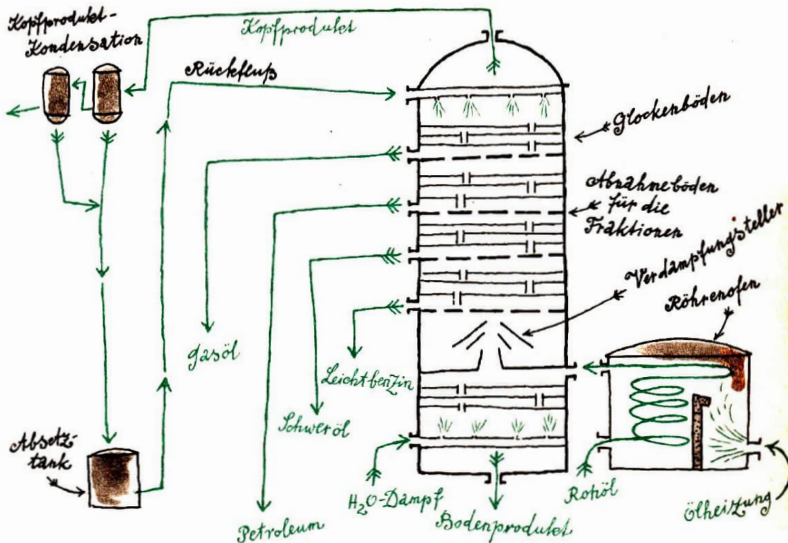
Destillieren bei vermindertem Druck



Mit diesen Kenntnissen über den Siedevorgang sowie über die Möglichkeiten seiner Beeinflussung wird es uns nicht schwerfallen, die **Destillation** und **Fraktionierung** des Erdöls zu verstehen.

Fraktionieren bedeutet zerteilen. Das Stoffgemisch Erdöl wird also im Verlaufe dieses Prozesses in seine Bestandteile zerlegt. Allerdings nicht in alle, denn in ihm sind schließlich viele hundert verschiedene Verbindungen enthalten. Man trennt lediglich Gruppen ab, die sich in ihren Siedepunkten deutlich voneinander unterscheiden.

Als man im Jahre 1859 begann, systematisch nach Erdöl zu bohren, und es später in immer größeren Mengen förderte, diente es fast ausschließlich als Lampenbrennstoff. Zu diesem Zweck benutzt man heute in beschränktem Umfange die zwischen 150 und 300°C siedenden Anteile des Erdöls, das **Leuchtpetroleum** oder **Kerosin**. Doch damals befanden sich in dem als Lampenbrennstoff benutzten Erdöl auch die niedrigsiedenden Benzinfraktionen. Es war deshalb recht gefährlich, mit diesem Öl umzugehen, denn es bildeten sich in der Lampe leichtexplosible Gemische, wobei die Explosion noch glimpflich verlief, wenn nur die Lampe zerstört wurde. Deshalb waren schließlich die Produzenten gezwungen, die leichtflüssigen Bestandteile zu entfernen. Zu diesem Zweck erhitzen sie das Erdöl in großen gußeisernen Gefäßen, sogenannten **Blasen**, bis etwa 150°C . Da in diesem Temperaturbereich die Benzine sieden, wurden sie als Gas aus dem Öl ausgetrieben, in einer Vorlage konden-



Schema einer
Fraktionierkolonne

siert und als Flüssigkeit gesammelt. Die in der Blase zurückbleibende Flüssigkeit konnte gefahrlos als Lampenbrennstoff gehandhabt werden. Mit dem abdestillierten Benzin wußte man lange Zeit nichts anzufangen. Es war ein lästiges Nebenprodukt, das man entweder als „Abwasser“ in die Flüsse leitete oder verbrannte. Erst als nach der Erfindung des Ottomotors und der Herstellung von billigen Kraftwagen immer mehr Benzin als Treibstoff benötigt wurde, hörte diese Vernichtung auf. Heute ist das Benzin eine der wertvollsten Fraktionen bei der Erdöldestillation.

Die fortschreitende Technik verlangte schließlich auch eine weitere Aufspaltung und Abtrennung des über 150 °C siedenden Öles in Kerosin, Gasöl, Heizöl und Schmieröle. Dabei konnte das diskontinuierlich arbeitende Blasenverfahren nicht mehr befriedigen. Man behielt es zwar anfangs noch bei, doch verbesserte man es durch Kopplung mehrerer Blasen zu einer Barriere. Gleichzeitig wurden die Blasen mit Aufsätzen versehen, die bereits eine gewisse Fraktionierung, das heißt eine bessere Trennung der gasförmigen Destillationsprodukte von mitgerissenen höhersiedenden flüssigen Anteilen zuließen.

Heute wendet man die Blasenbatterien nicht mehr an, sondern benutzt moderne und sehr wirtschaftlich arbeitende *Fraktionierkolonnen*. Das vorgewärmte und von leichtflüssigen Bestandteilen befreite Rohöl passiert die Rohre eines Röhrenofens, wobei es langsam bis auf die Verdamp-

fungstemperatur der hochsiedenden Anteile gebracht wird, die allerdings unterhalb der Zersetzungstemperatur der Kohlenwasserstoffe liegen muß. Aus diesem Grunde erhitzt man auf eine Temperatur von über 300 °C.

Wenn in dem Röhrenofen das Rohöl kräftig erhitzt wird, verdampfen zuerst die niedrigsiedenden Anteile. Dabei erhöht sich der Druck in den Röhren auf 6 bis 7 at. Eine Druckerhöhung hat aber eine Heraufsetzung der Siedetemperatur zur Folge, so daß die höhersiedenden Anteile trotz der 350 °C flüssig bleiben. Vom Ofen gelangt das Rohöl zum Verdampfer. Hier kann es sich entspannen und ausdehnen. Dabei kommt es zu einer Druckabnahme, und nun verdampfen auch die übrigen bis 350 °C siedenden Anteile und strömen gegen einen Verdampfungsteller, an dem sich mitgerissene Flüssigkeitsteilchen abcheiden sollen, um nach unten abzufließen. Das jetzt aus schweren Ölen, Teer und Asphalt bestehende Bodenprodukt wird von hier abgeleitet und in einer anderen Anlage unter vermindertem Druck destilliert, um eine Zersetzung zu vermeiden.

Die gasförmigen Anteile steigen nach oben in die Fraktionierkolonnen. Dabei müssen sie eine erhebliche Zahl *Glockenböden* passieren. Dies sind waagerechte Zwischenwände, die ihren Namen den zahlreichen Öffnungen verdanken, die durch eine glockenförmige Haube abgedeckt sind. Ferner weisen sie je eine nach oben und unten gerichtete Zu- bzw. Ableitung auf, die eine Verbindung zu den benachbarten Böden herstellt. Von unten nach oben nimmt die Temperatur ab, und in gleicher



Weise kondensieren auf den Böden entsprechend siedende Anteile des Destillats. Dabei müssen die nach oben steigenden Dämpfe die Flüssigkeit eines Bodens passieren, wobei leicht flüchtige Anteile aus dem Kondensat mitgerissen und entfernt werden. Um eine innige Durchmischung der Dämpfe mit dem Kondensat zu gewährleisten, sind die Unterseiten der Glocken gezähnt. So kommt es zu einer scharfen Trennung in unterschiedlich siedende Anteile, wobei fortwährend von oben Destillat des darüberbefindlichen Bodens zuläuft, während andererseits auch nach

unten Destillat abläuft. An einigen Stellen sind in der Kolonne Abnahmeböden für die einzelnen Fraktionen angebracht, von denen aus die Flüssigkeiten zu den Tanks geleitet werden.

Die am Kopf der Kolonne noch flüchtigen Anteile passieren eine *Kopfproduktkondensationsanlage*, in der noch einmal in flüssige und gasförmige Fraktionen geteilt wird. Die Flüssigkeit wird einem Tank zugeführt und teilweise wieder auf den Kopf der Kolonne gepumpt. Von dort rieselt sie auf die emporsteigenden Gase, um einmal durch dieses Gegenstromprinzip eine bessere Fraktionierung und zum anderen auch eine Temperaturregelung zu ermöglichen. Denn je mehr Rückfluß zur Kolonne geleitet wird, wo er verdampft, desto stärker wird sich infolge der zum Verdampfen benötigten Wärme die Temperatur in der Kolonne verringern. So kann trotz einer veränderlichen Außentemperatur die Temperatur im Innern der Apparatur immer gleich gehalten werden.

Solche Anlagen arbeiten kontinuierlich und können für eine große Leistung eingerichtet werden. Die bei Schwedt entstehende Erdölraffinerie soll bereits 1965 jährlich mehr als 4 Millionen Tonnen Rohöl verarbeiten. Das sind in der Minute 8 Tonnen, die durch die Destillationsanlagen geschickt werden.

An dieser Stelle macht es sich auch erforderlich, über die *Raffination* des Erdöls bzw. seiner Destillatanteile zu sprechen. Man versteht darunter die Entfernung störender und schädlicher Begleitsubstanzen, deren Anwesenheit den vorgesehenen Verwendungszweck in Frage stellen kann. Dies können färbende oder unangenehm riechende Stoffe sein oder Verbindungen, die leicht verharzen und damit den Wert eines Schmieröls stark mindern. Besonders problematisch ist der organisch gebundene Schwefel, da seine Anwesenheit die Korrosion von Metallteilen, die Zerstörung derselben, beschleunigt.

Der erste, der eine derartige Erdölraffination durchführte, war der uns schon bekannte Samuel M. Kier. Durch Behandlung des Petroleums mit konzentrierter Schwefelsäure wurde es heller und verlor seinen penetranten Gestank, wurde also im wahrsten Sinne des Wortes salonfähig.

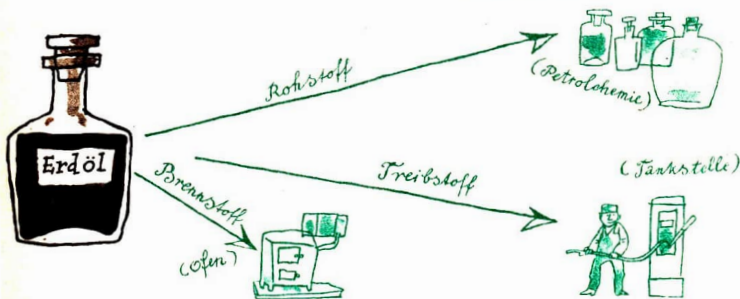
Lange Zeit dominierte diese Behandlung des Öles bzw. der Destillationsprodukte mit konzentrierter Schwefelsäure, die einen Teil des gebundenen Schwefels entfernt. Die restliche Schwefelsäure wusch man anschließend mit einer verdünnten Lauge aus. Ende des 19. Jahrhunderts kamen die Bleicherden hinzu, die besonders Geruchs- und Farbkomponenten zu binden vermögen und auch heute noch ihre Bedeutung haben. Doch blieb die Entwicklung nicht stehen. Immer neue Verfahren wurden ausprobiert und eingesetzt. Es seien nur die Methoden erwähnt, bei denen man den Schwefel mittels zugesetzter Schwermetallreagenzien bindet und entfernt. Andere Möglichkeiten bestehen in einer Oxydation der schwefelhaltigen Verbindungen. Das erste oxydative Verfahren entwickelte man im Jahre 1875, wobei als Oxydationsmittel Chlor verwendet wurde. Da aber im Erdöl stets unerwünschte Chlorierungsprodukte entstanden und zurückblieben, ging man später zum Einsatz von Hypochlorit über und erzielte so ausgezeichnete Erfolge.



Eine außerordentliche Bedeutung haben die *Extraktionsverfahren* erlangt, die auf Arbeiten des Rumänen Edeleanu zurückgehen. Er verwendete 1906 flüssiges Schwefeldioxyd, doch gibt es heute sehr viel mehr Extraktionsmittel, die oftmals spezifisch eine störende Komponente entfernen. Dadurch ist es möglich, nur einen bestimmten Anteil, der sich bei der späteren Verwendung als besonders nachteilig erweist, vollständig zu eliminieren, während weniger lästige Substanzen größtenteils zurückbleiben. Dadurch können die Kosten für die Raffination niedrig gehalten werden.

Schließlich seien noch die katalytischen Raffinationsverfahren erwähnt, die in letzter Zeit sehr an Bedeutung gewonnen haben.

Erdöl ist ein beinahe idealer *Brennstoff*. Es besitzt den sehr hohen Heizwert von 10000 bis 11000 kcal/kg, das heißt, beim Verbrennen von 1 kg Öl könnte man bei verlustloser Ausnutzung der freiwerdenden Wärme 100 Liter Wasser von 0 °C auf 100 °C erhitzen. In der Höhe des Heizwertes ist es allen anderen technischen Brennstoffen überlegen. Aber noch andere Vorteile kommen hinzu. Es läßt sich schnell und bequem transportieren und lagern. Der Betrieb von Ölfeuerungsanlagen ist rationell, einfach und sauber. So ist es zu verstehen, daß heute das Erdöl bzw. dessen Destillationsprodukte einen beachtlichen und ständig wachsenden Teil des Energiebedarfes deckt, sei es nun in Form von Benzin, Düsen- oder Dieseltreibstoff oder Heizöl.



Damit ist die Anwendung des Erdöls jedoch keineswegs erschöpft. Seit ungefähr 20 Jahren findet es in stetig zunehmendem Maße auch als *chemischer Rohstoff* Verwendung. Es mag sein, daß hier die Zukunft des Erdöls liegt, und viele Wissenschaftler bedauern jeden Tropfen, der als Brennstoff einer weniger intensiven Ausnutzung unterliegt. Dieser junge Zweig der Chemie, der sich mit der großtechnischen Erzeugung von chemischen Halb- und Fertigfabrikaten aus Erdöl befaßt, wird allgemein als *Petrochemie* bezeichnet. Das Chemieprogramm sieht für die DDR auch einen beschleunigten Ausbau der Petrochemie vor, wobei das dafür notwendige Erdöl mangels eigener Vorkommen durch Importe, vorwiegend aus der UdSSR, gedeckt werden soll.

In der Vergangenheit baute man in der DDR die Chemie in starkem Maße auf der Grundlage von Braunkohle auf. Dabei wurden Erfolge erzielt, die in der ganzen Welt Beachtung gefunden haben. Angesichts der großen Braunkohlenvorkommen mag es auf den ersten Blick widersinnig erscheinen, in Zukunft Erdöl einzuführen, um hieraus die Rohstoffe für die chemische Industrie zu gewinnen. Doch muß festgestellt werden, daß sich auf der Erdölbasis viele Verfahren besser bzw. überhaupt erst durchführen lassen. Dabei wird die Braunkohle keineswegs überflüssig. Sie ist zur Deckung unseres ständig wachsenden Energiebedarfs weiter unbedingt erforderlich. Doch unsere Braunkohlenvorkommen sind auch begrenzt und gerade im mitteldeutschen Raum, wo die chemischen Großbetriebe Leuna und Buna liegen, bald erschöpft. Zwar hat man weiter östlich im Bezirk Cottbus neue und außerordentlich ergiebige Gruben in Betrieb genommen, doch würde ein Transport der Braunkohle über eine so große Entfernung unrentabel sein. Deshalb ist der Ausbau eines Teiles unserer chemischen Industrie auf der Grundlage Erdöl unbedingt erforderlich. Aber auch in Zukunft wird die Braunkohle in vielen Fällen als Ausgangsstoff für chemische Reaktionen dienen und in dieser Eigenschaft für uns nicht zu ersetzen sein. So sieht das Chemieprogramm den weiteren Ausbau der Karbidfabrik im Bunawerk vor, und hier ist Braunkohle neben Kalk ein notwendiger Rohstoff.

Wie haben wir uns das Erdöl als chemischen Ausgangsstoff vorzustellen? Bekanntlich besteht es zum überwiegenden Teil aus kettenförmigen und ringförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffen. Durch *Direktoxydation* des gasförmigen Propans und der Butane lassen sich Alkohole, Aldehyde und Ketone gewinnen, die entweder in dieser Form in den Handel kommen oder weiteren Umwandlungen unterzogen werden. Auch die *Chlorierung* der tiefsiedenden Kohlenwasserstoffe führt zu wertvollen Zwischenprodukten, aus denen sich eine Vielzahl wichtiger Stoffe herstellen läßt.

Doch viel interessanter als die recht reaktionsträgen gesättigten Kohlenwasserstoffe sind für den Chemiker die Olefine mit ihren Doppelbindungen oder die *Aromaten*. Aromatische Verbindungen wie das Benzol und dessen Abkömmlinge sind aber im Erdöl nur selten und auch dann nur in begrenztem Umfange enthalten. Olefine kommen im Rohöl praktisch überhaupt nicht vor.

Deshalb ist es notwendig, diese gesättigten Kohlenwasserstoffe in ungesättigte oder in die gleichfalls reaktionsfähigen Aromaten umzuwandeln.

Schon früher stellte man fest, daß bei verschiedenen Verarbeitungsprozessen ungesättigte Verbindungen entstehen. Dies ist beispielsweise bei dem *Reforming-Prozeß* der Fall, wobei es zur Bildung hochwertiger, klopfester Benzine kommt. Bei dessen thermischer Variante wird Benzin eine ganz kurze Zeitspanne unter Anwendung von Druck auf hohe Temperaturen gebracht. Dabei entstehen aromatische Verbindungen, also Benzol und dessen Abkömmlinge Toluol, Xylole u. a. Weiterhin bilden sich Olefine und verzweigte gesättigte Kohlenwasser-

stoffe, die alle zur qualitativen Verbesserung des Benzins beitragen. Man isolierte auch mittels physikalischer und chemischer Trennverfahren die Olefine und Aromaten aus dem Benzin. Als man später immer mehr zum katalytischen Reformieren überging, stieg zwar die Ausbeute an Aromaten, dafür fehlten jetzt aber die Olefine. Inzwischen war aber der Bedarf an Äthylen und Propylen derart angestiegen, daß man spezielle Verfahren entwickelte, um diese beiden Olefine mit großer Ausbeute aus den niedrig siedenden Bestandteilen des Erdöls zu erhalten. In diesem Zusammenhang soll besonders die *Pyrolyse* erwähnt werden. Bei diesem Verfahren kommt es zu einer Spaltung der Benzinkohlenwasserstoffe, wobei durch die Abtrennung von Wasserstoff Doppelbindungen in die Moleküle eingebaut werden. So war es möglich, durch Anwendung der einzelnen Verfahren die benötigten großen Mengen Äthylen, Propylen, Benzol, Toluol und Xylole aus minderwertigem Benzin zu erhalten.

Während das Äthylen in erster Linie zu dem vielseitig anwendbaren Kunststoff *Polyäthylen* verarbeitet wird, dient das Propylen neben der Herstellung von *Polypropylen* zur Cumolsynthese des wichtigen *Phenols*. Da der ständig steigende Bedarf an Phenol nicht mehr auf dem Wege der Kohleschwelung und -entgasung gedeckt werden kann, ist man überall in der Welt zu seiner Synthese übergegangen. Dabei wird Benzol mit Propylen zu Isopropylbenzol, dem Cumol, umgesetzt, das schließlich nach weiteren Reaktionen Phenol und Azeton ergibt. Außer für die Produktion von Phenolharzen dient Phenol als Ausgangsstoff für die Gewinnung von Kaprolaktam, aus dem die bekannte Dederonfaser sowie das Polyamid mit dem Handelsnamen Miramid gefertigt wird. Ohne Übertreibung kann behauptet werden, daß ein sehr großer Teil der Produkte, der die vielen organisch-chemischen Betriebe in aller Welt verläßt, aus Äthylen, Propylen, Benzol und Xylole hergestellt wurde, wobei wiederum Erdöl oder Erdgas als Grundlage dienten. Eine Reihe wichtiger Plaste, synthetische Fasern, Synthesekautschuk und Waschmittel, Lösungsmittel, Arzneimittel und Farbstoffe, um nur einige Positionen zu nennen, gehören dazu.



Äthylen				
Bleiretra- äthyl (Kraftstoff- zusatz)	Äthylenglykol (Glysantin) Waschmittel	Äthanol Azetaldehyd Essigsäure Lösungs- mittel Butadien (Synthese- kautschuk)	Polyvinyl- chlorid (PVC) Polystyrol Tetrafluor- äthylen Polyäthylen	synthetische Öle

Benzol			
Phenol	Toluol	Xylole	Farbstoffe
Plaste	Plaste	Farbstoffe	Pharmazeutika
Synthesefasern (Dederon)	Sprengstoffe	Weichmacher	Lösungsmittel
		Plaste	Treibstoffe
		Synthesefasern (Lanon)	synthetische Waschmittel
			Unkraut- und Schädlings- bekämpfungsmittel

Sicher wird es uns jetzt verständlicher werden, welche wichtige Rolle dem Erdöl als Rohstoff einer modernen organischen Chemie zukommt. So ist es zu verstehen, wenn die chemische Industrie der ganzen Welt sich immer mehr auf Erdöl orientiert. Um mit dieser Entwicklung Schritt zu halten, wird sich die chemische Industrie der DDR in vielen Fällen auf die Verarbeitung des Erdöls umstellen, obwohl die eigene Förderung bisher praktisch gleich Null ist.

Seit Oktober 1959 entsteht aber im Südwesten des Leunawerkes ein 180 ha umfassender Zweigbetrieb. Dieses Werk *Leuna II* wird zu einem Zentrum der Petrolchemie ausgebaut. Wenn es seine volle Produktion aufgenommen hat, werden hier durch Pyrolyse jährlich etwa 100 000 Tonnen Äthylen und 25 000 Tonnen Propylen erzeugt werden, die entweder an Ort und Stelle weiter verarbeitet oder anderen Betrieben zugeführt werden. Darüber hinaus sollen in anderen Werken durch katalytisches Reformieren beträchtliche Mengen an Benzol und Xylenen produziert werden.

In dem Werk Leuna II werden zusammen mit Leuna I später jährlich 1,5 Millionen Tonnen Erdöl verarbeitet. Diese Kapazität reicht aber bei weitem nicht aus. Insbesondere müssen Anlagen geschaffen werden, in denen das Rohöl einer Destillation unterzogen wird, um Treibstoffe, Öle und Schmiermittel zu erhalten.

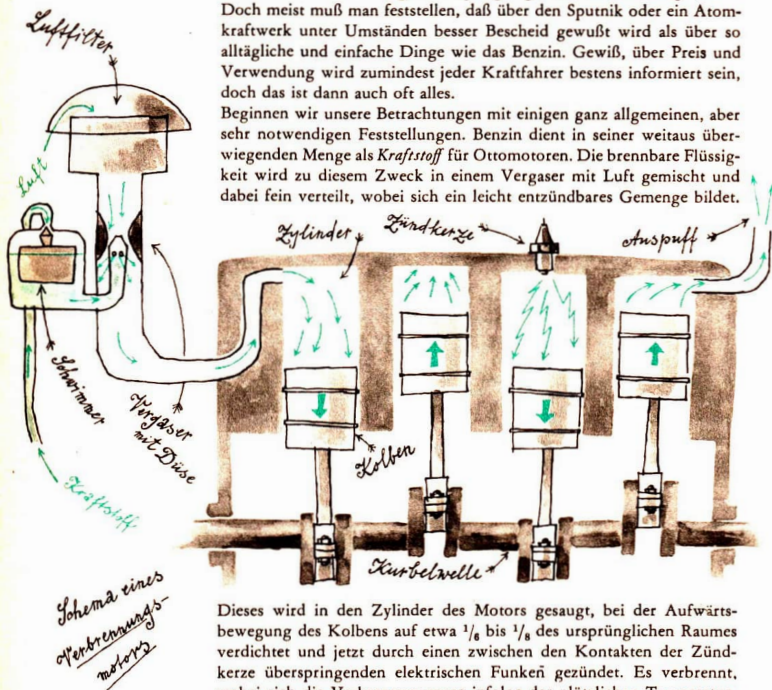
Der Bau der Pipeline, die Erdöl von den 2800 km entfernten Lagerstätten der Tartarischen ASSR in die Tanks und Destillationsanlagen des gleichfalls neuerrichteten Erdölverarbeitungswerkes Schwedt fließen läßt, garantiert die zukünftige kontinuierliche Versorgung unserer Wirtschaft mit dem wertvollen Stoff. Neben der Herstellung von hochwertigen Treib- und Schmierstoffen wird gewährleistet, daß uns eine moderne und leistungsfähige Petrolchemie die Fertig- und Zwischenprodukte liefert, die erforderlich sind, um die Bevölkerung reichhaltiger und besser mit vielen Waren zu versorgen.



Oktanzahl 80

Man könnte glauben, daß es in unserer Zeit der zunehmenden Technisierung eine überflüssige Mühe sei, über das *Benzin* ausführlich zu sprechen. Schließlich besitzt bereits jedes Kind eine recht klare Vorstellung von dieser Flüssigkeit und weiß, daß sie in den Tank eines Kraftfahrzeuges gefüllt werden muß, soll der Verbrennungsmotor in Betrieb kommen oder, ganz simpel gesagt, soll das Fahrzeug fahren. Doch meist muß man feststellen, daß über den Sputnik oder ein Atomkraftwerk unter Umständen besser Bescheid gewußt wird als über so alltägliche und einfache Dinge wie das Benzin. Gewiß, über Preis und Verwendung wird zumindest jeder Kraftfahrer bestens informiert sein, doch das ist dann auch oft alles.

Beginnen wir unsere Betrachtungen mit einigen ganz allgemeinen, aber sehr notwendigen Feststellungen. Benzin dient in seiner weitaus überwiegenden Menge als *Kraftstoff* für Ottomotoren. Die brennbare Flüssigkeit wird zu diesem Zweck in einem Vergaser mit Luft gemischt und dabei fein verteilt, wobei sich ein leicht entzündbares Gemenge bildet.



Dieses wird in den Zylinder des Motors gesaugt, bei der Aufwärtsbewegung des Kolbens auf etwa $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{8}$ des ursprünglichen Raumes verdichtet und jetzt durch einen zwischen den Kontakten der Zündkerze überspringenden elektrischen Funken gezündet. Es verbrennt, wobei sich die Verbrennungsgase infolge der plötzlichen Temperaturerhöhung auf 1500 bis 2200 °C rasch und kräftig ausdehnen und einen Druck von 30 bis 40 at auf die sie einschließende Wandung ausüben. Dadurch wird der bewegliche Kolben nach unten gedrückt und diese Energie über Pleuel, Kurbelwelle, Getriebe und Differential auf die Räder übertragen, die dadurch ins Rollen kommen und das Kraftfahrzeug fortbewegen. Bereits jetzt werden wir verstehen, daß als Kraft-

stoff nicht jede beliebige Flüssigkeit verwendet werden kann. Vielmehr müssen eine Reihe von Bedingungen erfüllt sein, über die wir uns einmal kurz unterhalten wollen.

Zuerst wünscht man sich den Kraftstoff in einer Form, die einen guten Transport, eine bequeme Lagerung und leichte Dosierung zuläßt. Eine Flüssigkeit ist hierfür am besten geeignet. Propangas als Kraftstoff erspart zwar im Automobil den Vergaser, hat sich aber nicht durchsetzen können, weil es als Gas schwer zu handhaben ist.

Diese Flüssigkeit muß selbstverständlich brennbar sein. Dabei soll sie einen möglichst hohen Energiebetrag abgeben, um das Verhältnis zwischen Verbrauch und zurückgelegter Wegstrecke günstig zu gestalten. Weiterhin wird gefordert, daß die Verbrennungsprodukte bei den im Motor herrschenden Temperaturen gasförmig sind und die Metallteile im Innern des Zylinders nicht angreifen. Flüssigkeiten, die größere Mengen Schwefel in gebundener Form enthalten, scheiden aus diesem Grund als Kraftstoff aus, da sie beim Verbrennen das aggressive Schwefeldioxyd liefern, das die Zylinderwand und Kolbenflächen bald nachhaltig zerstören würde.

Auch an das Siedeverhalten des Kraftstoffes stellt man einige Forderungen. Einmal darf der Kochpunkt nicht zu hoch liegen, damit zu jeder Jahreszeit, also auch im Winter, die Flüssigkeit im Vergaser fein zerteilt werden kann. Andererseits gibt es für den Siedepunkt auch nach unten eine Grenze, die nicht unterschritten werden darf. Ein bei 25°C siedender Kraftstoff würde sich zwar durch eine begeisterte Startfreudigkeit auszeichnen. Doch würden so viel explosible Gase gebildet werden, daß das Rauchen im oder auch nur neben dem Wagen ein lebensgefährliches Vergnügen wäre. Zudem könnten im Sommer die Verdunstungsverluste über ein vertretbares Maß anwachsen. Schließlich bilden sich bei leichtflüchtigen Kraftstoffen in den Zuleitungen gern Dampfblasen, die die reinen Röhren verstopfen und den Zufluß des Kraftstoffes vom Tank zum Vergaser unterbrechen. So hatte schon manches unerwünschte Halten während einer Fahrt seine Ursache in dieser Kleinigkeit.

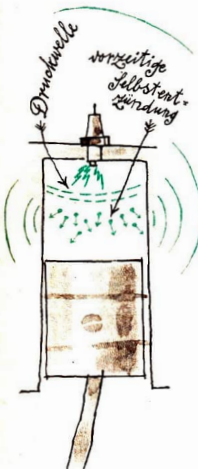
Kurz und gut, als Kraftstoff eignen sich keineswegs alle brennbaren Flüssigkeiten. Dennoch ließen sich eine ganze Menge nennen, die diese Bedingungen in jeder Weise erfüllen. Wenn schließlich doch nur unser Benzin übrigbleibt, so deshalb, weil es von allen in Frage kommenden Flüssigkeiten in jeder gewünschten Menge zur Verfügung gestellt werden kann und daher recht billig ist. Eine Flüssigkeit, die je Liter 20 Mark kostet, ist als Kraftstoff ungeeignet, auch wenn sie alle anderen Bedingungen in bester Weise erfüllt. Man wird sie allenfalls für Spezialzwecke heranziehen, wo es auf den Preis nicht ankommt, keineswegs aber an den Tankstellen dem Normalverbraucher anbieten können.

Was wir als Benzin ansprechen, ist kein chemisch einheitlicher Stoff, wie das Benzol oder das Wasser. Es besteht vielmehr in der Hauptsache aus einigen Dutzend flüssigen Kohlenwasserstoffen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen im Molekül. Es handelt sich also dabei um Pentane, Hexane, Heptane und Oktane, wobei der Gehalt an Pentanen sehr





Schall



gering gehalten wird und nicht mehr als 5 Prozent betragen darf. Als Gemenge besitzt das Benzin auch keinen definierbaren Siedepunkt, sondern siedet innerhalb eines Intervalles von etwa 40 bis 200 °C. Während noch tiefersiedende Anteile die unerwünschte Gasblasenbildung in den Kraftstoffleitungen bewirken, dürfen über 200 °C siedende Verbindungen gleichfalls nicht in nennenswertem Maße enthalten sein. Diese würden nur unvollkommen am Verbrennungsprozeß im Zylinder teilnehmen, sich flüssig an den Zylinderwänden abscheiden und den dort befindlichen schützenden Ölfilm herunterwaschen.

Ein solches Kohlenwasserstoffgemisch erhält man bei der Destillation des Erdöls. Dieses *Destillatbenzin* oder „straight-run-Benzin“ ist allerdings als Motorenkraftstoff nur bedingt zu verwenden. Obwohl es hinsichtlich des Siedebereiches allen Anforderungen genügt, würde es der Kraftfahrer mit dem unschönen Ausdruck „Klingelwasser“ belegen und sicher auch noch weitere abfällige Bemerkungen finden. Da seine Oktanzahl mit 40 bis 65 sehr niedrig liegt – für unsere heutigen Motoren auf alle Fälle zu niedrig –, neigt es beim Verbrennen im Zylinder in ausgeprägtem Maße zum Klopfen, zum „Klingeln“.

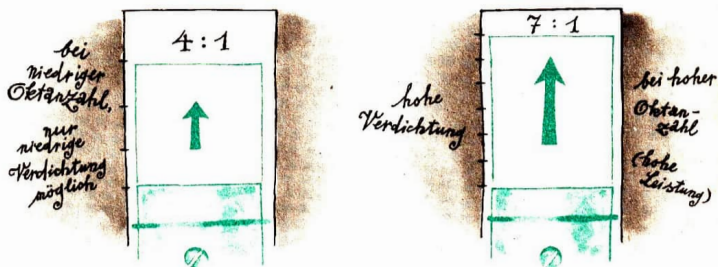
Klopffestigkeit und *Oktanzahl* sind Begriffe, die entscheidend den Wert eines Kraftstoffes ausmachen. Über sie eingehender zu sprechen, sollte demnach nicht nur den Kraftfahrer interessieren.

Wie wir schon hörten, wird das Benzin-Luft-Gemisch im Verbrennungsraum bei der Aufwärtsbewegung des Kolbens verdichtet. Wenn der Kolben praktisch seinen höchsten Punkt erreicht hat, springt an der Kerze der Funke über, der die Verbrennung auslöst. Allerdings vollzieht sich dieser Verbrennungsvorgang nicht so glatt und einfach, wie man es sich denken könnte. Zunächst wollen wir festhalten, daß die Verbrennung nicht momentan abläuft, sondern mit etwa $\frac{1}{300}$ Sekunde eine gewisse – wenn auch sehr geringe – Zeitspanne in Anspruch nimmt, in der die Flammenfront von der Zündkerze bis zum entgegengesetzten Ende fortschreitet. Während die Flammenfront das Gemisch durchheilt, wird es in dem bereits verbrannten Teil zu einem starken Druck- und Temperaturanstieg kommen. Die Druck- und Hitzewelle breitet sich sehr rasch aus und durchläuft das noch verbliebene Restgemisch vor der Flammenfront. Dabei kommt es wahrscheinlich zu einer teilweisen Oxydation der noch unverbrannt vorliegenden Kohlenwasserstoffe, auf alle Fälle zu einer Beeinflussung, in deren Verlaufe die Selbstentzündungstemperatur des Benzins herabgesetzt wird. Bei genügender Kompression im Zylinder entzündet sich daher das Restgemisch vorzeitig und verbrennt augenblicklich und explosionsartig. Der dadurch verursachte jähe Druckanstieg führt zu kurzen und heftigen Schwingungen einzelner Zylinderflächen. Dies hört sich an, als wenn jemand mit einem Hammer auf die Wandungen des Verbrennungsraumes klopft, es klingelt. Wenn auch der eigentliche zum Klopfen führende Vorgang nicht bis in alle Einzelheiten erforscht ist, so ist doch auf alle Fälle sicher, daß sich die dabei entstehenden Töne nicht nur unschön anhören, sondern darüber hinaus ernste Zeichen eines ungünstig ablaufenden Verbrennungsvorganges sind, wodurch Zylinder und Trieb-

werk stärker als notwendig und dienlich beansprucht werden. Der Kolben kann die zu schnell freiwerdende Energie nicht aufnehmen, und es treten dadurch erhebliche Leistungsverluste auf. Schließlich soll die Verbrennungsenergie nicht die Zylinderwandung in Schwingungen versetzen, sondern ausschließlich auf den Kolben einwirken und ihn bewegen. Durch die übermäßige Hitze können an Zylinder und Kolben Schäden entstehen. Der Ölverbrauch steigt stark an, und oft verkocht das Öl zwischen den Kolbenringen. Alles in allem eine Reihe unerfreulicher Erscheinungen.

Man muß deshalb versuchen, das Klopfen möglichst zu vermeiden. Das kann einmal durch einen zweckmäßigeren Bau des Verbrennungsraumes geschehen, indem man beispielsweise die Zündkerze an die heißeste Stelle in die Nähe des Auslaßventiles anordnet. Auch eine gute Kühlung und nicht zu starke Belastung des Motors sind wichtig.

Zum anderen ist es aber auch notwendig, die Kraftstoffe klopfest zu machen. Je klopfester ein Kraftstoff ist, desto höher kann auch das Verdichtungsverhältnis gewählt werden. Dadurch gibt der Motor bei gleichem Verbrauch eine größere Leistung ab. Um 1910 betrug das Kompressionsverhältnis bei Kraftwagen im allgemeinen 4:1, lag also recht tief. Dabei benötigte man keine besonders klopfesten Kraftstoffe und hatte sie auch noch nicht zur Verfügung. Aus diesem Grunde war die Literleistung dieser Motore nicht sehr groß, und unter 2000 cm³ Hubraum war ein Auto undiskutabel. Entsprechend hoch war auch der Benzinverbrauch.



Bei den heutigen Modellen arbeitet man mit einer Verdichtung von 7:1 und mehr und kann bei abnehmendem Hubraum und Treibstoffverbrauch die PS-Zahl steigern. Dafür benötigt man aber Kraftstoffe, die sich hinsichtlich ihrer Klopfestigkeit erheblich von den einfachen Destillatbenzinen unterscheiden.

Will man die Klopfestigkeit eines Kraftstoffes eindeutig beurteilen, so darf man sich natürlich nicht vom Gefühl leiten lassen und von einem beliebigen Motor ausgehen. Die Form des Verbrennungsraumes, der Zündpunkt, das Verdichtungsverhältnis und andere Faktoren – zum

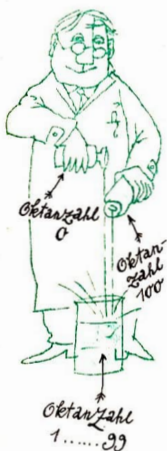
Beispiel auch solch ein subjektiver wie die Fahrweise – bestimmen, ob es bei einem Kraftstoff zum Klopfen kommt oder nicht. Es müssen also Möglichkeiten geschaffen werden, die eine zuverlässige Bewertung garantieren. Dazu ist einmal ein klares Maßsystem erforderlich. In diesem Falle ist es die *Oktanzahl*, die jedem Kraftstoff hinsichtlich seiner Klopf Eigenschaften eine eindeutige Festlegung erteilt. Zum anderen müssen auch genormte Prüfbedingungen bestehen, die eine klare und reproduzierbare Einstufung ermöglichen. Zu diesem Zweck konstruierte man einen *Prüfmotor*, in dem der Kraftstoff unter ganz bestimmten und genau gewünschten veränderten Bedingungen verbrannt wird. Der Prüfmotor besitzt einen Zylinder bestimmter Bauart und Ausmaße, wobei das Verdichtungsverhältnis durch Verkürzung oder Verlängerung des Hubs verändert werden kann. Der Beginn des Klopfens wird auch nicht durch das Gehör, sondern zuverlässiger durch Meßgeräte registriert. So kann man das zu prüfende Benzin mit Testkraftstoffen bekannter Klopf Eigenschaften vergleichen.

Die Klopf festigkeit gibt man durch die Oktanzahl, abgekürzt OZ, an. Da es sich hierbei nicht um ein absolutes Maß handelt, mußten bei der Festlegung Bezugspunkte gesucht werden. Ähnlich wurde schon in vielen anderen Fällen vorgegangen, wie zum Beispiel bei der Aufstellung der Temperaturskala.

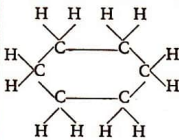
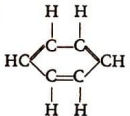
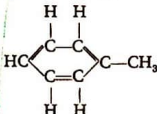
Man wählte also unter den bekannten Kohlenwasserstoffen mit dem n-Heptan einen aus, der eine besonders ausgeprägte Klopf neigung zeigte, und gab ihm willkürlich die Oktanzahl 0. Mit dem Isooktan, genauer gesagt mit dem 2,2,4-Trimethylpentan $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$, fand man einen besonders klopf festen Stoff und gab ihm die Oktanzahl 100. Durch Mischen dieser beiden Kohlenwasserstoffe erhielt man leicht alle dazwischenliegenden Oktanahlen. Ein Benzin mit der OZ 70 verhält sich also hinsichtlich seiner Klopf Eigenschaften wie ein Gemisch aus 70 Prozent Isooktan und 30 Prozent n-Heptan. Je höher die Oktanahl, desto klopf fester ist der Kraftstoff.

So kann man, ausgehend vom n-Heptan, durch stufenweisen Zusatz von Isooktan Gemische mit einer OZ von 0 bis 100 herstellen. Läßt man sie im Prüfmotor verbrennen, so kann man das beliebig einstellbare Verdichtungsverhältnis um so höher wählen, ehe ein Klopfen zu registrieren ist, je höher der prozentuale Anteil von Isooktan im Gemisch mit n-Heptan, je größer also die Oktanahl des betreffenden Kraftstoffes ist. So läßt sich jeder Oktanahl eine ganz bestimmte Kompression zuordnen und umgekehrt. Soll nun die Oktanahl von einem unbekannten Kraftstoff ermittelt werden, so wird im Prüfmotor die Verdichtung im Augenblick des deutlich zu registrierenden Klopfens bestimmt. Heute hat man praktisch bei allen überhaupt als Kraftstoffkomponenten in Frage kommenden Flüssigkeiten die Oktanahl bestimmt, die in einigen Fällen sogar besser als die des Bezugsstoffes Isooktan ist und daher einen Wert über 100 besitzt.

In diesem Zusammenhang interessiert besonders die Frage, ob zwischen der Klopf festigkeit einer Verbindung und der Struktur ihrer Moleküle bestimmte Zusammenhänge existieren. Man kann diese Frage bejahen.



Es können heute durch bestimmte stoffliche Umwandlungen und Zusätze wenig klopfste Kraftstoffe in solche mit hoher OZ umgewandelt werden.

Verbindung	Formel	OZ
I Propan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	102
n-Butan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	92
n-Pentan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	62
n-Hexan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	26
n-Heptan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0
II n-Hexan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	26
2-Methylpentan	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	73
2,2-Dimethylbutan	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	92
III n-Heptan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0
Hepten-1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	54
Hepten-2	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	70
Hepten-3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	84
IV n-Hexan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	26
Zyklohexan		78
Benzol		102
Toluol		105

Schaut man sich zum Beispiel die Übersicht an, so lassen sich unschwer gewisse Beziehungen zwischen Struktur und Oktanzahl ableiten. So geht aus der Gruppe I hervor, daß bei geradkettigen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Klopfestigkeit mit steigender Kettenlänge abnimmt. In dem Maße, wie die Ketten Verzweigungen aufweisen, erhöht sich die Oktanzahl. Dies ist deutlich beim Hexan und den beiden Isomeren zu sehen. Entsprechende Verhältnisse liegen vor, wenn in die gesättigten Kohlenwasserstoffe Doppelbindungen eintreten. So sind die Olefine durchweg klopfester als die entsprechenden gesättigten Ver-

bindungen, wobei die Lage der Doppelbindung im Molekül ebenfalls von Einfluß ist. Je mehr sie nämlich zur Mitte des Moleküls rückt, desto stärker steigt die Oktanzahl an (Gruppe III). Auch der Zusammenschluß von Kohlenwasserstoffketten zu ringförmigen Verbindungen erhöht die Klopfestigkeit, wie sich aus der Gegenüberstellung von Hexan und Zyklohexan ergibt. Schließlich sei noch erwähnt, daß Benzol sowie viele von dieser Verbindung sich ableitende Derivate eine teilweise respektable Oktanzahl aufweisen (Gruppe IV).

Das übliche Destillatbenzin besteht meist in der Hauptsache aus einem Gemisch geradkettiger, gesättigter Kohlenwasserstoffe und weist aus diesem Grunde eine so geringe Oktanzahl auf, daß es im allgemeinen nicht als Kraftstoff für die heutigen Kraftfahrzeugmotore in Frage kommt. Will man die Oktanzahl um den erforderlichen Betrag erhöhen, so kann man prinzipiell zwei Wege einschlagen. Einmal sind es *Zusätze*, die entweder den Verbrennungsgang regulieren oder durch ihre eigene hohe Oktanzahl die des Gemisches vergrößern. Zweitens kann man das Destillatbenzin nach verschiedenen Verfahren so *umwandeln*, daß es dann als Kraftstoff zu verwenden ist. In diesem Falle werden weniger klopfeste Anteile in solche mit höherer Oktanzahl umgewandelt, indem man etwa Kettenkohlenwasserstoffe durch bestimmte Reaktionen zum Ringschluß veranlaßt.

Sehen wir uns zunächst die *Zusätze* an.

Ein derartiges sehr wirksames Additiv ist das *Bleitetraäthyl*, eine farblose, flüssige Verbindung von Blei mit 4 Äthylresten, also $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Bereits in Mengen von nur 0,05 Prozent zugesetzt, bewirkt es eine deutliche Erhöhung der Oktanzahl. Während der Verbrennung im Zylinder zerfällt das Bleitetraäthyl in metallisches Blei, das seinerseits regelnd auf den Verbrennungsablauf wirkt. Man glaubt die Wirkung der *Klopfbremse* Bleitetraäthyl darin zu sehen, daß das bei dem Zerfall entstehende feinstverteilte Blei mit seiner großen Oberfläche die vielen aktiven Atome und Molekülreste im noch unverbrannten Gemisch abfängt und dabei unwirksam werden läßt. Dadurch wird der Verbrennungsablauf stetiger und die Selbstentzündung des noch unverbrannten Restgemisches vor der Flammenfront vermieden.

Allerdings weist diese an sich recht bequeme Methode zur Erhöhung der Oktanzahl einige bedenkliche Nachteile auf. Bleitetraäthyl ist nämlich eine sehr giftige Verbindung, die auch durch die Haut vom Körper aufgenommen werden und in die Blutbahn gelangen kann. Auch längeres Einatmen von „verbleitem“ Benzin führt zu einer Blutdrucksenkung und zu Nervenschäden. Aus diesem Grunde sind beim Umgang mit derartigen Kraftstoffen gewisse Vorsichtsmaßnahmen erforderlich. Verbleites Benzin sollte nach Möglichkeit nicht auf die Haut kommen. Keineswegs darf es als Reinigungsmittel Verwendung finden, gleich, ob man ölverschmierte Hände, Kleidungsstücke oder den Motor säubern will. Ebenfalls ist es untersagt, diesen Kraftstoff in Katalytöfen oder Kocher zu füllen. Um folgenschwere Verwechslungen zu vermeiden, besteht die Vorschrift, mit Bleiverbindungen versetzte Kraftstoffe durch Zusatz eines Farbstoffes anzufärben.



Schließlich muß noch ein weiterer Punkt berücksichtigt werden. Bei dem Zerfall des Bleitetraäthyls liegt das entstehende feinstverteilte Blei nur einen Augenblick in metallischer Form vor. Dann verbrennt es zu Bleioxyd, das als feste, schwerflüchtige Verbindung teilweise im Verbrennungsraum zurückbleibt. Dadurch kann es hier im Laufe der Zeit zu unerwünschten und höchst schädlichen Ablagerungen kommen. Deshalb setzt man den verbleiten Kraftstoffen gleichzeitig noch Äthylendibromid zu, wobei das Bleioxyd in flüchtiges Bleibromid umgewandelt wird, das den Zylinder durch den Auspuff verläßt.

Obwohl bereits ein geringfügiger Zusatz von Bleitetraäthyl eine deutliche Erhöhung der Oktanzahl zur Folge hat, ist es bereits in diesen winzigen Mengen gesundheitlich nicht unbedenklich. Es hat daher nicht an Bemühungen gefehlt, andere, weniger gefährliche Klopfbremsen zu finden. Man hatte auch Erfolg, doch waren sie entweder bei weitem nicht so wirksam wie das Bleitetraäthyl, oder sie gaben im Zylinder nichtflüchtige Metalloxyde. Dies gilt sowohl für das Eisen- als auch das Nickeltetraäthyl.

Will man das nicht unbedenkliche Bleitetraäthyl vermeiden und dennoch eine Erhöhung der Oktanzahl erreichen, so wäre es am nächstliegenden, dem Benzin solche klopfesten Flüssigkeiten wie Isooktan, Benzol oder Toluol zuzusetzen, um dadurch die Oktanzahl des Gemisches zu erhöhen. Dies ist durchaus denkbar und führt auch sicher zum Ziele, doch handelt es sich bei den genannten Stoffen um relativ teure Substanzen, die zudem 30 bis 50 Prozent des Kraftstoffes ausmachen müßten, also in sehr großen Mengen benötigt würden. Das so verbesserte Benzin wäre also unter Umständen sehr teuer. Am ehesten kommt noch Benzol als klopfester Zusatz in Frage und ist auch in manchen Kraftstoffen enthalten. Doch steht es bei weitem nicht in den Mengen zu Verfügung, die benötigt würden, wollte man alle Destillatkraftstoffe in dieser Weise auf die notwendigen Oktanzahlen bringen.

Wesentlich erfolgreicher verliefen die Bemühungen, die Komponenten im Benzin in klopffestere Verbindungen umzuwandeln und damit den Kraftstoff in seiner Qualität zu verbessern. Heute stehen dafür verschiedene Verfahren zur Verfügung.

Wird Erdöl der Destillation unterworfen, so ist im allgemeinen die Ausbeute an Benzin nicht sehr groß. Im Mittel erhält man nicht mehr als 15 bis 20 Prozent Destillatbenzin, das überdies noch eine so niedrige Oktanzahl aufweist, daß es kaum ohne weiteres als Kraftstoff verwendet werden kann. Bei einer Reihe naphthenreicher Öle ist der Benzinanteil noch wesentlich ungünstiger. Keineswegs würde deshalb das Destillatbenzin, sowohl was Menge als auch Qualität anbetrifft, den heutigen Anforderungen genügen. Dafür fallen bei der Destillation sehr viel mehr Schweröle an. Es muß also versucht werden, dieses Verhältnis zugunsten des Benzinanteils zu verändern.

Bereits 1825 fand der englische Naturforscher Faraday geringe Mengen Benzol im Kondensat eines durch Hitzebehandlung von Frischölen gewonnenen Gases. Wenn diese Entdeckung auch keineswegs eine Sensation darstellte, so besagte sie doch, daß es eben durch diese Hitze-





behandlung von Ölen zu einer chemischen Umsetzung gekommen war, da sich im Endprodukt völlig neue Stoffe fanden.

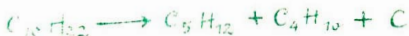
In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts erhielt man eine Bestätigung dieser Beobachtungen. Berthelot wies bei der thermischen Zersetzung von Kettenkohlenwasserstoffen ebenfalls aromatische Verbindungen, zum Beispiel auch Benzol, nach. Um die gleiche Zeit erhielt Young aus Schwerölen, die er hohen Drücken und Temperaturen aussetzte, Leichtöle.

Es war also bei Anwendung von Hitze und Druck möglich, die großen Moleküle der Schweröle in kleinere *aufzuspalten*, sie gewissermaßen zu zerbrechen und somit leichtere zu erhalten. Man bezeichnet diese Druck- und Hitzespaltung als *Kracken*. Dieser Name leitet sich aus dem Englischen her, wo es soviel wie zerbrechen bedeutet.

Die Gewinnung von zusätzlichem Leuchtpetroleum aus schweren Ölen hatte um 1865 eine große Bedeutung; denn zu jener Zeit dominierte die Petroleumlampe, und der Bedarf an diesem Brennstoff war dementsprechend groß. Deshalb griff man freudig die Ergebnisse von Young auf und baute primitive Krackanlagen. Allerdings entstand bei der Krackung nicht nur das gewünschte Leuchtöl. Man erhielt gleichfalls leichtflüssige Anteile, also Benzine, für die man allerdings damals noch keine Verwendung hatte und die in der Regel verbrannt wurden.

Als später das Leuchtgas und die Elektrizität aufkamen und sich immer stärker durchsetzten, verschwanden die Petroleumlampen immer mehr. Damit wurde auch der Bedarf an Leuchtöl geringer. Man war an einer Spaltung des Schweröls nicht mehr interessiert, und eine Anlage nach der anderen wurde stillgelegt. Als aber das Automobil eine immer größere Bedeutung erlangte und immer mehr Kraftwagen die Fabriken verließen, stieg auch der Benzinbedarf von Jahr zu Jahr. Jetzt entsann man sich der leichtflüssigen Anteile, die früher beim Kracken erhalten worden waren. Wieder wurden Krackanlagen errichtet, doch diesmal dienten sie nicht der Erzeugung von Petroleum, sondern von Benzin. Da man schließlich noch feststellte, daß ein auf diese Weise gewonnener Kraftstoff bessere Eigenschaften als das Destillatbenzin hatte, setzte sich das Kracken endgültig durch. Heute wird der größte Teil des Benzins in Krackanlagen gewonnen. Dadurch konnte die Benzinausbeute beim Rohöl von 15 bis 20 auf 40 bis 60 Prozent gesteigert werden.

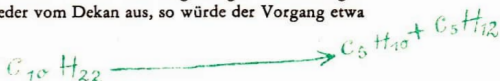
Beim Erhitzen der Kohlenwasserstoffe auf 300 bis 600 °C und Anwendung von Drücken von 5 bis 80 at kommt es zu einem teilweisen Aufspalten der großen Moleküle. Dieser Vorgang findet bevorzugt zwischen zwei Kohlenstoffatomen statt, wobei zwei Kohlenwasserstoffmoleküle mit weniger Kohlenstoffatomen entstehen. So kann beispielsweise ein Molekül Dekan $C_{10}H_{22}$ nach folgender Gleichung zerfallen:



Aus der Gleichung ist zu ersehen, daß aus dem Dekanmolekül nicht zwei Pentanmoleküle mit je fünf Kohlenstoffatomen entstehen können,

da in diesem Falle die Zahl der Wasserstoffatome 2 mal 12, also insgesamt 24 sein müßte. Es stehen jedoch nur 22 Atome zur Verfügung. Deshalb kommt es zur Abspaltung von elementarem Kohlenstoff, der sich an den Wandungen der Krackanlagen ablagert und hier in kurzen Zeitabständen entfernt werden muß. Das bedeutet nicht nur zusätzliche Arbeit, sondern in erster Linie eine Stilllegung der Anlage während dieser Zeit und damit einen Produktionsausfall.

Allerdings ist auch eine Spaltung großer Kohlenwasserstoffketten denkbar und möglich, in deren Verlauf sich ungesättigte Verbindungen bilden. Gehen wir wieder vom Dekan aus, so würde der Vorgang etwa so formulieren sein:



Da sich in diesem Falle das Olefin Penten bildet, wird die vorhandene Zahl von 22 Wasserstoffatomen nicht überschritten, und die Abscheidung von freiem Kohlenstoff tritt nicht ein. In der Praxis der Erdölkrackung läuft aber weder die eine noch die andere Variante ausschließlich ab. Vielmehr kommt es zur Bildung von Petrolkoks und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wobei lediglich das Verhältnis in gewissem Umfange zu beeinflussen ist.

Wie wir sehen, ist das Entstehen von Petrolkoks bzw. ungesättigten Verbindungen auf den Mangel an Wasserstoff zurückzuführen. Sorgt man durch Einleiten von Wasserstoff in die Reaktionskammern dafür, daß stets zusätzliche Wasserstoffatome zur Verfügung stehen, so kann die Bildung von Kohlenstoff und Olefinen stark zurückgedrängt werden. Man spricht in diesem Falle von einer *hydrierenden Spaltung*.

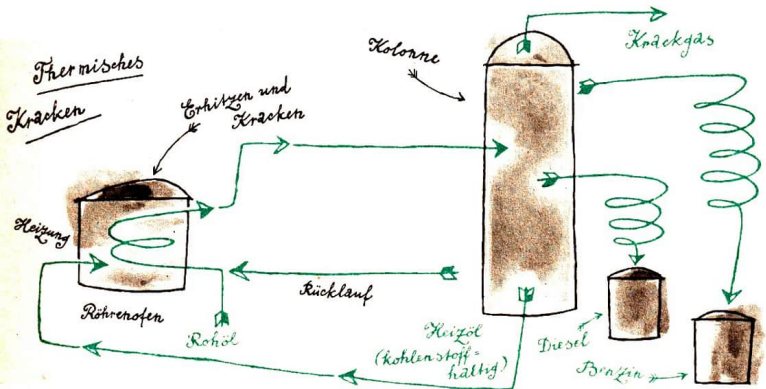
Rufen wir uns noch einmal die Tabelle, die die Relationen zwischen Oktanzahl und Struktur zeigte, ins Gedächtnis zurück. Danach besitzen ungesättigte Kohlenwasserstoffe durchweg eine höhere Oktanzahl als die entsprechenden Alkane. Man sollte also annehmen, daß die Bildung von möglichst viel Olefinen sehr erwünscht ist, da ein solches Benzin eine größere Klopffestigkeit aufweisen wird. Doch neigen Olefine zum Verharzen, und dies schätzt man bei Treibstoffen keineswegs, denn Vergaserdüsen besitzen sehr feine Öffnungen und sind leicht zu verstopfen. Deshalb muß man entweder die Olefine aus dem Benzin entfernen oder sie durch eine Nachbehandlung in andere Verbindungen überführen.

So unerwünscht ungesättigte Verbindungen in Treibstoffen sind, so gern sieht sie andererseits der Chemiker, denn aus ihnen läßt sich eine große Zahl wichtiger Produkte herstellen. Olefine zeichnen sich bekanntlich durch ein großes Reaktionsvermögen aus. In manchen Fällen wird daher das Cracken unter Bedingungen durchgeführt, bei denen besonders viel Olefine wie Propylen und Äthylen entstehen.

Dieses bisher besprochene thermische Cracken, bei dem die Spaltung der Kohlenwasserstoffe lediglich unter Einwirkung von Druck und Hitze vonstatten geht, wurde auch zuerst in technischem Maße durchgeführt. Bei dem im Jahre 1913 eingeführten *Burtowverfahren* unter-

warf man die Gasölfraction bei 370 bis 400 °C und einem Druck von etwa 7 at in Reaktionskammern einer langsamen Destillation. Dabei schieden sich erhebliche Mengen Kohlenstoff ab, die zwischen den einzelnen Ansätzen – das Verfahren arbeitete diskontinuierlich – abgekratzt werden mußten, um ein Durchbrennen der Wandungen zu vermeiden. Wenig später bereits entwickelte man rationeller arbeitende Verfahren, die eine erheblich höhere Leistung aufwiesen. Dabei wurde die Temperatur auf 500 bis 600 °C und der Druck auf 20 bis 70 at heraufgesetzt.

Das Verfahren geht im Prinzip etwa folgendermaßen vor sich: In den Röhrenvorheizer wird Öl gepumpt. Bei einer Temperatur von 500 °C und 70 at Druck tritt eine teilweise Spaltung der Moleküle ein. Die Trennung erfolgt in der nachfolgenden Kolonne. Während der Benzindampf am Kopf der Kolonne austritt und in Kühlern kondensiert wird,

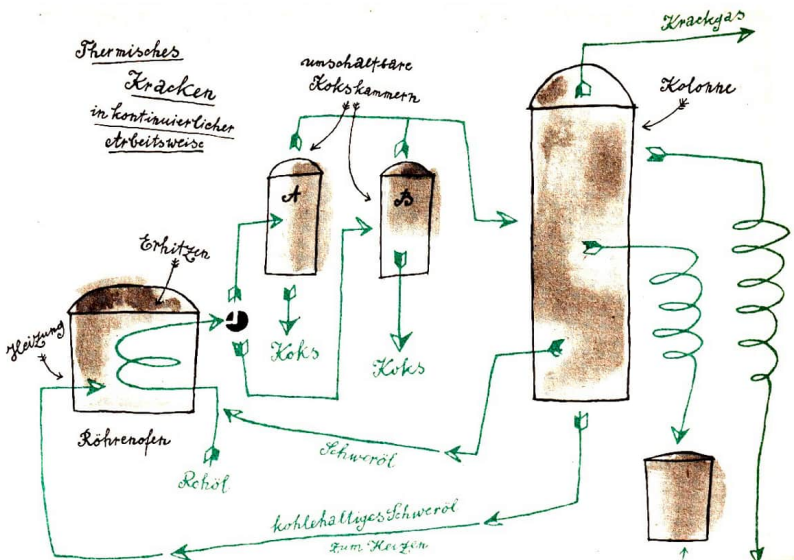


wobei ein geringer Teil als Rücklauf Verwendung findet, sammelt sich am Boden der Kolonne ein kohlenstoffreiches Schweröl, das beispielsweise als Heizöl verkauft werden kann. Ein Zwischenprodukt wird vielfach noch einmal dem Krackkreislauf zugeleitet.

Aber auch bei diesem Verfahren kommt es im Röhrenofen zu einer Koksbildung. Man muß also nach einer gewissen Zeit die Anlage abstellen und die Kohle aus den Rohren entfernen, eine nicht sehr erfreuliche Arbeit.

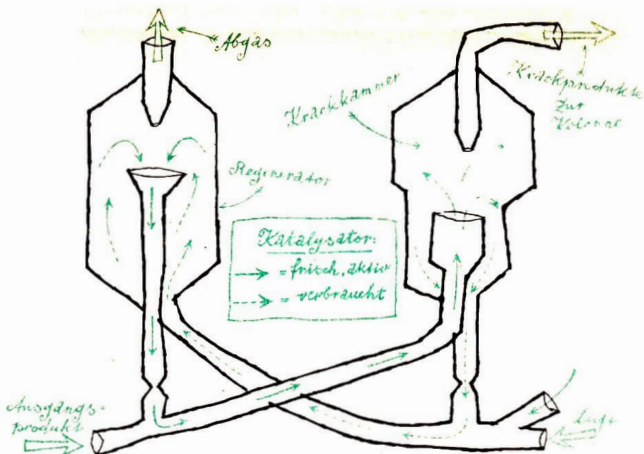
Aus diesem Grunde trennt man heute zwischen Ofen und Reaktionskammer. Nach dem Aufheizen wird das Gemisch in eine der beiden umschaltbaren Koksammern geleitet. Hier findet innerhalb einer gewissen Verweilzeit das eigentliche Kracken statt. Während eine Kammer in Betrieb ist, wird die andere von den Rückständen gereinigt. So kann die Anlage kontinuierlich arbeiten. Die Trennung des Krackproduktes

Thermisches
Kracken
in kontinuierlicher
Arbeitsweise



in die einzelnen Fraktionen erfolgt auch jetzt in einer nachgeschalteten Kolonne. In solchen Anlagen lassen sich auch schwere Rückstandsöle in Leichtöle und Benzin aufspalten. Dies ist ein wirtschaftlicher Vorteil. Heute wird jedoch in überwiegendem Maße das katalytische Kracken durchgeführt, das von Houdry im Jahre 1934 entwickelt wurde. Als Katalysator verwendet man meist Aluminium-Magnesium-Siliziumverbindungen, wozu oft noch ein geringer Prozentsatz von Schwermetalloxyden kommt. Beim katalytischen Kracken arbeitet man meist auch bei etwa 500 °C, aber nur mit einem Druck von 2 at. Auch die Verweilzeit kann man kürzer wählen. Es entstehen weniger gasförmige Produkte und Olefine, da sie im Verlauf des katalytischen Crackens unter dem Einfluß der Katalysatoren isomerisiert oder polymerisiert werden. Dadurch kommt es gleichzeitig zu einer Erhöhung der Oktanzahl bei der Benzinfraktion. Der Katalysator kann einmal beim Festbettkracken starr angeordnet sein. Da er sich bereits nach kurzer Zeit mit einer Koksschicht bedeckt, die seine Wirksamkeit stark herabsetzt, muß er in gewissen Zeitabständen durch Abbrand gereinigt werden. Auf diese Weise läßt sich seine Wirksamkeit etwa ein Jahr erhalten, doch muß er dann gegen einen neuen ausgewechselt werden. Moderner ist zum anderen jedoch, den Katalysator in feinverteilter Form kontinuierlich den Reaktionskammern zuzuführen und abzuführen, um ihn dann zu regenerieren. Man spricht in diesem Falle von einem Wirbelschicht- oder Fließbettverfahren. Wie aus der Abbildung zu ersehen ist,





wird der aktive Katalysator mit dem vom Ofen kommenden erhitzten Ausgangsprodukt in das Reaktionsgefäß gebracht, wo das eigentliche Cracken stattfindet. Der verbrauchte Katalysator fällt nach unten, wird durch einen Luftstrom in den Regenerator geblasen und dort aufgeheizt. Dabei wird er durch Abbrennen der Koksschicht aktiviert. Der herabfallende regenerierte Katalysator gelangt jetzt mit dem Ausgangsprodukt wieder in die Reaktionskammern, womit der Kreislauf geschlossen ist.

Durch Anwendung des katalytischen Crackens kann die Oktanzahl des erhaltenen Benzins gegenüber der thermischen Spaltung um etwa 10 Einheiten erhöht werden. So erhält man ohne Zusatz oder Nachbehandlung sofort einen hochwertigen Kraftstoff.

Während die Crackbenzine eine meist zufriedenstellende Oktanzahl aufweisen, lassen sich die entsprechenden Destillatfraktionen wegen ihrer sehr niedrigen Oktanzahl kaum direkt als Kraftstoffe verwenden. Mit dem *Reforming-Verfahren* hat man jedoch eine Möglichkeit gefunden, auch hier die Klopfestigkeit erheblich zu steigern.

Das Reformieren von Kohlenwasserstoffen ist verfahrensmäßig eng mit dem Cracken verbunden. Bei diesem Verfahren wird der hoch-erhitzte und dampfförmige Kraftstoff in Reaktionskammern der Einwirkung von Druck und Katalysatoren ausgesetzt. Allerdings kommt es dabei nicht auf eine Spaltung der schon recht kleinen Kohlenwasserstoffmoleküle an. Man erreicht vielmehr, daß die gestreckten Moleküle in verzweigte umgewandelt, das heißt isomerisiert werden, oder daß es zur Bildung von aromatischen Verbindungen kommt. In jedem Falle ist damit eine Erhöhung der Oktanzahl verbunden. Natürlich treten in geringem Umfang auch Spaltprozesse auf. Die dabei entstehenden Gase werden in einer nachfolgenden Kolonne von dem *Reformat*, dem flüssigen Benzin, getrennt.

Auch beim Reformieren unterscheidet man zwischen einer rein thermischen Variante, wobei mit Drücken von 50 at und einer Temperatur um 500 °C gearbeitet wird, und dem katalytischen Reformieren. Als Katalysator finden Molybdänverbindungen Verwendung oder Platin. Für jedes der beiden Verfahren gibt es verschiedene Varianten, die allerdings oft nur in geringfügigen Details voneinander differieren. Stets kommt es aber zu einer wesentlichen Verbesserung des Kraftstoffes. Meist ist es möglich, die Oktanzahl dabei zu verdoppeln, das heißt, bei einem Einsatz von Benzin mit einer Oktanzahl von 40 bis 45 erhält man einen Kraftstoff von 85 bis 88 Oktan, der den meisten Ansprüchen vollauf genügen wird. Seit Januar 1960 arbeitet im Leunawerk eine Reforminganlage. Bei diesem Leuna-Reforming-Prinzip wird die Oktanzahl auf über 75 erhöht.

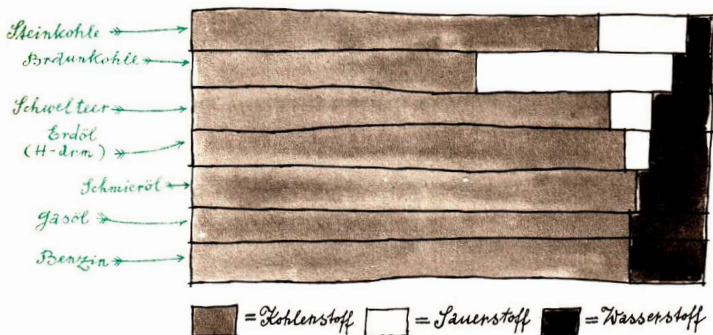
Wenn wir die Ergebnisse zusammenfassen, gelangen wir zu der Feststellung, daß das Benzin, als ein Gemenge der verschiedensten Kohlenwasserstoffe, im allgemeinen nicht allein durch Destillation des Rohöls gewonnen werden kann. Durchweg muß sich eine, dem späteren Einsatz des Benzins angepaßte Weiterbearbeitung anschließen, die hohes fachliches Können und komplizierte Anlagen benötigt. Nur so ist es möglich, einen Kraftstoff zu erhalten, der den hochentwickelten Motoren entspricht und ein Maximum an Leistung abgibt.

Treibstoffe aus Kohle

Ohne Zweifel ist die Gewinnung des Benzins aus dem Erdöl der nächstliegende Weg. Es liegt im Erdöl bereits als fertige Gemengekomponente vor und wird durch die Destillation lediglich isoliert. Wenn man darüber hinaus bemüht ist, einen Teil der Kohlenwasserstoffmolekülketten zu ringförmigen Verbindungen zusammenzuschließen oder mit Seitenketten zu versehen, so ändert dies im Grunde nichts an der eben getroffenen Feststellung. Dennoch wären die Ausführungen über die Kraftstoffe unvollständig, wollte man die gerade für Deutschland so bedeutungsvollen Verfahren der *katalytischen Kohlehydrierung* oder *Kohleverflüssigung* unerwähnt lassen. Die Arbeiten von Bergius und Pier sowie von Fischer und Tropsch sind mit diesen Entwicklungen untrennbar verbunden.

Betrachtet man die chemische Zusammensetzung verschiedener Produkte wie Kohle, Öle und Benzin, so wird man in erster Linie feststellen, daß die Öle und das Benzin erheblich mehr Wasserstoff gebunden enthalten als das Ausgangsprodukt Kohle. Dafür finden wir hier gebundenen Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, die wir als „Verunreinigungen“ auffassen können. Besonders bei der Braunkohle machen sie einen sehr erheblichen Prozentsatz aus. Wenn man die Rohstoffe in die Endprodukte Benzin, Dieselöl usw. umwandeln will, müssen diese „Verunreinigungen“ entfernt werden. Dies erreicht man durch die Druckhydrierung. Dabei werden sie in ihre flüchtigen Wasserstoff-





verbindungen überführt, also reduziert, und damit beseitigt. Allerdings wird dazu eine beträchtliche Menge Wasserstoff benötigt. Lagert man anschließend an den noch verbliebenen Kohlenstoff weiteren Wasserstoff an, so bilden sich Kohlenwasserstoffverbindungen, eben die gewünschten Erdölfractionen.

Auf dem Papier läßt sich dieser Vorgang sehr leicht darstellen. Die praktischen Arbeiten waren jedoch wesentlich schwieriger. Ehe man aus Kohle die ersten Benzintropfen erhielt, waren viele Hindernisse zu bewältigen, war eine Unmenge an Arbeit, Ausdauer und Zuversicht aufzubringen.

Den Chemiker Friedrich Bergius hatte während seines Studiums besonders die Anwendung hoher Drücke im chemischen Laboratorium interessiert. Als er die Hochschule 1910 verließ, stand für ihn fest, daß er sich auch weiter diesen Arbeiten widmen würde. In einem kleinen Privatlaboratorium und mit einigen Mitarbeitern wandte er sich zunächst der Erforschung der Kohle zu.

Wie ist die Kohle entstanden? Ohne Zweifel ist sie pflanzlichen Ursprungs, hat sich aus dem Holz von Bäumen, aus Zellulose, gebildet. Im Verlaufe sehr langer Zeiträume haben sich unter Ausschluss der Luft die Inkohlungsprozesse abgespielt, die schließlich die Kohle entstehen ließen. Bergius glaubte, durch Anwendung hoher Drücke und Temperaturen auch im Laboratorium aus Zellulose Kohle herstellen zu können, und zwar in einer sehr viel kürzeren Zeit, als sie die Natur benötigt hatte. Die Versuche brachten tatsächlich den gewünschten Erfolg. Doch die Überlegungen von Bergius gingen weiter. Ließ man auf die künstliche Kohle weiter großen Druck und hohe Temperaturen einwirken, so mußten die Moleküle gespalten werden. Spielte sich alles in einer Wasserstoffatmosphäre ab, so wäre denkbar, daß dabei an den aktiven Bruchstellen Wasserstoffatome angelagert würden. Es würde zur Bildung von Kohlenwasserstoffen mit sehr viel kleinerem Molekulargewicht kommen. Gleichzeitig sollten die in der Kohle ent-



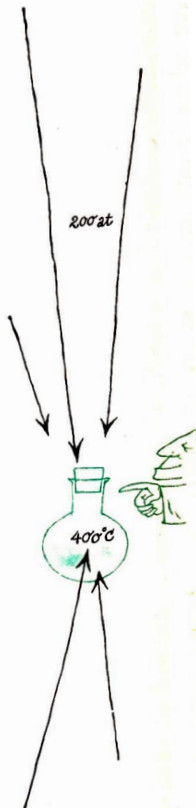
haltenen „Verunreinigungen“ Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff reduziert werden und in Form ihrer flüchtigen Wasserstoffverbindungen entweichen.

Steinkohle	Molekulargewicht	um 5000
Braunkohle	Molekulargewicht	um 5000
Schwelteer	Molekulargewicht	um 250
Erdöl	Molekulargewicht	um 400
Schmieröl	Molekulargewicht	um 400
Dieselöl	Molekulargewicht	um 200
Benzin	Molekulargewicht	um 100

Im Sommer 1913 wurden diese Versuche durchgeführt. Das Ergebnis war sehr ermutigend. Die feste Kohle war zu 80 Prozent in gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt worden. Auch als die natürliche Kohle den gleichen Bedingungen ausgesetzt wurde, erhielt man ein entsprechendes Ergebnis. Die Vermutungen von Bergius hatten sich glänzend bestätigt. Noch im gleichen Jahr wurde unter der Nummer 301231 die Druckhydrierung der Kohle als Patent registriert.

Das bedeutete allerdings keinesfalls eine Sensation. Man nahm die Ergebnisse von Bergius in Fachkreisen zur Kenntnis, sah in ihnen jedoch keine technische Anwendung. Einmal waren die aus Erdöl zu erhaltenden Kohlenwasserstoffe in reichlicher Menge vorhanden und erheblich billiger, und zweitens glaubte man keine Möglichkeit zu besitzen, die erforderlichen hohen Drücke von über 200 at bei gleichzeitiger Anwendung von etwa 400 °C in technischem Maßstab verwirklichen zu können. Ratschläge, von weiteren Versuchen Abstand zu nehmen, vielfach sogar Spott, waren das einzige Echo. Erst als der Weltkrieg eine für Deutschland fühlbare Verknappung von Erdölprodukten mit sich brachte, erinnerte man sich an höchster Stelle der Arbeiten von Bergius, um so mehr, als neue Versuche mit der einfacher durchführbaren Hydrierung schwerflüchtiger Erdölrückstände sehr erfolgreich verlaufen waren. In Mannheim-Rheinau wurde eine Versuchsanlage errichtet, doch mit Beendigung des Krieges schwand wieder das Interesse und damit auch die Unterstützung.

Jahre vergingen, in denen Bergius, unermüdlich und von der Bedeutung seiner Ideen überzeugt, weiter an der Vervollkommnung der Druckhydrierung der Kohle arbeitete. An Hand von vielen hundert Versuchen konnte er zeigen, daß auch eine minderwertige Kohle, also auch Braunkohle, vorteilhaft zur Druckhydrierung herangezogen werden kann. Es gelang ihm, in seiner Versuchsanlage die technische Durchführung des Verfahrens weiter vorzubereiten. Als er schließlich seine Ergebnisse in einem zusammenfassenden Bericht niederlegte, fand er jetzt nicht nur Interesse in Deutschland, sondern auch in anderen Ländern, die zwar arm an Erdöl waren, jedoch ausreichende Kohlevorräte besaßen. Einzelne Kapitalgruppen begannen, sich um seine Patente zu bemühen. Schließlich war es die damalige IG-Farben, die das Rennen





gewann und von Bergius alle Rechte und Erfahrungen, die Hochdruckhydrierung der Kohle betreffend, erwarb. Man begann nun mit der Überführung der in kleinem Maßstab durchgeführten Versuche in die Produktion.

Diese Arbeiten wurden unter der Leitung von Pier in der Badischen Anilin- und Sodafabrik durchgeführt. Viel gab es noch zu tun, auch wenn man bereits bei der technischen Durchführung der Ammoniak-synthese wertvolle Erfahrungen auf dem Gebiet der industriellen Hochdrucksynthese gesammelt hatte. Es mußten neue, besonders widerstandsfähige Stahlsorten entwickelt werden. Sehr viel Kopfzerbrechen bereitete die Suche nach dem für die Hydrierung unumgänglichen Katalysator. Es galt als Gesetz, daß alle Katalysatoren durch die Einwirkung von Schwefel vergiftet würden, also ihre Wirksamkeit nach kurzer Zeit verlieren. Und gerade Schwefel war in der Kohle in teilweise beträchtlichen Mengen vorhanden. Nach vielen Versuchen fand man schließlich in Wolfram- und Molybdänverbindungen geeignete schwefelfeste Katalysatoren. Man erkannte auch, daß es sinnvoll war, nicht alle Umsetzungen in einer Anlage durchzuführen, sondern in eine *Sumpffphase* und eine *Gasphase* zu trennen und somit in zwei Stufen zu arbeiten.

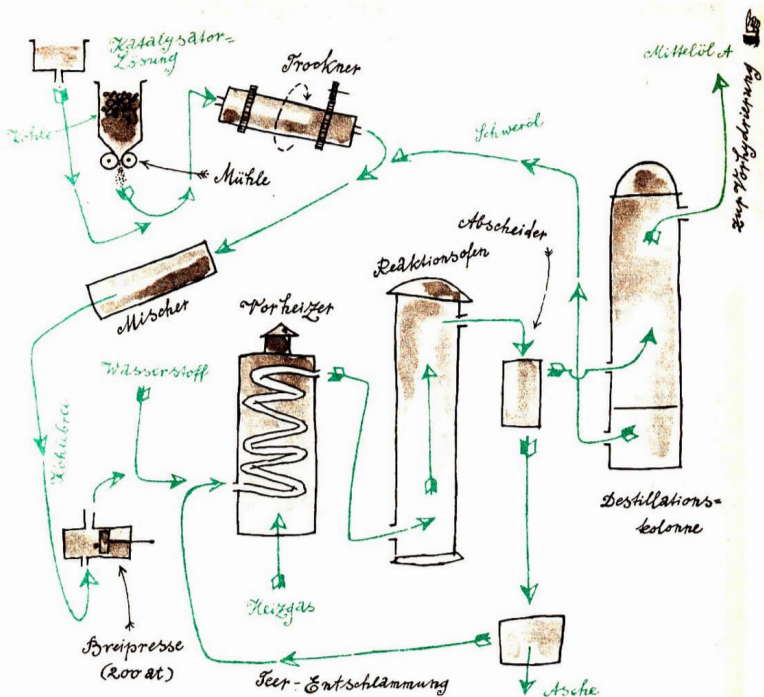
Im Leunawerk bei Merseburg, das wenige Jahre zuvor erbaut worden war, wurde 1927 die erste Großanlage zur Druckhydrierung von Braunkohle errichtet. Später produzierte man hier im Jahr 600 000 Tonnen Benzin. Fast vollständig konnte die Braunkohle in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. Unter Einbeziehung der Kohle, die zur Erzeugung der Energie und der großen Wasserstoffmengen erforderlich war, wurden aus 3,5 bis 4 Tonnen Trockenbraunkohle 1 Tonne Benzin gewonnen.

Nachdem 1933 ein verstärktes Autarkiebestreben Leitsatz von Politik und Wirtschaft wurde, und somit Benzin ein unumgängliches Requisit der Kriegsvorbereitungen war, baute man die bereits bestehenden Hydrieranlagen aus und errichtete neue. So wurden 1943 bereits 3 409 000 Tonnen Kraftstoffe nach der Hochdrucksynthese gewonnen. Dazu kamen noch weitere 425 000 Tonnen nach der Fischer-Tropsch-Synthese.

Die *technische Durchführung* der katalytischen Hochdruckhydrierung erfuhr im Laufe der Zeit manche Abwandlung. In einzelnen Fällen wurde der Druck bis auf 700 at gesteigert und auch die Reaktionstemperatur innerhalb gewisser Grenzen geändert. Dennoch blieb das Prinzip des Verfahrens erhalten.

Die Kohle wird aus Bunkern kontinuierlich entnommen, mit einer Katalysatormasse gemischt, gemahlen und in einem Trockner vom größten Teil des Wassers befreit. In einem Mischer rührt man dann das Pulver mit Schweröl zu einem steifen Brei an und transportiert die Masse mittels Pumpen und Rohrleitungen weiter. Sie wird zusammen mit Wasserstoff in den Hochdruckteil der *Sumpffphase* gepreßt.

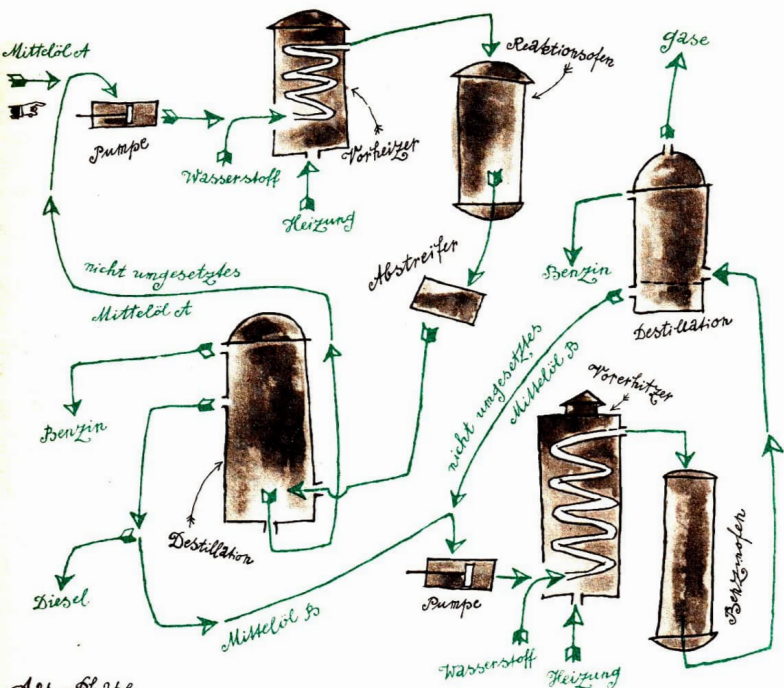
Der Kohlebrei passiert nun einen Vorwärmer und gelangt dann in den Reaktionsofen. Hier findet der Großteil der Umsetzungen statt. In dem sich anschließenden Abscheider wird der überwiegende Teil des nicht um-



gesetzten bzw. aus Kohle entstandenen Schweröls mit den in ihm enthaltenen festen Kontaktstoffen vom Mittelöl getrennt. Nach der Reinigung von Aschebestandteilen wird das Öl mit den wertvollen Kontaktstoffen erneut dem Reaktionsofen zugeleitet. In einer Destillationsanlage erhält man einerseits das Mittelöl A einschließlich des entstandenen Benzins und zum anderen Schwerölrreste, die ebenfalls in den Kreislauf zurückgeführt werden, indem sie zum Anreiben des Kohlepulvers dienen.

Das Mittelöl A gelangt dann in die Gasphase, wo es zunächst einer Vorhydrierung unterzogen wird. Dabei verdichtet man es erneut auf 200 und teilweise auch auf 700 at, mischt es mit Wasserstoff und bringt es in einem Vorerhitzer auf die Reaktionstemperatur. In dem Benzino-fen wird es schließlich katalytisch gespalten und umgesetzt. Als Katalysator dienen Nickel- und Wolframsulfid, die fest im Reaktionsofen angeordnet sind. Hier findet auch die Reduktion von Sauerstoff,

Lumpf-Phase



Gas-Phase

Schwefel und Stickstoff zu Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak statt. Deshalb bezeichnet man diesen Prozeß als eine *raffinierende Vorhydrierung*.

In der Destillationsanlage werden die Ausgangsprodukte getrennt. Man erhält das nicht umgesetzte Mittelöl A, das erneut dem Kreislauf zugeführt wird, und das Mittelöl B, das entweder als Dieselöl Verwendung finden kann oder noch den anschließenden *Benzinierungsprozeß* mitmacht. Dabei wird es wiederum hohen Drücken und Temperaturen ausgesetzt und im Reaktionsofen katalytisch gespalten und hydriert.

Anschließend wird erneut destilliert. Während man am Kopf der Kolonne ein qualitativ gutes Benzin erhält, führt man das nicht umgesetzte Mittelöl zur Ölpumpe zurück, wo es wieder in die Reaktionskammern gepreßt wird. Gasförmige Kohlenwasserstoffe, die ebenfalls mit anfallen, dienen als Heizgas oder als Ausgangsstoff bei organischen Synthesen.

Wie wir gesehen haben, ist man bemüht, das nicht umgesetzte Ausgangsgemisch immer wieder möglichst verlustlos zur Reaktion zu bringen. So kommt es schließlich zu einer praktisch 100prozentigen Umsetzung der Ausgangsstoffe.

Etwa um die gleiche Zeit, als Bergius seine Versuche zur Hochdruckhydrierung der Kohle durchführte, arbeitete im damaligen Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohleforschung in Mülheim a. d. Ruhr der Direktor Professor F. Fischer zusammen mit H. Tropsch auch an dem Problem, flüssige Kohlenwasserstoffe aus Kohle zu gewinnen. Allerdings schlugen sie einen ganz anderen Weg ein, indem sie an die Versuche von Sabatier und Senderens anknüpften. Diesen war es 1902 gelungen, aus einem Gasgemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Normaldruck und etwa 250 °C an einem Nickelkatalysator Methan zu gewinnen. Sie stellten sich deshalb die Frage, ob es nicht möglich ist, auf diesem Wege auch höhere Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Bei Anwendung von Kobalt- und Eisenkontakten gelang es dann auch 1925 erstmals, flüssige Kohlenwasserstoffe aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff synthetisch zu gewinnen. Doch noch Jahre vergingen, die mit weiteren mühevollen Arbeiten angefüllt waren, bis 1932 das Verfahren von der Industrie übernommen werden konnte. Bereits vier Jahre später wurde in einem Betrieb die Produktion flüssiger Kraftstoffe nach diesem Prinzip aufgenommen.

Der Kraftstoffsynthese nach Fischer-Tropsch liegt folgende summarische Reaktionsgleichung zugrunde:



Die Ausgangsstoffe Kohlenmonoxyd und Wasserstoff werden beide aus Kohle gewonnen. Dazu leitet man Luft und Wasserdampf über glühende Kohle:



In geringem Maße bildet sich auch Kohlendioxyd, so daß schließlich ein Gasgemisch vorliegt, das im wesentlichen aus Kohlenmonoxyd, Wasserstoff und Kohlendioxyd besteht. Letzteres macht nur einen kleinen Prozentsatz aus und wird durch Auswaschen entfernt. Das verbleibende Gasgemisch wird einer außerordentlich gründlichen Reinigung unterzogen, in deren Verlauf Schwefelverbindungen restlos entfernt werden. Sie würden sonst den Katalysator nach kurzer Zeit unwirksam werden lassen. Jetzt erst gelangt das Gemisch in die Kontraktofenanlage. Bei einem Druck, der je nach den gewünschten Endprodukten zwischen 1 und 20 at beträgt, und einer Temperatur von etwa 250 °C wird es zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Da die Reaktion exotherm abläuft, ist eine zusätzliche Heizung nicht erforderlich. Im Gegenteil, in Röhren laufendes Wasser kühlt die Reaktionskammern und sorgt dafür, daß die optimale Temperatur von 250 °C nicht überschritten wird.



hydriert, wurde im Mai 1959 die letzte Kohlekammer stillgelegt, das heißt, an die Stelle der bisher verwendeten Braunkohle trat das Erdöl. Verschiedene Gründe waren dafür maßgeblich. Wie wir schon hörten, wird bei der Hydrierung von Braunkohle erheblich mehr Wasserstoff benötigt als bei der Verwendung von Erdöl. Während zur Erzeugung von 1 Tonne Benzin aus Braunkohle 2500 m³ Wasserstoff eingesetzt werden müssen, genügen bei Erdöl bereits 500 m³ Wasserstoff. Zur Gewinnung von Wasserstoff ist Energie und Kohle notwendig. Da bei der Hydrierung von Erdölprodukten weiterhin die Kohleaufbereitung und Kohlebreiherstellung und außerdem die gleiche Kapazität der Sumpfpphase einen größeren Durchsatz ermöglichen, ergibt sich bei der Umstellung auf Erdöl eine erhebliche Einsparung an Kosten, Kapazität und Arbeitskräften.

Diese Umstellung der Druckhydrierung im Leunawerk war deshalb ein wichtiges Glied bei der sozialistischen Rekonstruktion des Betriebes und wurde durch die immer größer werdenden Importe an sowjetischem Erdöl ermöglicht. Wenn man noch berücksichtigt, daß auch die im Geiseltal befindlichen Braunkohlenvorkommen in absehbarer Zeit erschöpft sein werden und ein Transport aus weit entfernten Gruben das Verfahren unwirtschaftlich macht, gewinnen die durchgeführten Maßnahmen noch mehr an Bedeutung. In unserer Wirtschaft, in der Autarkiebestrebungen nicht mehr zu finden sind, sondern eine enge und planvolle Zusammenarbeit gleichgesinnter Partner ein Höchstmaß an Produktivität und Qualität ermöglicht, ist damit die Epoche der unrentablen Kohleverflüssigung zu Ende gegangen.

Der Ring des Benzols

Es war an einem Novembertag des Jahres 1864. Tief hingen graue Wolken über der belgischen Universitätsstadt Gent, und seit mehr als zwei Stunden ging ein naßkalter, unangenehmer Schneeregen nieder. Trotz der frühen Nachmittagsstunden war die sonst so belebte Stadt wie ausgestorben, und nur wenige Passanten strebten eilig ihrem Ziele zu.

In dem Arbeitszimmer seiner Junggesellenwohnung saß Professor August Kekulé, der an der Genter Universität seit sechs Jahren Vorlesungen über Chemie hielt. Das Feuer im Kamin verbreitete angenehme Wärme und ließ das so unfreundliche Wetter draußen vergessen. Eine Lampe erhellte den Schreibtisch, der mit Manuskriptseiten bedeckt war. An diesem Tag arbeitete Kekulé nicht wie so oft im Laboratorium, sondern schrieb am Manuskript eines Lehrbuches der organischen Chemie.

Doch er konnte sich nicht recht konzentrieren. Immer wieder glitten seine Gedanken von der vor ihm liegenden Aufgabe ab, während sich Bilder aus der Vergangenheit, Episoden und Erinnerungen, in sein Bewußtsein drängten. War er abgespannt, überreizt von der voran-



gegangenen rastlosen Arbeit? Vielleicht wäre eine kleine Pause gut. So wendete er sich vom Schreibtisch ab und setzte sich in den bequemen Sessel vor dem Kamin. Er schaute in die Flammen, beobachtete, wie sie gierig und unruhig an den Holzscheiten emporzuckten, wieder zusammenfielen, um sich dann erneut Nahrung zu suchen. Und ihm war, als ob sich sein bisheriges Leben in diesem Schein widerspiegelte. Willig gab er sich den herandrängenden Erinnerungen hin.

Sechzehn, nein, schon siebzehn Jahre war es her, seit er als junger Mann nach Gießen fuhr, um dort auf Wunsch seiner Eltern Architektur zu studieren. War es Neugier, die ihn schon nach kurzer Zeit in eine Vorlesung des berühmten Chemieprofessors Liebig lockte? Er hätte nicht sagen können, was ihn dort mehr begeisterte: die eigenwillige, faszinierende Persönlichkeit dieses Lehrers oder der von ihm vorgetragene Stoff, die Chemie mit ihren Verbindungen und Umwandlungen, geheimnisvoll und folgerichtig zugleich. Von jetzt ab besuchte er immer öfter diese Vorlesungen. Bald stand es für ihn fest: Er würde Chemie studieren.

Er benötigte viele Monate, um seine Mutter, die ihren Sohn lieber in der sicheren Stellung eines Architekten gesehen hätte, von der Richtigkeit seines Entschlusses zu überzeugen. Erst 1849, nach zwei Jahren, kehrte er nach Gießen zurück, um sich nunmehr ausschließlich der geliebten Chemie zu widmen.

Bald merkte er, daß hier niemandem etwas geschenkt wird. Es überraschte ihn auch nicht. „Wenn Sie Chemiker werden wollen, so müssen Sie sich Ihre Gesundheit ruinieren; wer sich nicht durch Studieren die Gesundheit ruiniert, bringt es heutzutage in der Chemie zu nichts“, sagte einmal Liebig zu ihm, der bald erkannt hatte, was in seinem Schüler steckte. Kekulé nahm diesen Hinweis wörtlich, vielleicht zu wörtlich. Oft wurden die Nächte durchgearbeitet, und die Tage, an denen er sich mit 2 oder 3 Stunden Schlaf begnügte, waren nicht zu zählen.

Jahre rastlosen Schaffens verflossen. Er beendigte sein Studium, promovierte und habilitierte sich. Fruchtbare Assistentenjahre in Paris und in der Schweiz folgten. Und dann kam das Jahr 1858, in dem er auf Empfehlung Liebig's an die Universität Gent berufen wurde, um dort Chemie zu lehren.

Er hat es anfangs schwer, sehr schwer gehabt, um sich als Ausländer durchzusetzen. Doch bald war das Mißtrauen und die Abneigung ihm gegenüber verschwunden, und seine Vorlesungen und Übungen wurden gern besucht. Doch nicht nur Lehrer wollte er sein. In gleicher Weise bemühte er sich, die chemische Stoffwelt zu erforschen. Im Jahre 1828 hatte Wöhler mit der Herstellung des Harnstoffs im Laboratorium den Vitalismus in der organischen Chemie erschüttert und den Weg zur Synthese organischer Stoffe gewiesen. Immer zahlreicher waren die Substanzen, die in den Reaktionsgefäßen der Chemiker entstanden. 1831 wurde von Liebig die Elementaranalyse wesentlich verbessert und vereinfacht. Damit wurde die Erforschung der Zusammensetzung organischer Verbindungen entscheidend erleichtert. Seit dieser Zeit waren



immer mehr Verbindungen gefunden und analysiert worden. Dabei machte man die Erfahrung, daß es Stoffe gibt, die zwar die gleiche chemische Zusammensetzung besitzen, jedoch unterschiedliche Eigenschaften zeigen. Mit anderen Worten, es ergab sich, daß „eine gleiche Anzahl der nämlichen Elemente auf ungleiche Weise miteinander verbunden sind“. Die Frage nach der *Struktur*, der Anordnung der Atome im Molekül der organischen Verbindungen, wurde immer dringender. Die Beantwortung lockte gerade ihn, der einstmals hatte Architekt werden wollen.

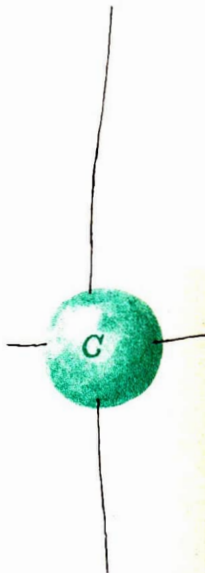
Gewiß, es gab verschiedene Ansichten darüber. Man kannte die Radikaltheorie, debattierte über die sogenannte Typenlehre. Doch immer deutlicher zeigte sich, daß weder die eine noch die andere Deutung imstande war, alles befriedigend zu erklären. Immer mehr Widersprüche zwischen experimentell gesicherten Tatsachen und der Theorie forderten dringend eine Lösung.

Für Kekulé war es bald klar geworden, daß eine Weiterarbeit an der Radikaltheorie unweigerlich in eine Sackgasse führen müsse und deshalb zwecklos war. Viel notwendiger erschien es ihm, auf die Elemente selbst zurückzugehen und eine Antwort darauf zu suchen, nach welchen Gesetzen ihre Atome in den Molekülen verbunden sind.

Sorgfältig hatte er sich mit der weiter zurückliegenden Literatur befaßt und dabei manches gefunden, was seinen Vorstellungen entsprach, während er anderen Aussagen nicht ohne weiteres zustimmen konnte. 1854 war seine erste größere Arbeit fertiggestellt, die sich mit Fragen der Valenz befaßte.

Wie war es mit der „Atomigkeit“ des in allen organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs? Mit wieviel Äquivalenten anderer Elemente konnte er sich verbinden? Mit solchen und ähnlichen Fragen beschäftigte er sich eingehend. Am Knallquecksilber, jener Verbindung, mit der sich schon sein Lehrmeister Liebig so erfolgreich befaßt hatte, zeigte er nach gründlich geführten Untersuchungen, daß der Kohlenstoff vierwertig ist. „Betrachtet man nun die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs, so fällt es auf, daß die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als die geringstmögliche, als Atom erkannt haben, stets vier Atome eines einatomigen oder zwei Atome eines zweiatomigen Elementes bindet; daß allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich 4 ist. Dies führt zu der Ansicht, daß der Kohlenstoff vieratomig ist“, so hatte er damals geschrieben.

In praktisch allen Verbindungen waren allerdings in den Molekülen mehrere Kohlenstoffatome vorhanden. Wie mußte man sich deren Verkettung vorstellen, und welche Konsequenzen ergaben sich daraus für die Wertigkeit? Ein Zufall half ihm schließlich. Deutlich, als wäre es erst am Vortage geschehen, stieg in ihm eines Tages die Erinnerung an ein früheres Ereignis auf: „Während meines Aufenthaltes in London wohnte ich längere Zeit in Clapham Road in der Nähe des Common. Die Abende aber verbrachte ich vielfach bei meinem Freund Hugo Müller in Islington, dem entgegengesetzten Ende der Riesenstadt...



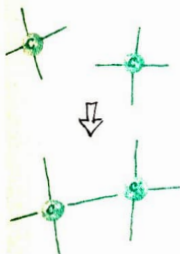
An einem schönen Sommertage fuhr ich wieder einmal mit dem letzten Omnibus durch die zu dieser Zeit öden Straßen der sonst so belebten Weltstadt 'outside' (auf dem Dach des Omnibusses), wie immer. Ich versank in Träumerei. Da gaukelten vor meinen Augen die Atome. Ich hatte sie immer in Bewegung gesehen, jene kleinen Wesen, aber es war mir nie gelungen, die Art ihrer Bewegung zu erlauschen. Heute sah ich, wie vielfach zwei kleinere sich zu Pärchen zusammenfügten;



wie größere zwei kleinere umfaßten, noch größere drei und selbst vier der kleinen festhielten, und wie alles sich in wirbelnden Ringen drehte. Ich sah, wie größere eine Reihe bildeten und nur an den Enden der Kette noch kleinere mitschleppten... Der Ruf des Kondukteurs 'Clapham Road!' erweckte mich aus meinen Träumereien, aber ich verbrachte einen Teil der Nacht, um wenigstens Skizzen jener Traumgebilde zu Papier zu bringen. So entstand die Strukturtheorie!"

Er äußerte die heute selbstverständliche Annahme, „daß die Kohlenstoffatome selbst sich aneinanderlagern, wobei natürlich ein Teil der Affinität des anderen gebunden wird. Der einfachste und deshalb wahrscheinlichste Fall einer solchen Aneinanderlagerung von zwei Kohlenstoffatomen ist nun der, daß eine Verwandtschaftseinheit des einen Atoms mit einer des anderen gebunden wird. Von den 2 mal 4 Verwandtschaftseinheiten der 2 Kohlenstoffatome werden also 2 verbraucht, um die beiden Atome selbst zusammenzuhalten; es bleiben mithin 6 übrig, die durch Atome anderer Elemente gebunden werden können. Treten mehr als 2 Kohlenstoffatome in derselben Weise zusammen, so wird für jedes weiter hinzutretende die Basizität der Kohlenstoffgruppe um 2 Einheiten erhöht.“

Diese Aussagen waren von sehr weittragender Bedeutung. Jetzt erst lösten sich viele Widersprüche, jetzt erst war es möglich, die Kohlenstoffatome im Molekül kettenförmig aneinanderzureihen. Damit konnte man die Vielzahl der bereits bekannten Verbindungen übersehen und Reaktionen in ihrem Ablauf deuten. Die Struktur organischer Moleküle ergab sich aus der Zahl und Valenz der Atome und fand bald ihre Bestätigung in vielen Umsetzungen.



Er war allerdings weit davon entfernt, die so in bestimmter Ordnung miteinander verketteten Elementsymbole als das reale Abbild des Moleküls zu sehen. Für ihn stand die *räumliche Anordnung* der Atome fest. „Es ist an sich einleuchtend, daß man die Stellung der Atome im Raum, selbst wenn man sie erforscht hätte, nicht auf der Ebene des Papiers durch nebeneinandergesetzte Buchstaben darstellen kann; daß man dazu mindestens einer perspektivischen Zeichnung oder eines Modells bedarf.“ Gedanken und Vorstellungen nahmen ihn ein, die erst 1874 unabhängig voneinander durch Van't Hoff und Le Bel zu dem heute gültigen TetraedermodeLL des Kohlenstoffs ausgebaut wurden.

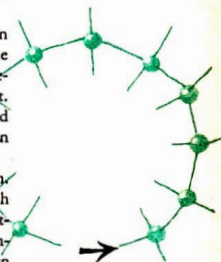
Sehr viel mehr Kopfzerbrechen bereiteten jedoch die *aromatischen Verbindungen*. Als man nämlich die Valenzlehre auf die verschiedenen organischen Stoffe anwandte, zeigte sich, daß eine Reihe von ihnen nicht ohne weiteres in dieses Schema einzuordnen war. Man hatte sie schon früher als die Gruppe der aromatischen Verbindungen bezeichnet, weil einige ihrer Vertreter einen angenehmen aromatischen Geruch aufwiesen. Kekulé hatten diese Aromaten gerade wegen des Nichteinordnens in die Valenzlehre interessiert. Er stellte schließlich fest, daß in ihnen allen eine Gruppe von mindestens 6 Kohlenstoffatomen steckt, die bei sämtlichen Reaktionsprodukten zu finden war. Man beobachtete diese C₆-Gruppierung auch beim Benzol C₆H₆, demnach also beim einfachsten Vertreter der aromatischen Verbindungen. Gelang es, die Struktur des Benzols aufzuklären, so hatte man den Schlüssel für das Verständnis der Aromaten in der Hand.

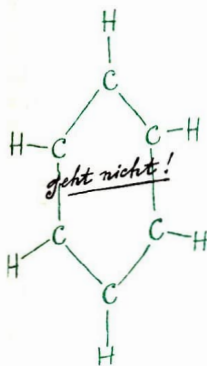
Wenn man an der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und der Einwertigkeit des Wasserstoffs festhielt – und er zweifelte nicht an der Richtigkeit dieser Annahme –, so war es nicht möglich, ein kettenförmiges Molekül aus 6 Kohlenstoff- und 6 Wasserstoffatomen zu formulieren, was den experimentellen Tatsachen entsprochen hätte. Besonders die bisher festgestellten isomeren Substitutionsprodukte ließen sich so nicht erklären. Theorie und Wirklichkeit waren scheinbar hier nicht miteinander in Einklang zu bringen!

Die Gedanken an diese Benzolformel ließen ihn nicht los, verfolgten ihn unaufhörlich. Auch jetzt sah er vor seinem geistigen Auge Atome gaukeln. Er konnte deutlich größere Gebilde von mannigfacher Gestaltung unterscheiden. Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt. Alles war in rastloser Bewegung, schlangenartig sich drehend und windend. Doch was war das! Eine der Schlangen erfaßte den eigenen Schwanz, und höhnisch wirbelte das Gebilde vor seinen Augen.

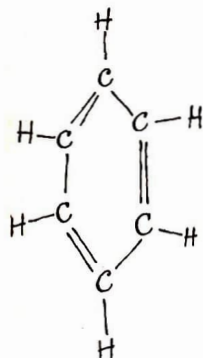
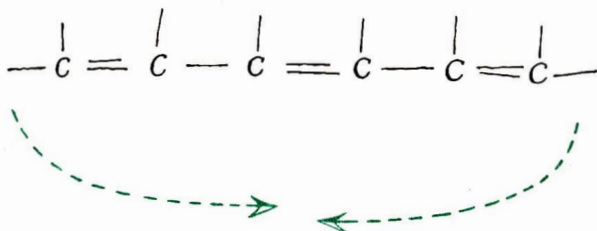
Jäh schreckte Kekulé auf. Was war geschehen? Er blickte um sich. Das Feuer im Kamin war niedergebrannt. Hatte er geträumt? Doch plötzlich erinnerte er sich wieder der Bilder vor seinen Augen. Tatsächlich, das konnte die Lösung sein! Keine Kette, nein, ein Kohlenstoffring, *das* war die Benzolformel. Er erhob sich, setzte sich an den Schreibtisch und verbrachte den Rest des Tages und die Nacht damit, die Konsequenzen aus seinen Gedanken zu ziehen.

Es kostete noch sehr viel Überlegungen, ehe eine Formel für das Benzol aufgestellt werden konnte, die den gefundenen experimentellen Tat-





sachen genügte. Mit der Vereinigung der Kette zu einem Ring aus sechs Kohlenstoffatomen allein war es nicht getan. Daraus resultierte ein Molekül, in dem der Kohlenstoff nur dreiwertig gewesen wäre. Dies stand in Widerspruch zu der von Kekulé erkannten Vierwertigkeit des Kohlenstoffs. So folgerte er, daß sich die noch verbleibenden 6 Wertigkeiten der 6 Kohlenstoffatome zu 3 Doppelbindungen vereinigen, die abwechselnd im Ring angeordnet sind. Kekulé untersuchte die Gruppe der aromatischen Verbindungen. Man hatte schon lange festgestellt, daß sich die Glieder dieser Gruppe in gewissen Eigenschaften deutlich von den anderen Verbindungen unterscheiden. Kekulé wandte die Benzolformel auf diese Gruppe an. In seinen „Untersuchungen über aromatische Verbindungen“ faßte er alle dabei gewonnenen Erkenntnisse zusammen und legte sie der Fachwelt vor. „Wenn sich mehrere Kohlenstoffatome miteinander verbinden, so kann dies zunächst so geschehen, daß sich je 1 Verwandtschaftseinheit des einen Atoms gegen 1 Verwandtschaftseinheit des benachbarten Atoms bindet . . . Man kann nun weiter annehmen, daß sich mehrere Kohlenstoffatome so aneinanderreihen, daß sie sich stets durch 2 Verwandtschaftseinheiten binden;



richtige
Benzolformel

man kann ferner annehmen, die Bindung erfolge *abwechselnd* durch je 1 und durch je 2 Verwandtschaftseinheiten . . . 6 Kohlenstoffatome seien nach diesem Symmetriegesetz aneinandergereiht, so erhält man eine Gruppe, die, wenn man sie als offene Kette *betrachtet*, noch 8 nicht gesättigte Verwandtschaftseinheiten enthält. Wenn man nun weiterhin annimmt, die 2 Kohlenstoffatome, die die Kette schließen, seien durch je 1 Verwandtschaftseinheit gebunden, so hat man eine *geschlossene Kette* (einen symmetrischen Ring), die noch 6 freie Verwandtschaftseinheiten enthält . . . Wenn die 6 Verwandtschaftseinheiten des Kernes durch Wasserstoff gesättigt sind, so hat man das Benzol. In ihm kann der Wasserstoff ganz oder teilweise durch Chlor, Brom oder Jod vertreten werden.“

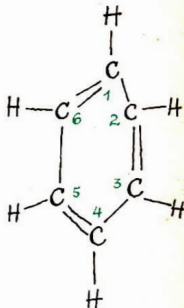
Weiter bewies Kekulé, daß in allen bisher bekannten aromatischen Verbindungen wenigstens 1 solcher Ring enthalten ist, der Benzolring, also einen charakteristischen Bestandteil, den *Grundbaustein der Aromaten*, darstellt.

Nahm man an, daß sich die 6 Kohlenstoffatome im Benzolring zu einem symmetrischen Sechseck formieren, so durfte man folgern, daß die 6 Wasserstoffatome untereinander gleichwertig sind. Es sollte beispielsweise keine Rolle spielen, ob bei einem Ersatz, einer Substitution, eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom dies an der Stelle 1, 2, 3 oder 5 geschieht. Denn allen Wasserstoffatomen kommt die gleiche räumliche Lage und gleiche Bindung zu. Die Tatsache, daß bei Monosubstitutionsprodukten keine Isomerie auftritt, durfte als Beweis für das Vorhandensein eines regulären Kohlenstoffsechsrings gewertet werden.

So stellte Kekulé der Fachwelt eine gut fundierte Theorie über den Benzolring zur Diskussion. Die Praxis mußte über ihren Wert entscheiden.

Die Kekulé'sche Benzolformel wurde von der überwiegenden Mehrheit der Chemiker begeistert aufgenommen. Obwohl anfangs manche Mängel auftraten, ließ sich mit ihr dennoch gut arbeiten. Es war jetzt möglich, die Chemie der aromatischen Verbindungen unter einheitlichen Gesichtspunkten zu betrachten. Man konnte nun die Konstitution vieler Verbindungen aufklären, Analogien aufzeigen und Unterschiede deuten und damit die Grundlage für eine Synthese von Naturstoffen schaffen. Ob es sich um Teerfarbstoffe, Arzneimittel, Plaste oder kompliziert gebaute Naturstoffe handelt, sie alle basieren auf der von Kekulé geschaffenen Benzolformel. Die rasche Entwicklung der Chemie und Technik dieser Verbindungen war erst möglich nach der Aufklärung der Struktur. Selten hat eine Theorie Wissenschaft und Praxis in so nachhaltiger Weise beeinflusst wie diese. Als man sich im Jahre 1890 zusammenfand, um in würdiger Form das „Benzolfest“ zu begehen, hob der Gründer und damalige Vorsitzende der „Deutschen chemischen Gesellschaft“, A. W. v. Hofmann, in seiner Begrüßungsansprache hervor, daß „ein einziger großer Gedanke fähig ist, eine ganze Wissenschaft zu durchdringen, diese Wissenschaft in kurzer Zeit über Jahrzehnte hinaus zu beflügeln, ja kommenden Geschlechtern in dem Labyrinth der Naturerscheinungen als Ariadnefaden zu dienen.“

Trotz seiner großen Erfolge blieb Kekulé bescheiden und überschätzte seine persönlichen Leistungen nicht. Er fühlte sich als Glied in einer Kette vieler Forscher und Lehrer, dessen Arbeiten mit denen seiner Zeitgenossen und Vorgänger in Zusammenhang zu sehen sind. Er wußte, daß in Rußland der Chemiker Butlerow unter schwierigen Bedingungen wertvolle und richtungsweisende Erkenntnisse über die chemische Struktur der organischen Verbindungen gesammelt hatte. Er kannte und schätzte die Arbeiten von Frankland und Couper. Erst später erfuhr er auch, daß der Physiker Loschmidt bereits 1861 bei seinen Überlegungen über die „Konstitutionsformeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung“ das Benzol als eine Art Ring ansah und einen „sechswertigen Benzolkern“ annahm. Doch blieben diese Darstellungen unvollkommen, und Loschmidt war von ihrer Gültigkeit zu wenig überzeugt, um sie weiter auszubauen. Sehr richtig ist die Feststellung Kekulé's: „Wir alle stehen auf den Schultern unserer Vor-

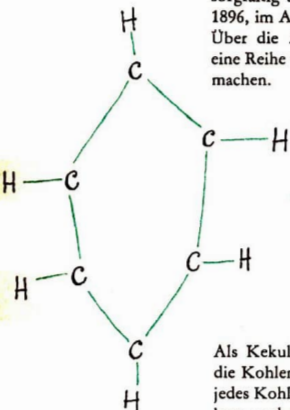


*Benzolformel
nach Loschmidt*

gänger; ist es da auffallend, daß wir eine weitere Aussicht haben als sie? Etwas absolut Neues ist noch niemals gedacht worden, sicher nicht in der Chemie. Wer, wie ich, von Jugend auf die Geschichte der Entwicklung seiner Wissenschaft mit Liebhaberei studiert, und dann später, wie es dem Alter geziemt, sich in neue gründlichere Studien der Klassiker vertieft hat, der kann versichern, keine Wissenschaft hat sich so stetig entwickelt wie die Chemie."

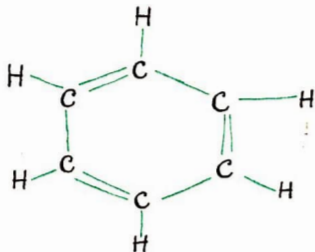
1867 verließ Kekulé Gent, um einer Berufung an die Universität Bonn zu folgen. Zahlreich und bedeutungsvoll waren seine weiteren Arbeiten, sorgfältig und gewissenhaft seine Tätigkeit als Hochschullehrer, bis er, 1896, im Alter von 67 Jahren, in Bonn starb.

Über die *Benzolformel* wurde aber noch nicht alles gesagt. Sie weist eine Reihe von Besonderheiten auf, die eine nähere Betrachtung lohnend machen.



a)

b)

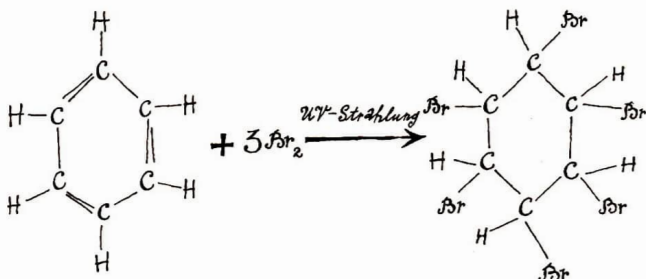


Als Kekulé die Struktur des Benzolmoleküls formulierte, ordnete er die Kohlenstoffatome zu einem regulären, ebenen Sechseck. Darin war jedes Kohlenstoffatom einmal durch je 1 Valenz mit seinen beiden Nachbarn und schließlich noch mit 1 Wasserstoffatom verbunden (a), ohne Zweifel die naheliegendste Schreibweise. Allerdings konnte ein solcher Ring nicht der als gesichert geltenden Vorstellung von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs genügen. Aus diesem Grunde sah sich bereits Kekulé gezwungen, die noch verbleibenden 6 Wertigkeiten der 6 Kohlenstoffatome zu 3 Doppelbindungen zusammentreten zu lassen, die alternierend im Ring verteilt sind (b). Daraus resultiert eine Strukturformel, die bis heute ihre Gültigkeit behalten hat.

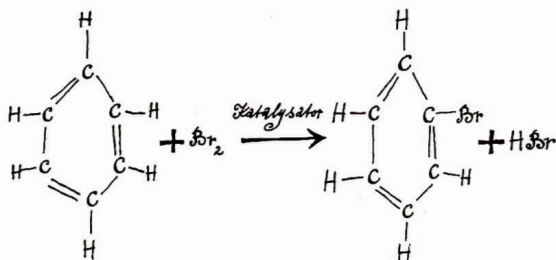
Gleichzeitig beginnt damit die Problematik. Durch die Einführung der Doppelbindungen hat das Benzolmolekül einen *ungesättigten Charakter* erhalten. Steht das aber mit den realen Verhältnissen in Einklang? Zeigt das Benzol in seinen Eigenschaften, in seinen Reaktionen tatsächlich die Merkmale einer ungesättigten Verbindung? Denken wir an die Alkene oder Alkine, die eine Doppel- oder Dreifachbindung im Molekül aufweisen. Wir haben hier erfahren, daß sich diese Stellen durch ein ausgeprägtes Reaktionsvermögen auszeichnen, wobei die Mehrfachbindung in eine Einfachbindung übergeht. Ein Alken, zum Beispiel Propen, addiert schon bei Zimmertemperatur das Brom, wobei es sich in 1,2-Dibrompropan verwandelt:



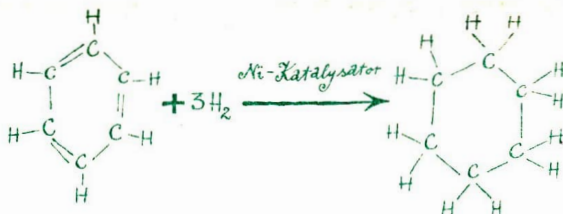
Derartige Reaktionen wird man beim Benzol vergeblich suchen. Normalerweise reagieren Brom und Benzol überhaupt nicht miteinander. Erst wenn Katalysatoren und Wärme zu Hilfe kommen, findet eine Umsetzung statt, die allerdings jetzt in einer *Substitution* eines Wasserstoffatoms durch ein Bromatom besteht:



Das scheint darauf hinzudeuten, daß es mit den Doppelbindungen im Molekül des Benzols nicht stimmen kann. Nur bei ganz spezifischen Reaktionsbedingungen, wie reinen Substanzen, Ausschluß eines Katalysators und des Sauerstoffs sowie bei Einwirkung einer energiereichen ultravioletten Strahlung auf das Gemisch von Benzol und Brom, kommt es schließlich zu einer Anlagerung von 6 Bromatomen je Benzolmolekül, wobei die Doppelbindungen gelöst werden.



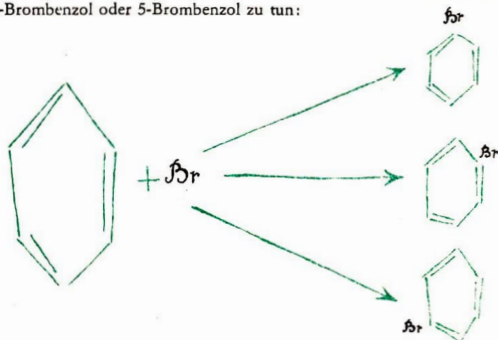
Unter gewissen Bedingungen läßt sich auch Wasserstoff addieren, dabei geht das Benzol unter Auflösung der Doppelbindungen in Zyklohexan über.



Es ließen sich noch mehr Beispiele anführen, doch wir sehen bereits, daß die Annahme von Doppelbindungen im Molekül durchaus gerechtfertigt ist. Allerdings unterscheiden sie sich recht erheblich von den Mehrfachbindungen, wie wir sie von den Kettenkohlenwasserstoffen kennen. Wir werden darauf noch einmal zurückkommen müssen. Vorher wollen wir noch die Möglichkeiten einer Isomerie bei substituierten Benzolderivaten untersuchen.

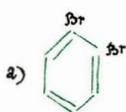
Um das Benzolmolekül nicht immer in aller Ausführlichkeit schreiben zu müssen, hat man sich hier eine Vereinfachung erlaubt. Wir drücken in Zukunft die Benzolformel durch ein Sechseck aus, in das wir lediglich die Doppelbindungen eintragen. Dabei denken wir uns nur die einzelnen Kohlenstoffatome an den Ecken, die je 1 Wasserstoffatom gebunden halten. Wird dagegen an Stelle eines Wasserstoffatoms ein anderes Atom oder Radikal substituiert, so wird dieser neu eingetretene Substituent angegeben, denn nun haben wir es nicht mehr mit Benzol, sondern mit einem Abkömmling desselben zu tun. Um stets die Lage jedes Substituenten eindeutig festlegen zu können, numeriert man die Kohlenstoffatome des Ringes in der angegebenen Weise. Man beginnt oben mit 1 und zählt im Uhrzeigersinn bis 6.

Beginnen wir unsere Betrachtungen mit den Monosubstitutionsprodukten. Tritt beispielsweise ein Bromatom an Stelle eines Wasserstoffatoms in den Ring ein, so kann dies zum Beispiel in der 1-Stellung geschehen. Natürlich können wir uns auch vorstellen, daß diese Substitution in Stellung 2 oder 5 erfolgt. Wir hätten es also mit einem 1-Brombenzol, 2-Brombenzol oder 5-Brombenzol zu tun:

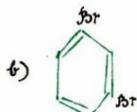


Wie wir sicher schon festgestellt haben, spielt es keine Rolle, an welcher Stelle, an welchem Kohlenstoffatom des Ringes, die Substitution erfolgt. Da alle Wasserstoffatome des Benzolringes untereinander gleichwertig sind, gilt dies natürlich auch für einen Substituenten. Wir kennen also nur ein Monobrombenzol, und es bleibt uns überlassen, an welcher Stelle wir das Bromatom gegen ein Wasserstoffatom austauschen.

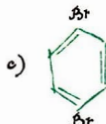
Anders ist es, wenn 2 Atome oder Radikale in den Benzolring substituieren. Wir kennen 3 Möglichkeiten, deren Realität auch durch 3 unterschiedliche isomere Verbindungen bewiesen wird. Bei (a) sind die beiden Bromatome benachbart (ortho-Stellung), bei (b) getrennt



1,2-Dibrombenzol
o-Brombenzol

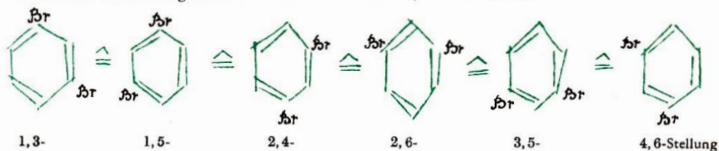


1,3-Dibrombenzol
m-Brombenzol



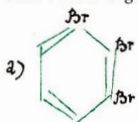
1,4-Dibrombenzol
p-Brombenzol

(meta-Stellung) und bei (c) gegenüberliegend (para-Stellung) angeordnet. Natürlich ergibt sich sofort, daß die 1,3-Stellung mit der 1,5-, 2,4-, 2,6-, 3,5- und 4,6-Stellung identisch ist. Hier handelt es sich jedesmal um die gleiche Verbindung und lediglich die Schreibweise ist unterschiedlich. Um eine gewisse Übersicht zu bewahren, wollen wir mit

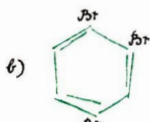


möglichst kleinen Zahlen operieren und im Falle des o-Brombenzols die Substituenten in 1,2-Stellung und beim m-Brombenzol in 1,3-Stellung schreiben.

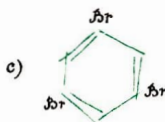
Treten 3 Bromatome in den Benzolkern ein, so gibt es ebenfalls 3 isomere Verbindungen:



1,2,3-Tribrombenzol
vic-Brombenzol



1,2,4-Tribrombenzol
asym-Brombenzol

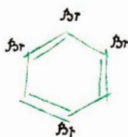
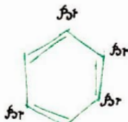
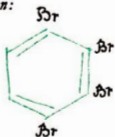


1,3,5-Tribrombenzol
sym-Brombenzol

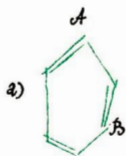
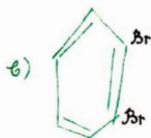
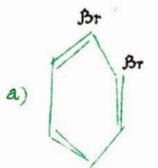
Bei (a) sind die Bromatome benachbart (vicinal), bei (b) asymmetrisch und bei (c) symmetrisch angeordnet. Dies gilt allerdings nur unter der

Voraussetzung, daß, wie im vorliegenden Fall, die 3 Substituenten gleich sind. Sonst erhöht sich die Zahl der möglichen Isomeren beträchtlich.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den *Tetrasubstitutionsprodukten*:



1, 2, 3, 4-Tetrabrombenzol 1, 2, 3, 5-Tetrabrombenzol 1, 2, 4, 5-Tetrabrombenzol

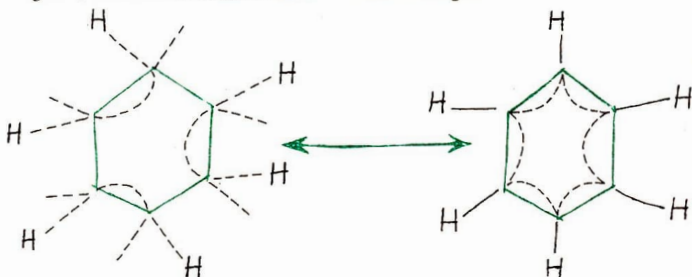


Wir müssen zugeben, daß alles, was wir bisher über Isomerie beim Benzol kennengelernt haben, für uns keineswegs mehr überraschend war. Diese Isomeriefälle waren vorauszusehen. Doch wenn wir uns mit dem Dibrombenzol genauer beschäftigen, so müssen wir feststellen, daß die Dinge doch wesentlich verwickelter sind, als es ursprünglich den Anschein hatte.

Wir haben hier 3 Isomere registriert, die ortho-, meta- und para-Verbindungen. Sehen wir uns die ortho-Form einmal eingehender an! Wenn wir die Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome im Ring betrachten, kommen wir zu der Auffassung, daß es noch weitere isomere Verbindungen geben muß. Denn die Substitution der beiden Bromatome an Kohlenstoffatomen kann einmal durch eine Einfachbindung (a) oder zum anderen durch eine Doppelbindung (b) verbunden sein. In beiden Fällen ergeben sich im Molekül andere energetische Verhältnisse, die sich nach außen in unterschiedliche Eigenschaften auswirken müssen. Sind die beiden Substituenten der meta-Form verschieden, so lassen sich auch hier 2 isomere Verbindungen vorstellen (a und b). Nehme ich im Benzolkern Doppelbindungen an, und dazu bin ich auf Grund der bisherigen Feststellungen durchaus berechtigt, so sind diese beiden Isomeriefälle eine konsequente Folge davon. Hier müssen wir eine überraschende Feststellung treffen. Die soeben gezeigten isomeren Verbindungen sind nie gefunden worden! Obwohl wir also die Existenz einer „gewissen“ Doppelbindung als richtig und notwendig erkannt haben, fehlen die sich daraus ableitbaren Isomere. Eine mehr als rätselhafte Tatsache!

Mit diesem Widerspruch mußten sich bereits Kekulé und seine Zeitgenossen auseinandersetzen. L. Meyer war der Ansicht, daß diese Isomeren wohl existieren, sie sich aber nur so wenig voneinander unterscheiden, daß man sie nicht trennen kann. Kekulé dagegen bestritt keineswegs die Doppelbindungen im Ring, sah sie aber nicht als starr und unveränderlich an. Vielmehr sollten sie ihren Platz wechseln, im Molekül oszillieren. „Die Atome müssen in den Systemen, die wir Moleküle nennen, in fortwährender Bewegung angenommen werden . . . Die Bewegung muß jedenfalls in der Art sein, daß alle Atome des Systems in derselben relativen Anordnung verharren, also stets zu einer

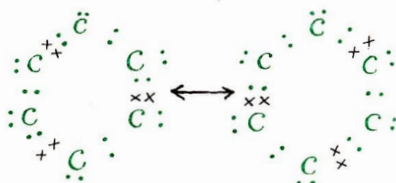
mittleren Gleichgewichtslage zurückkehren . . . Die einzelnen Atome des Systems prallen in einer im wesentlichen geradlinigen Bewegung aneinander an, um sich, als elastische Körper, wieder voneinander zu entfernen. Was man in der Chemie als Wertigkeit (oder Atomigkeit) bezeichnet, gewinnt jetzt eine mehr mechanische Bedeutung: die Wertigkeit ist die relative Zahl der Stöße, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt.“ So recht überzeugen konnte dies aber nicht, und die Kompliziertheit der Ausdrucksweise täuscht nicht über eine gewisse Unsicherheit hinweg. Die Feststellung, „daß ein Molekül je nach dem Bedürfnis des mit demselben experimentierenden Chemikers seine Konstitution zu wechseln und aufs bequemste einzurichten vermag . . .“, war nicht nur Anlaß zu humorvollen Betrachtungen.



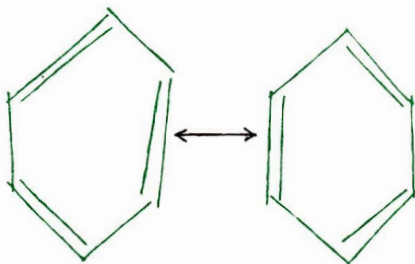
Es hat schon zu Zeiten Kekulés nicht an Versuchen gefehlt, durch eine andere Anordnung der Atome im Benzolmolekül die sich ergebenden Schwierigkeiten auszuschalten und der Struktur damit mehr Wahrheitsgehalt zu verleihen. Aus der Fülle der Modelle sei nur das von Thiele erwähnt. Thiele lernten wir schon früher bei der Besprechung der *Partialvalenzen* kennen. Wir wandten sie bei den aliphatischen Doppelbindungen an, doch kann man sie sich auch beim Benzol vorstellen. Zerlegt man jede der 3 Doppelbindungen in die punktiert gezeichneten Partialvalenzen, die sich auch untereinander absättigen, so ergibt sich natürlich für die Verteilung der Bindungen eine vollkommene Gleichheit. Hier spielt es keine Rolle mehr, ob im Falle des o-Brombenzols die Substitution in 1,2- oder 2,3-Stellung geschrieben wird. Isomeriefälle, wie wir sie anfangs auf Grund der Doppelbindungen forderten, sind jetzt nicht mehr möglich.

Trotz ihrer Anschaulichkeit hatten wir damals die Theorie der Partialvalenzen durch die moderne *Elektronentheorie* ersetzt und festgestellt, daß diese in einwandfreier Weise die experimentellen Tatsachen erklären konnte. Es liegt somit nahe, diese Elektronenschreibweise auch auf den Benzolring zu übertragen. Das bedeutet, daß die Bindungen gemeinsame Elektronenpaare zum Inhalt haben. Während die Einzelbindungen durch σ -Elektronenpaare verkörpert werden, die zuverlässig zwischen ihren Partnern bleiben und feste und definierte Bindungs-

verhältnisse garantieren, bestehen bei ungesättigten Molekülen noch die π -Elektronenpaare, die bekanntlich wesentlich beweglicher sind. Das wird auch beim Benzolring der Fall sein, wobei sich 6 π -Elektronen zu



3 Paaren zusammengeschlossen haben. Waren bei den aliphatischen ungesättigten Verbindungen die π -Elektronen nur zwischen den beiden zugehörigen Kohlenstoffatomen beweglich, so können sie beim Benzol jede Lage im Ring einnehmen. Das hat natürlich zur Folge, daß von einer genau lokalisierten Doppelbindung nicht mehr die Rede sein kann. Wir haben es beim Benzol mit einem Fall von *Mesomerie* zu tun, wobei die beiden gezeigten Grenzformen untereinander gleichwertig sind und



sich lediglich durch eine andere Verteilung der π -Elektronen unterscheiden. Die tatsächliche Struktur des Benzols wird zwischen den beiden Grenzfällen liegen.

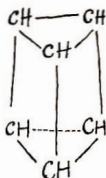
Auf Grund dieser Mesomerie, die wir aus dem Verhalten der π -Elektronen annehmen müssen, unterscheiden sich die Doppelbindungen des Benzols wesentlich von denen der aliphatischen Verbindungen. Sie sind nicht lokalisiert, sind beweglich, und deshalb können wir beim o-Brombenzol auch keine 2 Isomeren antreffen. Zugleich wird uns auch der stärker gesättigte Charakter des Benzolmoleküls verständlich, womit die Tendenz desselben zu Substitutionsreaktionen in Einklang steht.

Diese Erkenntnisse veranlassen uns schließlich zu einer weiteren Vereinfachung in der Schreibweise der Benzolformel. Da die Lage der Doppelbindungen nicht mehr genau anzugeben ist, lassen wir sie in

Zukunft in der Schreibweise überhaupt fort. Dabei verstehen wir unter dem einfachen, schlichten Sechseck einen Benzolkern, bestehend aus 6 Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. Auf Grund seiner Elektronenkonfiguration weist der Ring wohl einen gewissen ungesättigten Charakter auf, doch ist die Lage der Doppelbindungen, der Ort der π -Elektronen, nicht ohne weiteres genau anzugeben.

Als Kekulé seine Benzolformel aufstellte, war sie eine Theorie, die die gegebenen Tatsachen bei den aromatischen Verbindungen am besten zu erklären vermochte. Ob allerdings die 6 Kohlenstoffatome tatsächlich zu einem ebenen Ring zusammengeschlossen sind, konnte lediglich vermutet, keineswegs aber exakt bewiesen werden. Aus diesem Grunde entstanden auch andere Strukturbilder, die, wie im Falle der Prismenformel von Ladenburg, von der Ringstruktur abwichen.

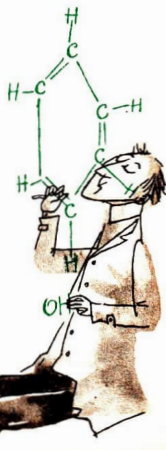
Im Laufe der folgenden Jahrzehnte wurde die Analysetechnik fortwährend verbessert. Bekannte Methoden wurden verfeinert, neue kamen hinzu. Physikalische Verfahren wurden zur Lösung chemischer Probleme angewandt. Sie erwiesen sich als sehr wertvoll und vermittelten einen immer tieferen Einblick in den Feinbau der Stoffwelt. So gelang es schließlich, die Frage, ob das Benzol eine Ringstruktur aufweist oder nicht, eindeutig im positiven Sinne zu beantworten. Deshalb ist die bekannte Anordnung der Atome im Benzolmolekül heute eine Realität und keine Theorie mehr.



Die ersten Aromaten

Im vorangehenden Kapitel haben wir sehr ausführlich über das *Benzol* gesprochen. Das war auch unbedingt richtig und notwendig. Erst die Kenntnis der Struktur des Benzols läßt uns seine Eigenschaften und Reaktionen voll verstehen und erschließt uns das weite Reich der Aromaten. Doch darf dabei keineswegs außer acht gelassen werden, daß es sich beim Benzol lediglich um *eine* Verbindung handelt, während die Aromaten eine fast unerschöpfliche Fülle der verschiedensten Stoffe umfassen. So wie das Methan als einfachste Verbindung überhaupt und als erstes Glied der Aliphaten betrachtet werden kann, haben wir es beim Benzol mit dem Urahn aller aromatischen Verbindungen zu tun. Jede Verbindung, die in ihrem Molekül über wenigstens einen Benzolring verfügt, ist in diese Stoffgruppe einzugliedern. Dabei muß noch einmal betont werden, daß dies nicht auf Grund irgendwelcher formalen Erwägungen geschieht. Vielmehr hat das Vorhandensein des Benzolringes Eigenschaften zur Folge, die eine solche Klassifizierung sinnvoll werden lassen.

Durch Substitution, das heißt durch den Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Benzolringes durch andere Atome oder Radikale lassen sich theoretisch unendlich viele Derivate ableiten. Natürlich werden auch jetzt diese an den Benzolkernen angelagerten Gruppen in starkem Maße den Charakter der entstandenen Verbindungen bestimmen



und damit eine weitere Einteilung in Gruppen und Untergruppen notwendig machen. Es lohnt sich also, wenigstens auf einige der wichtigsten etwas näher einzugehen.

C_6H_5 ist die Summenformel des Benzols. Wird 1 Wasserstoffatom abgespalten, so ergibt sich die *Phenylgruppe* C_6H_5- , ein einwertiges Radikal. Eine Verbindung C_6H_5Br kann demnach als Monobrombenzol oder als Phenylbromid bezeichnet werden. Wird aus einem beliebigen Benzolderivat 1 Wasserstoffatom abgetrennt, so erhält man ein Radikal, das man ganz allgemein *Aryl* nennt. Bei den Aliphaten sprachen wir im entsprechenden Fall von dem *Alkyl*.

Die *Halogenderivate* des Benzols haben wir bereits erwähnt, als wir die Isomeriemöglichkeiten beim Benzol kennenlernten. Sie besitzen für uns kein großes Interesse, so daß wir nicht näher auf sie eingehen wollen.

Wesentlich interessanter und problematischer sind die *Phenole*. Sie leiten sich vom *Phenol*, dem einfachsten Glied dieser Stoffgruppe ab, bei dem 1 Wasserstoffatom des Benzolringes durch 1 Hydroxylgruppe substituiert ist. Dem Namen nach sollte es sich bei dieser Verbindung um einen Alkohol handeln. Darauf deutet die Endsilbe -ol hin. Denken wir etwa an Methanol, Äthanol oder Butanol. Auch die OH-Gruppe am Phenylrest C_6H_5- spricht dafür.

Wie sieht es aber mit den Reaktionen des Phenols aus?

Alkohole bilden unter anderem Äther und lassen sich mit Säuren zu Estern umsetzen. Diese Reaktionen finden wir auch beim Phenol und seinen Abkömmlingen. Überraschend ist allerdings die Feststellung, daß Phenole in wässriger Lösung eine deutlich saure Reaktion zeigen, was wir bei den Alkoholen nicht feststellen konnten. Phenole besitzen also *Säurecharakter*. Daher stammt auch für das Phenol die Bezeichnung *Karbonsäure*. Ist auch der Säuregrad bei Phenollösungen im Verhältnis zu den bekannten Mineralsäuren recht gering, so wird er besonders durch den Eintritt von Nitrogruppen $-NO_2$ in das Molekül erheblich vergrößert. Die auch als Sprengstoff bekannte *Pikrinsäure* $C_6H_2(NO_2)_3OH$, das 1-Oxy-2,4,6-Trinitrobenzol, ist bereits so stark sauer, daß sie durchaus mit den eigentlichen Karbonsäuren konkurrieren kann. Sie ist stärker als die Essigsäure. Wir wollen aber dennoch die Phenole nicht ohne weiteres den Säuren angleichen, sondern sie als eine eigene Stoffgruppe betrachten, die in ihren Eigenschaften und Reaktionen zwischen den Alkoholen und den Säuren steht.

Den Säurecharakter der Phenole unterstreicht ebenfalls die Umsetzung mit Hydroxyden, wobei sich neben Wasser Salze bilden, sogenannte *Phenolate*. Wir haben es hier mit einer Reaktion zu tun, die man durchaus als Neutralisation bezeichnen kann.



Phenol

Natronlauge

Natriumphenolat

Wasser

Wir müssen also überrascht feststellen, daß die Atomgruppe $-OH$ in dreierlei Weise reagieren kann. Beim Natriumhydroxyd, wo eine typische

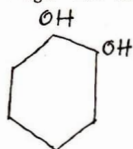
heteropolare Bindung vorliegt, dissoziiert sie leicht als negativ geladenes Hydroxylion und ruft daher die basischen Eigenschaften dieser Stoffe hervor. Bei den Alkoholen fehlt dagegen die Dissoziation. Dies ist bei einer Molekülbildung auch nicht weiter verwunderlich. Daher ist es um so erstaunlicher, wenn sie bei den Phenolen in teilweise beachtlichem Maße anzutreffen ist. Allerdings dissoziiert nur das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe als positiv geladenes Ion ab, wodurch bekanntlich eine Säure charakterisiert ist.

Wir können uns vorstellen, daß die Art der Bindung innerhalb des Moleküls und die Verteilung der immerhin recht beweglichen Elektronen sehr wichtig ist und das Verhalten der OH-Gruppe bestimmt. Bei den Phenolen wird durch die benachbarte Phenylgruppe das Sauerstoffatom der OH-Gruppe so fest an den Kern gebunden, wobei das gemeinsame Elektronenpaar zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zum Sauerstoff hin verschoben wird, daß jetzt das Wasserstoffatom recht locker ist und leicht als positives Ion dissoziieren kann.

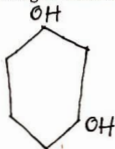
Phenol wirkt stark desinfizierend, tötet also Bakterien ab. Bereits 1867 erkannte man seine ausgeprägte bakterizide Wirkung, und seit dieser Zeit wurde es in zunehmendem Maße als Desinfektionsmittel benutzt. In verdünnter wässriger Lösung ist es als *Karbolwasser* bekannt. Der Phenol- oder Karbolgeruch war ein typisches Attribut von Krankenhäusern und Lazaretten. Phenol besitzt allerdings die weniger schöne Eigenschaft, nicht nur Bakterien abzutöten, sondern in stärkerer Konzentration auch gesunde, lebende Körperzellen. So wurde es in unserer Zeit hier durch bessere und ungefährlichere Präparate ersetzt.

Nicht zu ersetzen ist es allerdings als Ausgangsstoff für die organisch-chemische Großindustrie. Eine Reihe volkswirtschaftlich bedeutsamer Plaste, Arzneimittel, Farbstoffe, Ionenaustauscher und Gerbstoffe benötigen zu ihrer Herstellung das Phenol. Beinahe 50 Prozent des bei uns erzeugten Phenols wird zur Produktion von Kaprolaktam verwendet, aus dem schließlich die bekannte Dederonfaser gewonnen wird. Eine Produktionssteigerung dieser wichtigen Erzeugnisse setzt also voraus, daß auch mehr Phenol zur Verfügung steht. Die natürlichen Vorkommen im Steinkohlen- und Braunkohlenteer können diesen Mehrbedarf nicht decken. Aus diesem Grunde wird man auch in der DDR in Zukunft zur Phenolsynthese übergehen, wobei das Erdöl der Ausgangsstoff sein wird.

Treten 2 oder 3 Hydroxylgruppen in einen Benzolkern ein, so lassen sich folgende isomere Verbindungen ableiten:



1,2-Dioxybenzol
Brenzkatéchin

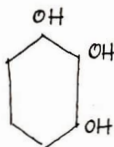


1,3-Dioxybenzol
Resorzin

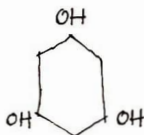


1,4-Dioxybenzol
Hydrochinon

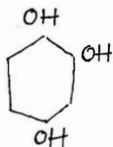




1, 2, 3-Trioxylbenzol
Pyrogallol



1, 3, 5-Trioxylbenzol
Phlorogluzin



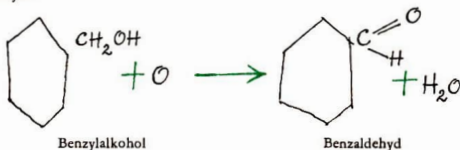
1, 2, 4-Trioxylbenzol
Oxyhydrochinon

CH_2OH

Bis auf das Phlorogluzin und Oxyhydrochinon besitzen diese *mehrwertigen Phenole* erhebliche wirtschaftliche Bedeutung, da sie als Heilmittel, Farbstoffkomponenten und Bestandteile von photographischen Entwicklern Verwendung finden.

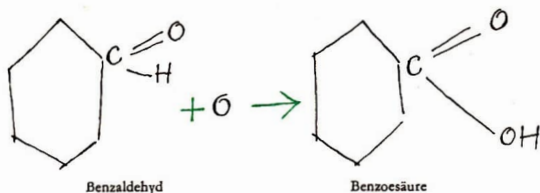
Bei den Phenolen war die OH-Gruppe direkt am Kern gebunden, wodurch sich die etwas überraschenden Reaktionen ergaben. Denken wir nur an die mehr oder weniger ausgeprägte Dissoziation von Wasserstoffionen. Befindet sich die Hydroxylgruppe in einer *Seitenkette*, so ist sie dem Einfluß des Kernes so merklich entzogen, daß sie wieder die Reaktionen zeigt, die wir von den *Alkoholen* kennen. Die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ ist ein aromatischer Alkohol, der *Benzylalkohol*. Aromatische Alkohole besitzen für uns keine besondere Bedeutung, weshalb wir nicht näher auf sie einzugehen brauchen.

Bei der Oxydation der eben erwähnten Alkohole können *aromatische Aldehyde* entstehen. Wir kennen diese Reaktion bereits von den Aliphaten her. Aus dem Benzylalkohol, dem ersten Vertreter seiner Gruppe, bildet sich bei der Oxydation der *Benzaldehyd*, der einfachste aromatische Aldehyd.



Benzaldehyd ist eine ölige, farblose Flüssigkeit mit einem typischen „Bittermandelgeruch“. In gebundener Form kommt er nämlich in den bitteren Mandeln und den Kernen vieler Früchte vor. An der Luft werden diese Verbindungen in geringem Maße aufgespalten, wobei etwas Benzaldehyd in reiner Form frei wird. Dieser Aldehyd verleiht zum Beispiel auch den bitteren Mandeln ihren Geruch. In der Technik findet Benzaldehyd als Zwischenprodukt bei der Synthese von Farbstoffen und Riechstoffen Verwendung. Dazu wird er allerdings nicht durch Oxydation von Benzylalkohol gewonnen, sondern auf anderem Wege hergestellt.

Die aromatischen Aldehyde zeigen im großen und ganzen die Reaktionen, die wir von den entsprechenden Aliphaten kennen. So gehen sie durch weitere Oxydation in *Säuren* über. Im Falle des Benzaldehyds

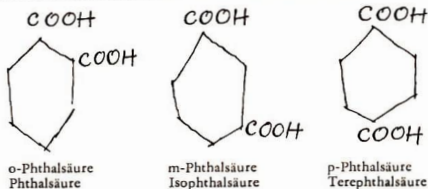


ist diese Neigung so stark ausgeprägt, daß die Benzoesäure bereits entsteht, wenn der Aldehyd einige Zeit mit Luft in Berührung kommt. Man spricht hier von einer *Selbst-* oder *Autooxydation*. Die dabei sich abspielenden komplizierten Reaktionen, die über verschiedene Stufen ablaufen, hat man recht genau erforscht und weiß, daß die geringen Verunreinigungen, die normalerweise im Benzaldehyd vorhanden sind, über den Ablauf dieser Autooxydation entscheiden. Bei gründlich gereinigtem Aldehyd findet dieser Prozeß nicht statt. Außerdem kommt es erst bei höheren Temperaturen zur Oxydation zu Benzoesäure.

Obwohl dies der verständlichste Weg zur Herstellung dieser einfachsten aromatischen Säure ist, gibt es eine Reihe wirtschaftlichere Verfahren, die von anderen Stoffen ausgehen. Dies ist deshalb wichtig, weil die Benzoesäure in der Industrie zur Synthese einiger Farbstoffe benötigt wird. Da sie schließlich Bakterien abtötet, findet sie auch als Konservierungsmittel Verwendung.

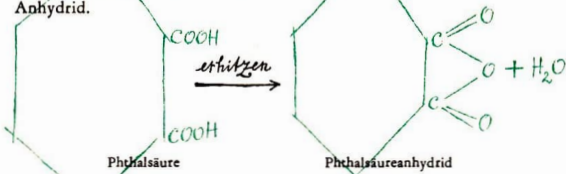
Benzoesäure ist eine weiße, kristalline Substanz, die in Wasser nur wenig löslich ist. Hier dissoziiert sie natürlich wie jede Säure in Wasserstoffionen und einen Säurerest. Auch sonst finden wir bei ihr die Reaktionen, wie sie von jeder anderen Karbonsäure bekannt sind. Die Endung $-\text{COOH}$ ist es, die Karboxylgruppe, die ihre Eigenschaften und Umsetzungen weitgehend bestimmt. Wir erfuhrn dies bereits bei den Aliphaten. Warum sollte es bei den Aromaten anders sein? So bildet die Benzoesäure Salze, die Benzoate, und Ester, um nur die wichtigsten Umsetzungen anzuführen.

Treten 2 Karboxylgruppen in den Benzolkern ein, so erhalten wir die nicht leicht zu schreibenden und auszusprechenden zweibasischen *Phthalsäuren*. Dabei existieren wieder 3 isomere Formen:



Besonders die o-Phthalsäure und die Terephthalsäure sind für verschiedene Zweige der organisch-chemischen Industrie äußerst wichtig.

Die o-Phthalsäure dient zur Synthese von vielen wichtigen Farbstoffen. Es seien nur das jedem Chemiker bekannte Phenolphthalein und Indigo genannt. Durch Verbindung mit Glycerin, einem dreiwertigen Alkohol, entstehen die Glyptale. Es handelt sich hier um Ester, die zu mehr oder weniger langen und verzweigten Ketten zusammengefügt sind und als säurebeständige Kunstharze und Lackgrundstoffe ausgedehnte Verwendung finden. Allerdings setzt man bei diesen Synthesen nicht die Phthalsäure ein, sondern ihr *Anhydrid*, in das die Säure bei Erhitzen unter Abgabe von Wasser übergeht. Da die Herstellung der Phthalsäure ebenfalls bei höherer Temperatur erfolgt, bildet sich sowieso zuerst das Anhydrid.



Und schließlich noch einige Worte über die Terephthalsäure. Sie bildet mit Glykol, einem zweiwertigen Alkohol, Ester, die ebenfalls zu langen Ketten polymerisiert werden können. *Polyesterfasern* werden zu Textilien verarbeitet, die chemisch sehr widerstandsfähig sind und sich durch hohe Reißfestigkeit und geringe Knitterneigung auszeichnen.

Wird in den Benzolkern eine NH_2 -Gruppe, eine Aminogruppe, eingefügt, so erhält man mit dem Phenylamin oder *Anilin* das einfachste aromatische Amin. Seine Formel lautet also $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Wir können es, wenn wir wollen, auch vom Ammoniak ableiten, indem wir 1 Wasserstoffatom desselben durch die Phenylgruppe substituieren. Dieses Anilin, das im Steinkohlenteer vorkommt, aber auch synthetisch hergestellt werden kann, umreißt eine bedeutsame Epoche der Chemie. Mit dem Anilin beginnt die Chemie der Teerfarbstoffe. Wir werden darüber noch ausführlicher zu sprechen haben.

Bisher gingen wir bei unseren Betrachtungen nur von 1 Molekül Benzol aus, in dem wir 1 oder mehrere Wasserstoffatome durch mehr oder weniger unterschiedliche Radikale ersetzten. Die Vielfalt der sich vom Benzol ableitbaren Verbindungen wächst beträchtlich, wenn wir uns vor Augen halten, daß sich auch 2 oder mehr Benzolringe in 1 Molekül befinden können.

Im einfachsten Fall tritt aus je 1 Benzolmolekül 1 Wasserstoffatom aus, und die beiden daraus resultierenden Phenylgruppen schließen sich augenblicklich zu der neuen Verbindung *Diphenyl* zusammen:



Diphenyl

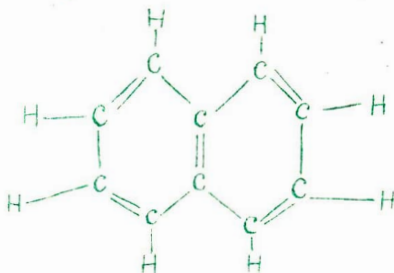
NH_2



Andererseits kann die Verknüpfung der Benzolkerne auch durch aliphatische Ketten erfolgen. Dadurch werden die Variationsmöglichkeiten weiter erhöht. Sehen wir uns nur als Beispiel die Strukturformel des Diaminodiphenylmethans an:



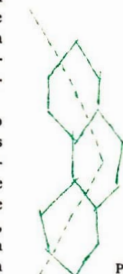
Doch es gibt noch weitere Möglichkeiten der Ringverknüpfung. Sehr häufig ist der Fall anzutreffen, daß 2 oder mehr Benzolkerne derart fest miteinander verbunden sind, daß sie praktisch als ein neuer Kern erscheinen. Kohlenstoffatome des einen Kernes gehören gleichzeitig dem anderen an. In diesem Falle spricht man von *kondensierten Ringsystemen*. Der einfachste Vertreter dieser Verbindungen ist das Naphthalin $C_{10}H_8$, das uns von den Mottenkugeln her wohl bekannt ist. Naphthalin ist einer der wichtigsten Bestandteile des Steinkohlenteers. Es stellt in reiner Form eine weiße, feste Substanz von charakteristischem Geruch dar, die in der chemischen Industrie zu vielen wichtigen Synthesen



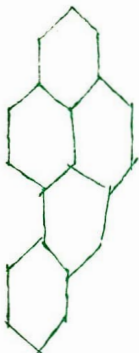
Anthrazen

herangezogen wird. Aus dem Strukturbild ersieht man, wie beiden Ringen 2 Kohlenstoffatome gemeinsam angehören, wodurch sich eine innige und nur schwer zu sprengende Verflechtung ergibt. Diese beiden Kohlenstoffatome sättigen ihre 4 Wertigkeiten ausschließlich gegen benachbarte Kohlenstoffatome ab. Dadurch ergibt sich die Summenformel $C_{10}H_8$.

Treten 3 Benzolringe zu einem kondensierten System zusammen, so erhalten wir im einfachsten Fall das *Anthrazen* $C_{14}H_{10}$. Es ist ebenfalls im Steinkohlenteer zu finden und heute besonders aus der Farbstoffchemie nicht mehr fortzudenken. Sind die Ringe so angeordnet, daß sie einen Winkel bilden, so ergibt sich das isomere *Phenanthren*. Weitere Benzolkerne können sich entweder linear an das Anthrazen anschließen, wie etwa im Falle des blauen Pentazens, oder wie das 3,4-Benzopyren ein kompliziertes Haufenwerk von Einzelwaben bilden. Dieses Benzopyren



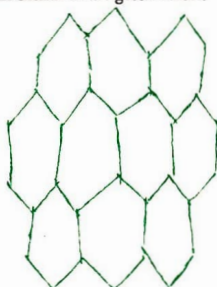
Phenanthren



3,4-Benzpyren



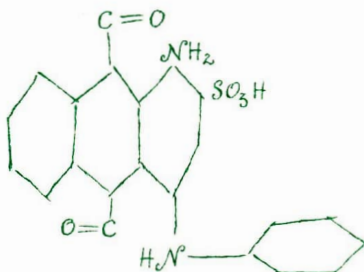
Pentazen



Ovalen

Schließlich sei noch die Verbindung *Ovalen* angeführt, bei der 10 Benzolkern zu einem symmetrischen Gebilde angeordnet sind.

Die Abkömmlinge der kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe spielen eine sehr bedeutsame Rolle. Bei Farbstoffen und anderen Naturstoffen begegnet man ihnen auf Schritt und Tritt. Nehmen wir als Beispiel den Farbstoff Alizarindirektblau A, in dem wir unschwer das Ringsystem des Anthrazens erkennen werden.



Zusammenfassend können wir feststellen, daß auch bei den Aromaten strenge Regeln und Gesetze herrschen. Durch Ersatz von Wasserstoffatomen lassen sich Gruppen einführen, die wie bei den Kettenkohlenwasserstoffen die Eigenschaften und Reaktionen der neuen Verbindungen maßgeblich beeinflussen und die Zuordnung zu einer bestimmten Gruppe ermöglichen. Völlig neue Varianten ergeben sich durch die Kondensation von Benzolkernen. Dadurch resultieren eine unerschöpfliche Fülle der organischen Verbindungen.

Farbe aus Kohle

Im Jahre 1862 war London der Schauplatz einer Weltausstellung. In den Ausstellungshallen drängten sich die zahllosen Besucher, blieben neugierig, staunend und interessiert vor den Schaustücken aus aller Herren Ländern stehen. Es gab viel zu betrachten. Naturwissenschaften und Technik waren zu dieser Zeit in einer stürmischen Entwicklung begriffen. Kein Jahr verging, in dem nicht bedeutende Erfindungen und Entdeckungen von sich reden machten. Die Photographie war nicht mehr eine mitleidig belächelte Kuriosität, die Elektrizität begann ihren Siegeslauf, und die ersten Glühlampen erstrahlten bei Dunkelheit neben dem noch dominierenden Gaslicht. Telegraphen und Fernsprecher gestatteten schon eine Verständigung über große Entfernungen und ließen Raum und Zeit zusammenschrumpfen. Immer mehr Schienenstränge durchzogen die Länder, stählerne Straßen, auf denen Eisenbahnzüge Menschen und Güter schnell und sicher an ihr Ziel transportieren. Auf den Landstraßen wurden die ersten Fahrräder mit Tretkurbeln gesehen, und mit der Einführung des Windfrischens in großen birnenförmigen Behältern konnte Bessemer die Stahlerzeugung den steigenden Ansprüchen anpassen.

Wichtige Erfindungen und Entdeckungen gaben also der Ausstellung ihr Gepräge. Kein Wunder, wenn die vielen hunderttausend Besucher nicht immer wußten, welchen Ausstellungsstücken sie ihre besondere Aufmerksamkeit schenken sollten.

Um so erstaunlicher mußte es daher erscheinen, wenn angesichts der zahlreichen ausgestellten technischen Wunderwerke der Besucherstrom auch vor einigen unscheinbaren Vitrinen ins Stocken kam, die in dem für chemische Prozesse und Produkte bestimmten Teil der Ausstellung standen. Es war auch eigenartig genug, was diese Schränke bargen. Man sah Gewebe, Federn und Pelze, die gefärbt waren. Das wäre an sich nicht überraschend gewesen, doch beeindruckte in diesem Falle die Mannigfaltigkeit der Farben sowie deren Tiefe und Brillanz. Noch nie hatte man bisher Farben von solcher Leuchtkraft erblickt. Man sah auch die Farbstoffe. Sie befanden sich in Glasgefäßen neben den gefärbten Produkten. Sie waren „zum Teil wunderschön kristallisiert, die Flächen in smaragdgrün metallischem Glanz schillernd wie die Flügel des Rosenkäfers“. Doch noch etwas erblickte der Besucher. Unmittelbar neben den prächtig gefärbten Geweben, den schillernden und glänzenden Farbstoffen, im schroffen Gegensatz dazu, befand sich eine absonderliche und widerwärtige Substanz. Schwarz, klebrig, zähflüssig und unangenehm riechend, schien sie in keinerlei Beziehung zu den daneben ausgestellten Farbstoffen zu stehen, schien nur vorhanden, um die Farben in noch größerer Reinheit und Klarheit wirken zu lassen.

So griff fast jeder Besucher zu seinem gedruckten Ausstellungsführer, um zu erfahren, was der berühmte deutsche, jetzt in England lebende und am Royal College of Chemistry, der Königlichen Hochschule für Chemie, lehrende Professor Hofmann über diese Substanz geschrieben hatte. Man erfuhr, daß es sich bei dem ekelhaften Stoff um ein Neben-





produkt der Leuchtgasproduktion handelte, den *Gasteer*. Da dieser in immer größeren Mengen anfiel und man mit ihm nicht allzuviel anzufangen wußte, war er für den Hersteller ein äußerst lästiges Nebenprodukt, dessen Beseitigung Kosten und Arbeit verursachte. Mit Überraschung, ja mit Unglauben, las man einige Zeilen weiter, daß „alle diese Farben von wunderbarer Schönheit durch noch wunderbarere chemische Umwandlung aus einem und dem nämlichen Ausgangsmaterial entstehen, aus dem ekelhaften Teer“.

Doch Hofmann blieb bei der Aufzählung der Fakten nicht stehen. Er prophezeite eine Entwicklung, die sich bereits einige Jahrzehnte später in vollem Umfange vollzogen hat. „Wir haben hier den Vorgang: Statt tierischer und pflanzlicher Stoffe, die durch die Lebenstätigkeit erzeugt sind, dient für die Herstellung aller in Künsten und Gewerben gebrauchter Farben ein mineralischer Stoff, der durch chemische Prozesse künstlich umgewandelt wird. So groß auch die Zahl der Farbstoffe ist, die man bereits aus Steinkohlenteer gewinnt, so ist doch diese neue Quelle eben erst erschlossen, und die bisherigen Resultate berechtigen zu der Hoffnung, daß wir dahin gelangen werden, für jede der verschiedensten Farbtönen, die bisher nur aus kostbarem, pflanzlichem oder tierischem Material, wie Farbinsekten, Rinden, Blumen, Wurzeln erhältlich waren, einen gleichwertigen Farbstoff aus Teer herzustellen.“

Diese Betrachtungen lassen volkswirtschaftliche Folgen voraussehen, die sich von hervorragender Bedeutung erweisen werden.

Da nämlich die Steinkohle früher oder später als Urmaterial für die Erzeugung von Farbstoffen alle die kostbaren Farbhölzer, die man seither zur Verschönerung der Gewebe verwendete, aus dem Felde schlagen wird; da diese merkwürdige chemische Revolution keineswegs auf sich warten läßt, vielmehr gerade eben in voller Entwicklung begriffen ist, so stehen wir am Vorabend tiefgreifender Veränderungen... Die letzten Errungenschaften der Chemie werden weitere ausgedehnte Gebiete der Herrschaft der Steinkohle unterwerfen.

Wir sind daher berechtigt, der Erzeugung von Farbstoffen aus Steinkohlenteer eine Stellung, und zwar eine hervorragende Stellung unter den charakteristischen Fortschritten einer Zeit anzuweisen, die ihre Aufgabe darin findet und ihre Triumphe darin sucht, die Grundlagen von Wohlstand und Wohlbefinden, früher das Vorrecht der wenigen, den vielen zugänglich zu machen.“

Das *Färben* gehörte zu den ältesten Künsten der Menschheit. Schon in weit zurückliegenden Zeiten gab es Völker, die es verstanden, Gewebe und andere Dinge ihrer Umwelt und ihres täglichen Bedarfs zu färben und ihnen damit ein ansprechendes Äußeres zu geben. Schon immer hatte der Mensch Freude an den vielfältigen Farben der Natur, versuchte diese Farben in seine unmittelbare Umgebung zu bringen, indem er die Gegenstände seines Bedarfs damit versah. Dabei war man ausschließlich auf Farbstoffe angewiesen, die in der Natur bereits in fertiger Form vorlagen und vom Menschen lediglich isoliert und gereinigt zu werden brauchten. Neben mineralischen Farben waren es in



erster Linie tierische oder pflanzliche Farbstoffe. Daran änderte sich bis in die 2. Hälfte des vorigen Jahrhunderts im Prinzip nichts. Man verbesserte die Methoden der Farbgewinnung, konnte durch Züchtung und Plantagenanbau die Qualität und Quantität der Farbstoffe erhöhen, verfeinerte die Färbverfahren, war aber letzten Endes doch stets auf das angewiesen, was die Natur zu bieten hatte.

Wichtigster Farbstoff des 19. Jahrhunderts ist ohne Zweifel der *Indigo*, der „König der Farbstoffe“. Zugleich ist er auch einer der ältesten Farbstoffe. Schon bei über 4000 Jahre alten ägyptischen Mumien finden sich mit Indigo gefärbte Bänder. In Europa kannte man ihn bereits im 9. Jahrhundert und gewann den schönen tiefblauen Farbstoff aus dem Waid. Diese meterhohe Pflanze enthält ihn allerdings in recht geringen Mengen. Die Gewinnung des Farbstoffes aus dem Waid war daher schwierig und sehr zeitraubend, die Kunst des „Blaufärbens“ nur wenigen bekannt. So ist es kein Wunder, wenn indigogefärbte Stoffe sehr kostbar waren und sich nur der Reiche einen solchen Luxus leisten konnte.

Daran änderte sich zunächst auch nichts, als Entdecker und Kaufleute mit der indischen Indigopflanze Bekanntschaft machten, die den Farbstoff in größeren Mengen enthält. Im 16. Jahrhundert wird der erste indische Indigo nach Europa gebracht. Er war besser und konnte mit weniger Aufwand gewonnen werden, so daß er immer häufiger verlangt und in steigendem Maße eingeführt wurde. Doch damit schwand auch die Bedeutung der einheimischen Waidpflanze, schienen die Waidbauern in ihrer Existenz bedroht. Man wehrte sich gegen diesen indischen Indigo, verhängte schwere Strafen gegen den, der ihn einfuhrte. Aber selbst die Androhung der Todesstrafe konnte auf die Dauer nicht den Indigoimport unterbinden. In immer größeren Mengen wurde er nach Europa geliefert, und schließlich fielen die letzten Beschränkungen. Nun konnte man mehr und billiger mit Indigo färben.

Inzwischen ging man in Bengalen dazu über, den Indigo in riesigen Plantagen anzubauen. Die britischen Farmer fanden in den Eingeborenen billige Arbeitskräfte, über die sie nach Belieben verfügen konnten.

Auch in Mittelamerika und auf Java wurden große Indigoplantagen angelegt, und auch hier waren es die Einheimischen, die von den weißen Herren in oft unmenschlicher Weise zur Arbeit getrieben und ausgebeutet wurden.

Um 1880 baute man in der Welt im Jahr für 100 Millionen Mark Indigo an. Der fünfte Teil dieser Menge wurde nach Deutschland geliefert. Indigo war ein ausgezeichnetes Geschäft. Die Farmer konnten die Preise nach Gutdünken diktieren. Denn: Wer Blaufärben wollte, benötigte Indigo, der von ihnen bezogen werden mußte.

Nicht viel anders war es mit dem leuchtend roten *Alizarin*, dem Farbstoff der Krappwurzel. Bereits seit Jahrtausenden wuchs die Krapppflanze in den Ländern Kleinasien und auf Cypern, und die Ägypter, Perser, Inder, Griechen und Römer des Altertums färbten bereits mit ihm. Man brachte die Pflanze im Mittelalter nach Europa, und auch hier gedieh sie. Kaiser Karl V. ordnete den Krappanbau im Elsaß an. Es lohnte sich durchaus, denn von den 60 Millionen Mark, die im Jahre 1869 für den Krappfarbstoff gezahlt wurden, flossen allein 25 Millionen ins Elsaß. Frankreich war zu dieser Zeit der bedeutendste Krappfarbstoffproduzent und ließ sich dafür gut bezahlen.

Neben diesen beiden wichtigen Pflanzenfarbstoffen traten die des *Rotholzes* und des *Blauholzes* zurück. Beide Hölzer wachsen in Amerika. Aus ihnen ließen sich Farbstoffe extrahieren, die zum Färben und Drucken dienten.

Auch Tiere lieferten Farbstoffe. Schon seit langem gewann man aus den getrockneten Weibchen einer in Amerika heimischen Schildlausart den *Cochenillefarbstoff*. Seine färbende Komponente ist die *Karminsäure*. Zum Färben von Wolle und Seide, zur Herstellung von roter Tinte wurde er in recht beachtlichen Mengen nach Europa gebracht.

Schließlich sei noch der *Purpur* erwähnt, die Farbe, mit der man die Staatsgewänder von Königen und Fürsten gefärbt hat. Das Färben mit ihm war eine Kunst, die nur wenige beherrschten und die lange Zeit geheimgehalten wurde. Zudem war der Farbstoff selbst außerordentlich kostbar und wurde mit Gold aufgewogen. Denn man gewann ihn aus der im Mittelmeer heimischen Purpurschnecke, die ihn in winzigen Mengen in Körperdrüsen enthält. Sehr viele Schnecken mußten gefangen und auf umständliche Weise präpariert werden, um schließlich eine geringe Menge des übrigens noch verunreinigten Purpurfarbstoffes zu erhalten.

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts gab es einige Chemiker, die mit solchen natürlichen Farbstoffen experimentierten, um hinter die Geheimnisse ihrer Zusammensetzung zu kommen. Dabei dachte man nicht an eine künstliche Herstellung derselben, an eine Synthese. Beileibe nicht! Denn um über ihren Bau, über ihre Zusammensetzung war noch nichts bekannt. Man vermengte vielmehr diese Stoffe mit anderen, brachte sie mit Säuren und Basen zusammen, erhitzte und destillierte sie, um festzustellen, wie sie sich bei diesen Reaktionen verhalten. Es reizte das Neue, das Unbekannte.

Im Jahre 1826 experimentierte bei Berlin ein Chemiker namens Unver-



dorben mit dem Indigo. Ihn lockte dieser schöne Farbstoff, und die Arbeit mit ihm befriedigte ihn auch vom ästhetischen Standpunkt. So führte er die verschiedensten Reaktionen aus. Unter anderem mengte er Indigo mit Kalk und unterwarf dieses Gemisch einer trockenen Destillation. Er erhielt dabei einen neuen unbekannten Stoff, den er nach seiner Fähigkeit, Kristalle zu bilden, kurzerhand Krystallin nannte. Seine Veröffentlichung erregte alles andere als großes Aufsehen, und sehr bald vergaß man die Versuche wieder, sofern man von ihnen überhaupt Notiz genommen hatte.

Acht Jahre später untersuchte Runge, als Chemiker der Preussischen Seehandlung in Oranienburg bei Berlin, den Steinkohlenteer. Dieser fiel damals in ständig wachsenden Mengen bei der Herstellung von Leuchtgas an. Eine Verwendung dieses noch unnützen Abfallproduktes wäre daher für jede chemische Fabrik eine äußerst lohnende Sache gewesen. Bei seinen Versuchen konnte Runge aus dem Teer eine Verbindung isolieren, die, mit Chlorkalk in Reaktion gebracht, eine prächtige violette Färbung gibt. *Kyanol* nannte er diese Substanz.

Wieder einige Jahre später befaßte sich in Petersburg Fritzsche ebenfalls wie Unverdorben mit dem Indigo. Er behandelte den Farbstoff mit Kalilauge. Bei der anschließenden Destillation erhielt auch er einen



neuen Stoff, das *Anilin*. Den wohlklingenden Namen leitete er von der spanischen Bezeichnung des Indigo (anil = blau) her. Im gleichen Jahr stellte der russische Professor N. N. Zinin durch Reduktion von Nitrobenzol eine Substanz her, die er *Benzindam* nannte.

So interessant diese Arbeiten auch für einzelne Chemiker gewesen sein mögen, sie standen noch als reine wissenschaftliche Erkenntnisse isoliert da, und nur wenige nahmen von ihnen Notiz. Schon gar niemand ahnte zu dieser Zeit, welche große Rolle dem Anilin, wie Fritzsche den neuen Stoff genannt hatte, einmal zukommen und in welchem engem Zusammenhang der Ausbau der chemischen Industrie in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts mit dem so unscheinbaren Anilin stehen sollte.

Diese Entwicklung wurde nicht zuletzt durch einen Chemiker bestimmt, der mit den anderen Koryphäen seiner Zeit die Chemie des verflossenen Jahrhunderts in hervorragendem Maße beeinflusst hat: August Wilhelm Hofmann.

Hofmann wurde 1818 in Gießen geboren, wo er auch eine sorgenfreie und in nichts außergewöhnliche Jugend verbrachte. Er machte während seiner Schulzeit nur so flüchtig mit der Chemie Bekanntschaft, wie es die Lehrpläne der damaligen Gymnasien zuließen, doch scheint sein weiterer Lebensweg davon keineswegs beeinflusst worden zu sein. Im Jahre 1836 ließ er sich an der Universität seiner Heimatstadt immatrikulieren, um sich fortan dem Studium der Rechte zu widmen.

Zu dieser Zeit lebte und lehrte in Gießen ein Chemieprofessor, der wie kein anderer dazu berufen war, das Interesse und die Begeisterung der studentischen Jugend für seine Wissenschaft zu wecken. Immer mehr Studenten aus aller Herren Ländern kamen zu seinen Vorlesungen, drängten sich in den von ihm geschaffenen Praktikumsräumen. Sein Vortrag fesselte und begeisterte, seine Ausbildungsmethoden waren neu, revolutionierend. Dieser erst 33jährige Professor Liebig lehrte nicht nur die Chemie, er begeisterte täglich sich und seine Schüler für diese junge und doch so alte Wissenschaft von den Stoffen und ihren Umwandlungen. Hofmann besuchte nebenher auch einige Vorlesungen Liebigs und wurde sehr bald wie so viele andere von dieser Wissenschaft und der faszinierenden Persönlichkeit ihres leidenschaftlichen Verkünders gefesselt. Kurzerhand gab er sein Jurastudium auf, um sich fortan ausschließlich der Chemie zu widmen.

Er arbeitete unermüdlich, er war geschickt, und die ganze Leidenschaft und Begeisterung, die von seinem Lehrmeister ausging, übertrug sich auf ihn. Die Erfolge blieben nicht aus. Bald erregte er die Aufmerksamkeit Liebigs, der einen sicheren Blick für die Begabungen seiner Schüler besaß.

Nach Beendigung des Studiums wurde Hofmann Privatassistent bei seinem Lehrer und erhielt von diesem als erste selbständige Aufgabe die Untersuchung der organischen Basen des Steinkohlenteers. Ein früherer Schüler Liebigs hatte nach Abschluß seines Studiums in Offenbach eine Teerdestillationsanlage errichtet und diesem eine Probe Steinkohlenteer geschickt.

Hofmann nahm sich mit viel Geschick und großem Eifer der Aufgabe an. Er fand in dem Teer eine Base, die allerdings nur in recht geringen Mengen enthalten war. Er brauchte aber mehr, viel mehr, wenn er die Untersuchungen erfolgreich durchführen wollte. Kurz entschlossen fuhr er nach Offenbach, quartierte sich eine Woche in der Teerdestillation ein, wo er in dieser Zeit über 600 kg eines Basengemisches extrahieren konnte. Bald war es möglich, die Ergebnisse seiner Arbeit zu veröffentlichen. Er stellte dabei etwas Interessantes fest. Die von ihm isolierte Substanz ist identisch mit dem Krystallin Unverdorbens, dem Kyanol Runiges, dem Anilin Fritzsches und dem Benzindam Zinins. Auch er wählte als Bezeichnung für den neuen Stoff *Anilin*.

Eben dieses Anilin sollte ihn nicht mehr loslassen. Zunächst war es allerdings nur eine neue chemische Verbindung, deren Zusammensetzung und Umsetzungen erst erforscht werden mußten. Im Jahre 1845 fand Hofmann eine Methode, das Anilin wesentlich einfacher und billiger aus Benzol zu gewinnen, das er kurz zuvor als Hauptbestandteil



der leichtsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteers nachweisen konnte. Wenn nämlich Benzol mit starker Salpetersäure behandelt wird, so erhält man als Zwischenprodukt Nitrobenzol, das mit naszierendem, also besonders reaktionsfähigem Wasserstoff zu Anilin, Phenylamin, reduziert wird:



Nitrobenzol



Phenylamin

Damals war Hofmann bereits als Professor der Chemie an die Universität Bonn berufen worden. Doch hier blieb er nicht lange. Er erhielt 1845 eine ehrenvolle Berufung nach England. Nach kurzem Überlegen sagte Hofmann vorerst für 2 Jahre zu. Er verließ Bonn, um aber nicht 2, sondern 20 Jahre in London zu leben und zu arbeiten.

Sehr bald genoß er in seiner neuen Heimat hohes Ansehen. Die Kunst der Rede beherrschte er wie kaum ein anderer, so daß nicht nur seine Schüler, sondern darüber hinaus breite Kreise der Öffentlichkeit von seinen Ausführungen beeindruckt waren. Er machte, wie vor ihm Michael Faraday, auch einen breiten Zuhörerkreis durch populärwissenschaftliche Vorträge mit den Ergebnissen und der Entwicklung der Chemie bekannt.

Bei seinen wissenschaftlichen Arbeiten nahmen weitere Untersuchungen am Steinkohlenteer sowie dessen Produkten einen hervorragenden Platz ein. Das Anilin konnte durch seine Arbeiten in großen Mengen hergestellt werden, die Zusammensetzung wurde aufgeklärt. Doch dafür interessierten sich zu dieser Zeit nur wenige Fachwissenschaftler. Für die breite Öffentlichkeit war das Anilin nach wie vor ein unbekannter Stoff.

Das änderte sich sehr bald. Im Jahre 1856 wurde im Hofmannschen Institut der erste Anilinfarbstoff hergestellt und nach kurzer Zeit auch industriell gefertigt. Weitere wichtige Anilinfarbstoffe folgten. Anilin und Farbstoffe wurden zu einem festen, untrennbaren Begriff.

Chinin ist ein weißes und leichtes Pulver von widerwärtig bitterem Geschmack. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol besser löslich und findet sich in der Rinde des in Peru heimischen China- oder Fieber-rindenbaumes. Seit langem wurde die getrocknete Rinde dieses Baumes zerkleinert und mit Wasser zu einem Sud angerührt. Damit hatte man ein außerordentlich wirksames Mittel gegen Malaria, Lungenentzündung und andere fieberhafte Erkrankungen. Anfang des 19. Jahrhunderts fand man darin das weiße Chinin als wirksame Komponente, lernte es aus der Rinde zu extrahieren und verwandte es künftig an Stelle des Baumrindenaufgusses. Doch alles Chinin kam aus Südamerika, mußte



für teures Geld eingeführt werden. Man wußte dort sehr gut um die Monopolstellung dieses unentbehrlichen Produktes und richtete die Preise danach.

Hofmann interessierte das Chinin. Er hatte es analysiert und war dabei zu der Überzeugung gekommen, daß es in enger Verwandtschaft mit den Basen des Steinkohlenteers stehen müsse, also auch zum Anilin. Hatte er doch beim Erhitzen des Chinins mit Ätzkali beobachten können, wie bei der Zersetzung des Chinins etwas Anilin entstand. Weitere Untersuchungen über das Chinin erschienen also lohnend und interessant genug, um Perkin und eine Reihe andere fortgeschrittene Studenten damit zu beauftragen.

William Henry Perkin war 1856 18 Jahre alt. Bereits seit 1853 besuchte er in London das neugegründete Royal College of Chemistry. Ein Jahr vorher hatte sein Lehrer Hofmann ihn zu seinem Assistenten gemacht, wobei er gerade erst 17 Jahre alt geworden war. Perkin wußte diese Auszeichnung richtig einzuschätzen und war entschlossen, durch seine Arbeit das in ihn gesetzte Vertrauen zu rechtfertigen.

Eifrig machte er sich daher an die Bearbeitung der ihm gestellten Aufgabe. Doch seine Gedanken eilten seinem Handeln voraus, Gedanken, die eigentlich nur der Unbekümmertheit der Jugend entspringen konnten, so kühn waren sie. Müßte es nicht möglich sein, umgekehrt aus den im Steinkohlenteer enthaltenen Basen das Chinin synthetisch aufzubauen? Das wäre doch nicht nur ein großer wissenschaftlicher Erfolg, sondern würde darüber hinaus auch kaum vorstellbare wirtschaftliche Möglichkeiten eröffnen. Es lohnte sich schon, hierüber Versuche anzustellen.

Ostern 1856 machte Perkin also keine Ferien wie die anderen. In seinem kleinen Behelfslaboratorium zu Hause arbeitete er unbekümmert an der Ausführung seiner Vorstellungen. Er nahm sich verschiedene Teerbasen vor, behandelte sie mit Reagenzien, erhitzte, prüfte und war am Ende immer wieder enttäuscht. Von weißen Kristallen, von dem begehrten und ersehnten Chinin fand sich keine Spur. Doch Perkin war nicht so leicht zu entmutigen. Noch blieben viele Möglichkeiten. So arbeitete er weiter, griff dabei auch zum Anilin, schüttete Schwefelsäure hinzu und einige Kristalle des roten Kaliumbichromats und erhitzte das Ganze. Er erhielt eine dunkle Masse. Also wieder vergebens! Enttäuscht wollte er das Reaktionsgefäß reinigen und schüttete Wasser hinein. Doch was erblickte er! Nur mühsam konnte er seine Erregung unterdrücken. Die Substanz, oder wenigstens ein Teil davon, hatte sich im Wasser mit schöner, leuchtend violetter Farbe gelöst.

Perkin vergaß das Chinin. Dieser Farbstoff interessierte ihn jetzt viel mehr. Er glaubte, daß er ihn in großen Mengen herstellen und verkaufen könnte. Aber zuerst mußte er prüfen, ob er seine Farbkraft beibehält, wasser- und lichtfest war. Dazu brauchte er aber viel mehr von der färbenden Substanz. In mühevoller Arbeit stellte er etwa 100 g des *Mauvein* her, wie er den neuen Farbstoff nach der französischen Bezeichnung mauve für malvenrot nannte. Alle seine geheimen Hoffnungen erfüllten sich. Der Farbstoff ließ sich auf Gewebe auftragen,



wurde von ihnen angenommen, war licht- und wasserfest. Am 26. August 1856 führte ihn sein Weg zum Patentamt, wo er den ersten Anilinfarbstoff anmeldete. Damit begann eine neue Epoche der chemischen Industrie.

Schon vorher war Perkin mit sich über seinen weiteren Weg klar geworden. Hofmann überraschte es, als sein hoffnungsvoller und begabter Assistent um seine Entlassung nachsuchte. Er versuchte, ihn zum Bleiben zu bewegen. Vergeblich, Perkin wußte genau, was er wollte.

In der Zwischenzeit hatte Perkin eine Firma gegründet, mit der er seine Entdeckung industriell auszuwerten begann. Es war für ihn ein großes Wagnis, nicht nur in finanzieller Hinsicht; denn wie er später einmal sagte, war es zu dieser Zeit „unter der Würde eines Wissenschaftlers, sich mit der Industrie zu verbinden“.

Die Schwierigkeiten, die sich der industriellen Fabrikation des Farbstoffes entgegenstellten, waren außerordentlich groß und hätten manch anderen scheitern lassen. Doch auch hier bewies Perkin eine Beharrlichkeit, die ihn schließlich zum Ziele gelangen ließ. Die technische Chemie befand sich in ihren Anfängen. Erfahrungen über die fabrikmäßige Produktion von Stoffen, die zuvor im Laboratoriumsmaßstab hergestellt worden waren, lagen kaum vor. Jede Apparatur, jeder Teilschritt der technischen Synthese, mußte in mühevoller und kostspieliger Kleinarbeit von ihm selbst entwickelt und ausprobiert werden. Die Ausgangssubstanz Anilin war zu dieser Zeit kein Handelsartikel, deshalb mußte sie Perkin in seiner eigenen Fabrik aus Benzol über Nitrobenzol herstellen. Aber auch die Beschaffung des Benzols stieß in der ersten Zeit auf erhebliche Schwierigkeiten.

Dennoch erschien bereits im Dezember 1856 der erste Farbstoff auf dem Markt, 6 Monate nach Gründung der Fabrik. Eine fast unglaubliche Leistung. Der Leiter und Mitbesitzer Perkin war damals gerade 19 Jahre alt geworden.

Doch nun traten neue, kaum erwartete Schwierigkeiten auf. Das Mauvein wurde kaum gekauft. Es galt, die konservativen englischen Textilfabrikanten und Verbraucher an den neuen Farbstoff heranzuführen. Für jede Gewebeart wurden die besten Farbverfahren von Perkin selbst entwickelt. Darüber hinaus schaffte er ein System des technischen Hilfs- und Beratungsdienstes für seine Kunden, die nur sehr zögernd und mißtrauisch den Farbstoff kauften. Es schien, als ob seine Initiative an der Gleichgültigkeit und dem Beharrungsvermögen der Färber und Fabrikanten scheitern sollte.

Der Anstoß zur entscheidenden Wende mußte schließlich aus dem Ausland, aus Frankreich, kommen. Dort war man dem Mauvein gegenüber wesentlich aufgeschlossener, färbte Gewebe, die, nach England eingeführt, jetzt allgemein begeisterten und die englischen Fabrikanten zwangen, ebenfalls den Farbstoff anzuwenden, wollten sie konkurrenzfähig bleiben. Zwar unterschied sich anfangs der Preis des Mauveins kaum von dem des Platins, und man färbte nur einzelne Seidenfäden, die dann in kostbare Gewebe eingearbeitet wurden. Doch bald wurde





der Farbstoff billiger. Das Mauvein wurde einige Jahre zum Modelfarbstoff, wobei er sich einer außerordentlichen Popularität erfreute. „Mauve on“, sagte ein englischer Schutzmann statt „move on“ (voran), wie eine Anekdote aus jener Zeit berichtet.

Perkin hatte den Anfang gemacht. Er hatte den ersten Anilinfarbstoff entdeckt und fabrikmäßig hergestellt. Dies war ein außerordentlicher Erfolg. Jetzt wurde man überall aufmerksam und begann sich mit dem Anilin eingehender zu beschäftigen. Die Ergebnisse ließen nicht lange auf sich warten. 1862 auf der Londoner Weltausstellung erregten die verschiedensten Anilinfarbstoffe Aufsehen und Bewunderung. Bereits 1867 erreichte der Gesamtwert aller bis dahin erzeugter Teerfarben den Betrag von 1250000 Pfund Sterling, wovon der größte Teil von der englischen Industrie produziert worden war.

Geistiges Zentrum dieser stürmischen Entwicklung war das Institut von Hofmann in London. Er selbst konnte sich mit großem Erfolg an der Vervollständigung der Teerfarbstoffpalette beteiligen. So entwickelte er ein Verfahren zur Herstellung des prächtigen *Fuchsin*farbstoffes, entdeckte mit dem *Rosanilin* die Stammsubstanz weiterer Teerfarbstoffe, fand das herrliche „*Hofmanns Violett*“, das viele Jahre die Mode mitbestimmte, erzeugte Farbstoffe, die als *Jodgrün* und *Methylgrün* in den Handel kamen. Sie alle leiteten sich letzten Endes vom Anilin her.

Viel wichtiger war jedoch, daß er in entscheidendem Maße zur Aufklärung der Struktur dieser Verbindungen beitrug, was nach Bekanntwerden der Benzoltheorie von Kekulé in vollem Umfange möglich war. Jetzt erst ließen sich die weiteren Arbeiten folgerichtig durchführen. An die Stelle des Probierens, des planlosen Suchens trat eine geordnete und zielgerichtete Forschung. Jährlich verließen begabte junge Chemiker gut ausgebildet die Hochschule für Chemie in London, um, von Hofmann mit dem notwendigen Rüstzeug ausgestattet, die Arbeit in wissenschaftlichen Instituten oder in der ständig wachsenden chemischen Industrie aufzunehmen.

Im Jahre 1865 verließ Hofmann London. Er folgte nach zwanzigjähriger Abwesenheit von Deutschland einem Ruf an die Universität Berlin, wo man ihm ein modernes chemisches Institut zur Verfügung stellte. Dieser Wechsel bedeutete mehr als die bloße Umbesetzung

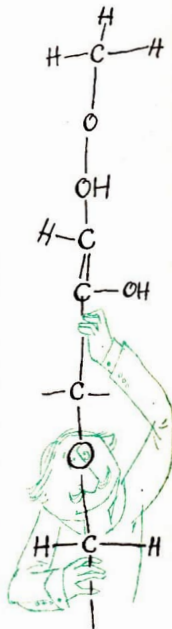
eines Lehrstuhles. „Wären Sie in England geblieben“, so sagte später einmal der bedeutende Farbenchemiker Caro, „so hätten Sie dort wie hier als Organisator des chemischen Unterrichts, als Lehrer und Forscher, als Berater der Industrie und des öffentlichen Wohls, als Seele der chemischen Gesellschaft weitergewirkt, wie ganz anders, wieviel ungünstiger für uns würde sich der Entwicklungsgang der Farbstoffindustrie gestaltet haben!“ Der englische Gelehrte Sir William Ramsay äußerte sich ähnlich, als er 1903 anlässlich einer Feier die Worte aussprach: „Wir alle kennen den Verlust, den England durch Hofmanns Abreise nach Deutschland erlitten hat, und ich drücke die Gefühle aller englischen Männer der Wissenschaft aus, wenn ich sage, daß, hätten wir ihn in unserer Mitte behalten, die große Entwicklung der chemischen Industrie in Deutschland, wenn nicht unterblieben, so doch aufgehalten worden wäre, und daß England die Vormachtstellung erlangt hätte, die jetzt Deutschland besitzt.“

Als Hofmann 1892 in Berlin starb, war in Deutschland eine völlig neue Situation entstanden. Die Zahl der chemischen Betriebe hatte sich in kaum vorstellbarem Maße vergrößert, aus vielen Fabriken, die vorher nur einige Arbeiter beschäftigten, waren Großbetriebe geworden. Außerdem war England in der Produktion von Farbstoffen von der deutschen chemischen Industrie nicht nur erreicht, sondern auch übertroffen worden. Wissenschaftliche Forschung, ein ausgezeichneter Stand der Ausbildung an den Hochschulen im Verein mit der stürmischen Vergrößerung und Konzentration der Fabriken waren die Voraussetzungen dafür.

Mit dem Mauvein fand Perkin im Jahre 1856 den ersten Anilinfarbstoff, den ersten synthetischen Farbstoff überhaupt. Dieses Mauvein war in der Retorte des Chemikers geschaffen worden, war eine Verbindung, für die es in der Natur kein Vorbild gab. Auch die zahlreichen Farbstoffe, die in den folgenden Jahren aus dem Anilin aufgebaut und zum Teil produziert wurden, waren in der Natur nicht bekannt. Immer aber dominierten noch die beiden wichtigsten Naturfarbstoffe, das *Alizarin* des Krapp und der *Indigo*.

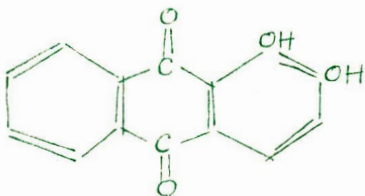
Inzwischen hatte man Erfahrungen sammeln können, hatte vor allem durch die Arbeiten Kekulé ein äußerst wirksames Hilfsmittel bei der Aufklärung der Struktur aromatischer Verbindungen erhalten. So konnte der Angriff auf die Naturfarben gut gerüstet beginnen.

Wenn man etwas herstellen, wenn man etwas aufbauen will, muß man die Einzelteile kennen, muß über die Zusammensetzung und die Struktur Bescheid wissen. Die Summenformel des Alizarin zu bestimmen, bereitete keine großen Schwierigkeiten. Das lernte jeder Student im chemischen Praktikum. Ein Molekül ist aus 14 Kohlenstoff-, 8 Wasserstoff- und 4 Sauerstoffatomen aufgebaut, die Summenformel lautet also $C_{14}H_8O_4$. Doch hatte man mit dieser Feststellung nur wenig erreicht. Viel wichtiger war die Aufklärung der Molekülstruktur, war die Frage, wie diese Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome im Molekül miteinander verknüpft sind.



Die Antwort darauf wollte der erst 27jährige Assistent am Berliner Gewerbeinstitut, Carl Graebe, geben, der 1868 gemeinsam mit seinem Kollegen Carl Liebermann mit der Arbeit zur Konstitutionsaufklärung des *Alizarin* begann.

Beide arbeiteten angestrengt, hatten Glück und Erfolg. Schon nach wenigen Wochen war die Aufgabe gelöst. Das Alizarin, der rote Farbstoff der Krappwurzel, gab sich als das 1,2-Dioxy-Anthrachinon zu erkennen.



Es handelte sich also um eine Verbindung mit einer relativ übersichtlichen und einfachen Struktur, wie man überrascht feststellte. Die Synthese dieses Stoffes konnte nach der geglückten Konstitutionsaufklärung nicht mehr schwierig und lediglich eine Frage der Zeit sein.

Wiederum war es Graebe, der sich sogleich an diese neue Aufgabe machte. Bei der Zerlegung des Krappfarbstoffes erhielt er Anthrazen. Dumas und Laurent, zwei französische Chemiker, hatten diese Substanz bereits 1832 im Steinkohlenteer nachweisen können, wo sie zu 0,5 bis 5 Prozent enthalten ist. Die Summenformel für das Anthrazen war gut bekannt und lautete $C_{14}H_{10}$. Die Struktur ließ deutlich die nahe Verwandtschaft zum Alizarin, zum 1,2-Dioxy-Anthrachinon erkennen. Um das Anthrazen aus dem Steinkohlenteer zu gewinnen, mußte man ihn allerdings hoch erhitzen, denn erst bei Temperaturen um 300°C destillierte es in die Vorlage, wo es sich in Form von farblosen bis schwach gelben kristallinen Blättchen abschied.



Durch eine Zinkstaubdestillation, also unter sehr stark reduzierenden Bedingungen, hatte Graebe dem Alizarin den Sauerstoff entreißen können, wobei es in das Anthrazen überging. Geling es, umgekehrt Anthrazen zu oxydieren, so konnte Alizarin das Oxydationsprodukt sein. Es gelang, schneller als gehofft.

Bereits am 11. Januar 1869 konnte Graebe in Berlin anlässlich einer Sitzung der chemischen Gesellschaft von der geglückten Synthese berichten und als Beweis einige Textilstücke vorlegen, die mit dem künstlichen Alizarin gefärbt waren.

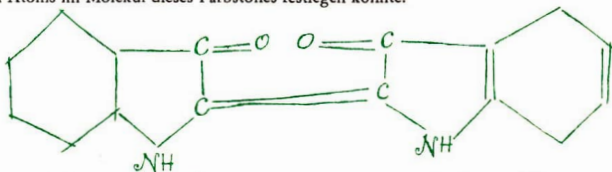
Doch war noch ein sehr entscheidender Schritt auszuführen, sollte die Synthese des Alizarins auch den gewünschten wirtschaftlichen Erfolg haben, sollte sie über das Laboratorium hinaus wirksam sein. Es mußte ein *technisches Verfahren* ausgearbeitet werden, das ermöglichte, ein Alizarin zu erzeugen, das auch im Preis mit dem natürlichen konkurrieren konnte.

Graebe erkannte die Grenzen, die ihm in seinem kleinen und bescheiden eingerichteten Laboratorium im Gewerbeinstitut gesteckt waren. Hier würde es sehr schwer sein, die dazu erforderlichen Versuche im technischen Maßstab zu entwickeln und durchzuführen. So nahm er das Angebot der mächtigen und kapitalkräftigen Badischen Anilin- und Sodafabrik an, in Ludwigshafen für das Werk die technische Synthese auszuarbeiten. Er fand sie in der oxydierenden Alkalischemelze des Anthrazens. Sofort meldete die Badische Anilin- und Sodafabrik Patente in allen wichtigen Ländern an. Am 25. Juni 1869 wurde das englische Patent erteilt. Keinen Tag zu früh, denn bereits am 26. Juni 1869 reichte Perkin ein Patent zur Herstellung von Alizarin aus Anthrazen ein. Er kam einen Tag zu spät.

Im Jahre 1870 kostete ein Kilogramm synthetisch erzeugtes Alizarin noch 60 Mark. Dreißig Jahre später war der Preis auf 1 Mark je Kilogramm gesunken. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts war der Krappanbau in Europa verschwunden. Er lohnte sich nicht mehr.

Aber noch immer herrschte der natürliche *Indigo*.

Vorerst war es der Chemie auch nicht möglich, in diesem Falle an die Stelle des Naturproduktes den entsprechenden Farbstoff zu stellen. Man hatte wohl inzwischen begonnen, hinter das Geheimnis seiner Struktur zu kommen. Doch dieser Farbstoff setzte den Bemühungen der Chemiker einen viel stärkeren Widerstand entgegen als das Alizarin. So mußte Adolf von Bayer, der als Nachfolger von Liebig am chemischen Institut in München lehrte, 18 Jahre unermüdlich forschen, ehe er schließlich 1883 nach unzähligen Versuchen für den Indigo die endgültige und richtige Strukturformel fand und damit den Platz eines jeden Atoms im Molekül dieses Farbstoffes festlegen konnte.



Indigo

Die Formel, die Bayer als Ergebnis seiner Untersuchungen aufstellte, gab die Struktur eines relativ kompliziert gebauten Moleküls wieder. Man mußte erwarten, daß auch die Synthese mehr Schwierigkeiten als beim Alizarin bereiten würde. Zwar konnte Bayer selbst bereits nach kurzer Zeit eine Indigosynthese durchführen, doch besaß sie nur wissenschaftlichen Wert, für die Farbenindustrie war sie indiskutabel. Bayer war bei seinen Laboratoriumsversuchen von Substanzen ausgegangen, die in technisch interessierenden Mengen nicht zur Verfügung standen. Ein so hergestellter Indigofarbstoff wäre deshalb viel zu teuer geworden und hätte nie eine Chance gehabt, sich gegen den weit billigeren natürlichen auf dem Weltmarkt durchzusetzen.

Wieder war es die Badische Anilin- und Sodafabrik, die sich die Bayer'schen Arbeiten sicherte, um zu einer technischen Indigosynthese zu

kommen, wohl wissend, welch enorme Geschäfte zu machen wären. Es sollte allerdings ein außerordentlich mühevoller und kostspieliger Weg werden, der bis zur Erreichung dieses Zieles zurückgelegt werden mußte und der die Geduld der Aktionäre auf eine harte Probe stellte.

Doch davon ahnte man noch nichts, als man bereits 1880 in Ludwigs-hafen mit den ersten Arbeiten begann. 1890 war noch kein entscheidender Fortschritt zu verzeichnen, obwohl die Versuche bereits Millionen gekostet hatten. Da traf aus Zürich eine Nachricht ein, die überraschend und hoffnungsvoll zugleich wirkte. Hier hatte der Chemieprofessor Karl Heumann ein Verfahren entwickelt, bei dem er, vom Anilin ausgehend, unter Verwendung von Chloressigsäure über verschiedene Stufen schließlich Indigo erhielt. Sowohl Anilin als auch Chloressigsäure standen ausreichend zur Verfügung.

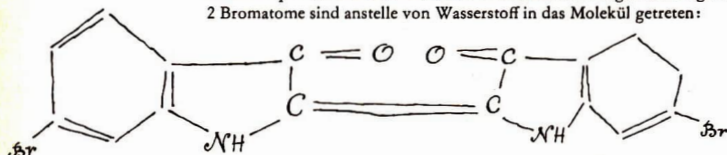
Doch bald mußte man erkennen, daß auch dieses Verfahren nicht die endgültige Lösung darstellen konnte. Man benötigte als Zwischenstufe bei der Synthese eine Alkalischmelze mit Temperaturen um 300°C. Dabei kam es jedoch zu erheblichen Zersetzungen des Endproduktes. Die Ausbeute war deshalb gering, der Preis des so gewonnenen Indigos zu hoch, um mit dem natürlichen konkurrieren zu können.

Im Jahre 1893 war es wieder Heumann, der eine zweite Indigosynthese bekanntgab, wobei er vom Naphthalin ausging, das in reichlichen Mengen aus dem Steinkohlenteer gewonnen werden kann. Über die Anthranilsäure als Zwischenstufe entstand auch diesmal Indigo.

Im Jahre 1897 war es dann soweit. Der erste synthetische Indigo verließ die Fabrik. 17 Jahre waren seit Beginn der Arbeiten verflossen, über 18 Millionen Mark hatten die Versuche gekostet.

Wurde 1897 das Kilogramm des synthetischen Indigos noch mit 16 Mark gehandelt – die gleiche Menge des Naturfarbstoffes kostete 18 bis 20 Mark –, so fiel der Preis des Chemieproduktes 1913 auf 8 Mark für ein Kilogramm und betrug 1927 nur noch 2,70 Mark. Wenn auch die Faktoreien eine Zeitlang versuchten, durch rücksichtslose Ausbeutung ihrer Arbeitskräfte diesen Preissturz mitzuhalten, auf die Dauer waren sie der Entwicklung nicht gewachsen und mußten schließlich die Waffen strecken. Immer mehr Indigoplantagen wurden aufgelöst, bis der Anteil des natürlichen Farbstoffes nur noch einen winzigen Bruchteil der Gesamtmenge ausmachte. Die Badische Anilin- und Sodafabrik aber hatte einen Sieg errungen, der ihr die Vormachtstellung in der chemischen Industrie sicherte.

Vom Indigo ausgehend, wurde eine ganze Gruppe von weiteren Farbstoffen entdeckt. Überrascht konnte Friedländer feststellen, daß der antike *Purpur* ein sehr naher Verwandter des blauen Indigo ist. Lediglich 2 Bromatome sind anstelle von Wasserstoff in das Molekül getreten:



Indem Friedländer die NH-Gruppen des Indigos gegen Schwefelatome ersetzte und damit das Indigomolekül durch Substitutionen geringfügig veränderte, konnte er eine neue Klasse indigoartiger Farbstoffe finden, die nicht nur blaue Farbe besaßen, sondern auch von gelber, roter oder grüner Farbe waren.

Es würde viel zu weit führen, die ganze folgende Entwicklung der Farbenchemie darzustellen. Doch soll wenigstens noch eine wichtige Etappe auf diesem Weg erwähnt werden, bei der es zur Schaffung einer besonders wertvollen Klasse von Farbstoffen kam.

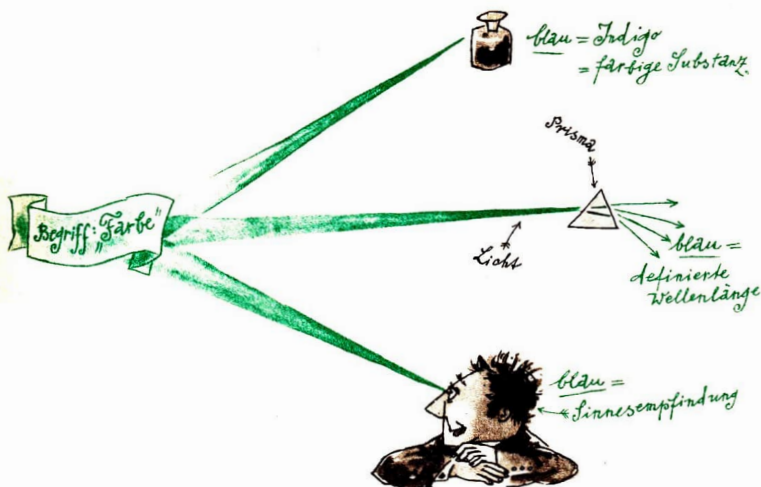
Im Jahre 1901 versuchte der Farbenchemiker René Bohn, der für die Badische Anilin- und Sodafabrik arbeitete, aus Anthrazen, der Ausgangssubstanz bei der Alizarinsynthese, einen indigoähnlichen Farbstoff zu erhalten. Er fand auch tatsächlich einen blauen Farbstoff, der sich durch sehr gute Färbeeigenschaften auszeichnete und darüber hinaus eine außergewöhnlich hohe Wasch-, Reib-, Seifen- und Lichtechtheit zeigte. Er nannte ihn *Indanthren*, abgeleitet von *Indigo* und *Anthrazen*. Der neue Farbstoff fand bald technische Verwendung. Dabei zeigte sich außerdem, daß es durch geringe Änderungen der Ausgangssubstanzen und des Verfahrensweges möglich war, eine ganze Palette solcher Farbstoffe zu finden, die in allen Farbbereichen von außergewöhnlicher, bis dahin unbekannter Echtheit waren. Indanthren wurde in Deutschland zum Warenzeichen und zum Begriff.

Unübersehbar ist die Zahl der heute bekannten synthetischen Farbstoffe. Täglich werden neue entdeckt. Doch nur ein kleiner Teil von ihnen findet technische Verwendung, verlangt man doch, daß sich ein Farbstoff gut auf die Faser aufbringen läßt, hohe Licht- und Waschechtheit zeigt und darüber hinaus preiswert ist. Das sind Forderungen, die sich nicht immer in Einklang bringen lassen. Längst spielen die natürlichen Farbstoffe, die noch vor hundert Jahren fast ausschließlich Verwendung fanden, keine Rolle mehr. Die chemische Industrie kann Farbstoffe weit besser, vielfältiger und billiger produzieren, als sie die Natur hervorzubringen vermag.



Farben und Färben

Wenn zwei dasselbe tun, braucht es nicht immer zum gleichen Ergebnis zu führen. Das ist eine durch viele Beispiele erhärtete Tatsache. Wenn zum Beispiel drei Menschen von *Farbe* sprechen, so kann jeder damit etwas anderes meinen. Der Chemiker will darunter farbige Substanzen verstanden wissen, er spricht von Chromgelb, Ocker oder Indigo. Anders liegen die Dinge bei dem Physiker. Für ihn ist Farbe Licht bestimmter Wellenlänge, ein begrenzter Ausschnitt des Spektrums. Ein Arzt oder Physiologe schließlich versteht unter Farbe den Eindruck einer Sinnesempfindung. Ein bestimmter Reiz, der von den Sehnerven zum Gehirn gelangt, ruft hier die Empfindung „Blau“ oder „Grün“ hervor.



Drei Personen also, von denen jede das Wort Farbe mit einem anderen Inhalt versteht. Daran ändert sich auch nichts, wenn eine Reihe von Querverbindungen eine enge Verwandtschaft zwischen den drei Begriffen schafft. Im Verlaufe der weiteren Betrachtungen werden wir bei der chemischen Deutung bleiben, werden uns also über farbige Substanzen unterhalten und die Möglichkeiten, diese Farben auf andere Gegenstände aufzutragen. Die Freude an der Farbe ist uralte, und die Kunst zu färben und zu malen gehört zu den ältesten Fähigkeiten des Menschen.

Man spricht allgemein von Farben, wenn man Stoffe wie Ocker, Indigo oder Alizarin meint. Das ist jedoch inkorrekt. Wir wollen uns im Verlaufe der weiteren Betrachtungen präziser ausdrücken und zwischen *Farben* und *Farbstoffen* unterscheiden.

Als *Farben*, *Körperfarben* oder *Pigmente* bezeichnet man feste, überwiegend anorganische und in den üblichen Lösungsmitteln unlösliche Partikel. Zu ihrer Verwendung werden sie in einem Farbbindemittel fein verteilt und in solcher Form auf den betreffenden Gegenstand aufgestrichen. Nach dem Erstarren oder Verdunsten des Bindemittels haften diese Pigmente gleichmäßig verteilt auf der Unterlage. Denken wir an die Tuschfarben aus der Schulzeit, an den Kalkanstrich, mit dem man eine Wand verschönt, oder an die vielen farbenprächtigen Lacke.

Anders ist es mit den *Farbstoffen*. Dazu zählt unter anderem das uns bereits geläufige Alizarin oder die große Zahl der Teerfarbstoffe. Wir haben es hier mit organischen Verbindungen zu tun, die natürlichen

oder synthetischen Ursprungs sein können und in Wasser oder einer anderen Flüssigkeit löslich sind. So werden sie zum Färben eingesetzt und in gelöster Form von der Substanz der Faser aufgenommen. Praktische Bedeutung besitzen allerdings nur die Farbstoffe, die sich in Wasser lösen lassen.

Es genügt nicht, daß eine Substanz nur farbig ist. Wir stellen heute an Farben oder Farbstoffe eine Reihe von Forderungen, die wenigstens zum Teil erfüllt sein müssen, sollen sie praktische Verwendung finden. Wird die blaue Farbe des Außenanstriches eines Hauses bereits beim ersten Regen abgewaschen, so ist sie wertlos. Findet sich der Farbstoff eines roten Schals nach der Wäsche in der Lauge wieder, so läßt er sich in der Textilfärberei nicht verwenden, auch wenn er noch so schön und leuchtend wirkt. Das gleiche läßt sich von den Farbstoffen eines bunten Sommerkleides sagen. Man erwartet von ihnen neben der Waschechtheit, daß sie sich auch bei intensiver Sonnenbestrahlung nicht verändern oder zersetzen, wenigstens so lange nicht, wie die Fasern des Gewebes halten. Natürlich werden wir keinen Farbstoff und kein Pigment finden, die alle diese guten Eigenschaften in optimalem Maße in sich vereinigen. Doch kann man feststellen, daß sich Farben und Farbstoffe in einigen Punkten grundsätzlich unterschiedlich verhalten und damit eine auf sie zugeschnittene Färbetechnik bedingen.

Nehmen wir als Beispiel die *Lichtechtheit*. Wir stehen vor den Gemälden alter Meister und sind überrascht von der Frische der Farben, die sich oftmals über viele hundert Jahre erhalten hat. Wenn solche Bilder dennoch etwas nachgedunkelt sind, so ist dies meist auf den Firnis zurückzuführen, der diese lange Zeit nicht ohne Veränderungen überstand. Die Farbpigmente haben jedoch ihre Farbkraft behalten. Wir kennen auch sehr lichtfeste Farbstoffe, doch ist bei ihnen diese Eigenschaft bei weitem nicht in dem Maße ausgeprägt. Das ist auch nicht verwunderlich. Ein großer Teil der Pigmente ist natürlichen Ursprungs, liegt seit undenklichen Zeiten als anorganische Verbindung an der Erdoberfläche vor und war hier einer Art „natürlichen Auslese“ unterworfen. Nur was sehr dauerhaft und beständig war, kann heute noch als Erdfarbe, als Pigment, vorgefunden werden. Wir verstehen jetzt auch, weshalb sich diese Körperfarben durch eine völlige Unlöslichkeit in Wasser auszeichnen. Wären sie auch nur etwas wasserlöslich gewesen, so wären sie im Laufe der Jahrtausende durch Niederschläge von der Erdoberfläche in größere Tiefen oder in die Weltmeere gespült worden.

Als anorganische Verbindungen sind die Körperfarben auch wesentlich





Farbstoffe
in feiner
Verteilung



temperaturunempfindlicher. Sie überstehen oftmals Temperaturen von über 1000°C , während die Farbstoffe wie alle organischen Verbindungen bereits bei wenigen hundert Grad vollständig vernichtet werden.

Natürlich gibt es auch negative Eigenschaften den Farbstoffen gegenüber. So sind die Pigmente im allgemeinen weniger farbkraftig, und oft muß man einem Farbanstrich durch Schönungszusätze, durch Zufügen von Farbstoffen, mehr Leuchtkraft und Tiefe verleihen.

Auch die Form des Auftragens bei den Farbstoffen ist im allgemeinen günstiger als bei den Pigmenten. Erstere wirken schon in sehr feiner Verteilung, während ein Farbanstrich meist in relativ dicker Schicht aufgetragen werden muß. Berücksichtigt man noch das mehr oder weniger starre Farbbindemittel, so läßt sich vorstellen, daß Farbpigmente zum Färben von Textilien usw. ungeeignet sind, da nur Farbstoffe den Griff und die Struktur des Gewebes unverändert lassen.

Doch dürfte aus dem Gesagten bereits hervorgehen, daß sich Pigmente und Farbstoffe nicht ersetzen lassen, sondern sich gegenseitig in ihrer Anwendung ergänzen. Die Auswahl hängt von dem zu färbenden Gegenstand und dem beabsichtigten Farbeffekt ab, und bei der Fülle der unterschiedlichen Materialien ist es zu verstehen, daß nur eine breite Palette von Pigmenten und Farbstoffen in der Lage ist, allen gestellten Anforderungen zu entsprechen.

Beschäftigen wir uns zunächst mit den *Körperfarben*. Man ist leicht geneigt, ihre Bedeutung zu unterschätzen. Der Anteil der Farben und Farbstoffe an der Weltproduktion von Chemieartikeln beträgt einschließlich Lacken und Lösungsmitteln etwa 10 Prozent. Davon entfallen nicht weniger als neun Zehntel auf die Pigmente. Der Anteil der Teerfarbstoffe, deren Produktion sich seit 1860 so stürmisch ausgeweitet hat und die in starkem Maße die Entwicklung der chemischen Industrie beeinflussen, ist heute noch verhältnismäßig gering. Das soll ihre Bedeutung keineswegs schmälern. Es muß aber berücksichtigt werden, daß die Farbstoffe im wesentlichen zur Textilfärberei eingesetzt werden und der Anwendungsbereich der Pigmentfarben dabei ungleich größer ist. Und noch etwas anderes müssen wir beachten. Sowohl Farbstoffe als auch Körperfarben werden in der ganzen Welt benötigt. Während jedoch die Herstellung der Farbstoffe erhebliche wissenschaftliche und technische Kapazitäten verlangt und sich daher auf die Länder mit einer hochentwickelten Industrie konzentriert, lassen sich die Mineralfarben bereits mit wesentlich geringerem Aufwand produzieren. Oft läuft der ganze Prozeß nur auf eine Zerkleinerung und Reinigung der natürlichen Mineralien hinaus. Während in Deutschland der Anteil der Teerfarbstoffe an der Chemieproduktion beträchtlich höher als der Welt-durchschnitt liegt, ist es in den noch wenig industrialisierten Ländern umgekehrt. Die Gewinnung von natürlichen und künstlichen Mineralfarben wie Ocker oder Zinkweiß ist in solchen Ländern ohne größeren Aufwand möglich und wird nicht selten durch reiche Rohstoffgrundlagen begünstigt.

Es wurde bereits erwähnt, daß man mit den Pigmenten allein nicht auskommt, daß sie noch keinen Anstrich ermöglichen. Als lockere und

feinkörnige Pulver würden sie auf dem Untergrund nicht haften und bald abfallen. Dies verhindern die *Farbbindemittel*, denen die Aufgabe zufällt, die unlöslichen Pigmente in eine homogene, mehr oder weniger zähflüssige und streichfähige Form zu bringen und auf dem Untergrund fest zu verankern. Wir können sie als eine Art Klebstoff ansprechen, und es ist kein Zufall, wenn eine Reihe typischer Klebemittel hierzu Verwendung finden.

Leimfarbenanstriche werden unter Anwendung von wasserlöslichen Bindemitteln hergestellt. Daher können sie auch nicht wasserfest sein. Dagegen erwartet man ein gutes Streichvermögen, Wirtschaftlichkeit, ein gefälliges Aussehen des Anstriches sowie Wischfestigkeit. Sie werden vorzugsweise für Innenanstriche verwendet, und man hat es nicht gern, wenn beim Anlehnen an eine so behandelte Wand ein Großteil der Farbe am Anzug haftet.

Viel teurer, aber auch wesentlich dauerhafter, sind die *Ölfarben*, die man durch Vermengen von Pigmenten mit einem Öl erhält. Allerdings kann dazu nicht jedes Öl Verwendung finden. Das Öl muß nach nicht allzu langer Zeit erstarren und darf nicht mehr kleben und schmieren.

Es gibt eine Reihe von Ölen, die auch nach Monaten kaum verändert sind, also ihren zähflüssigen Zustand noch erhalten haben. Sie können natürlich nicht als Farbbindemittel dienen, denn solch ein Anstrich würde sehr lange Zeit klebrig sein. Andere jedoch verfestigen sich bald nach dem Auftragen zu einem zähen und elastischen Film, sie trocknen rasch, wie der Fachmann sagt. Solch trocknende Öle werden als Grundlage der Ölfarbenanstriche verwendet.

An sich erfolgt das Trocknen der Öle schon an der Luft, wobei der Luftsauerstoff eine wesentliche Rolle spielt. Um den Vorgang zu beschleunigen, gibt man *Sikkative*, Trockenstoffe, dazu. In Mengen von 1 bis 5 Prozent den Ölen beigemischt, bewirken sie – wohl auf katalytischem Wege – ein viel schnelleres Trocknen. Wenn man auch den genauen Reaktionsablauf noch nicht kennt, sicher ist auf jeden Fall, daß er letzten Endes auf eine Oxydation der ungesättigten Fette hinausläuft.

Sikkative gibt es in großer Zahl. Man verwendet dazu Verbindungen wie Braunstein, Bleiweiß oder Bleiglätte, also Stoffe, die viel Sauerstoff enthalten und ihn auch recht leicht abgeben. Daneben finden Schwermetallsalze der Palmitin-, Öl- oder Linolensäure immer mehr Verwendung.

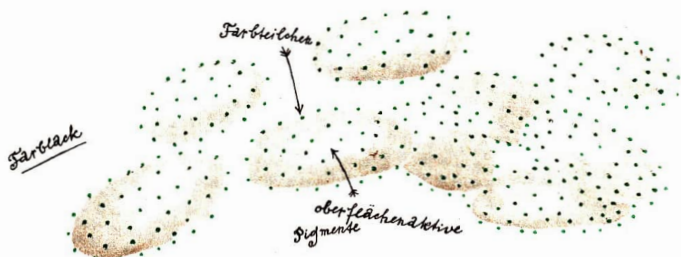
Der bekannte *Leinölfirnis* besteht aus Leinöl, dem man etwa 1 bis 5 Prozent eines Sikkativs beigemischt hat. Dadurch ist er spätestens 24 Stunden nach dem Anstrich zu einer festen und klebfreien Masse erstarrt.

Organische Farbstoffe können in sehr vielen Farbabstufungen hergestellt werden und zeichnen sich überdies durch eine besondere Farbintensität aus. Leider sind sie nicht als Pigmente zu verwenden, da sie in verschiedenen Flüssigkeiten löslich sind und dann nicht mehr die Deckfähigkeit besitzen wie die gröberen Pigmente. Farbstoffe kann man also nicht zu Anstreichzwecken gebrauchen. Um ihnen nun die



← ungeeignetes
Öl verwendet!

Funktionen der Körperfarben zu verleihen, wendet man einen Kunstgriff an. Man verwandelt sie zu relativ großen und unlöslichen Partikeln. Zu diesem Zweck behandelt man verschiedene Niederschläge



und oberflächenaktive Weißpigmente mit einer Farbstofflösung. Tonerdepartikel, Kaolin und eine Reihe anderer Stoffe besitzen die Fähigkeit, die feinen Farbstoffteilchen an sich zu binden, zu adsorbieren, und sie dann recht fest zu halten. Während die festen und großen weißen Körper als Trägersubstanz dienen, wird die Farbgebung durch die adsorbierten Farbstoffe hervorgerufen. Man bezeichnet die Farben als *Farblacke* und wendet sie ähnlich wie die reinen anorganischen Pigmente an.

Von den Farblacken zu unterscheiden sind aber die *Lackfarben*. Sie besitzen heute eine außerordentlich große Bedeutung, da sie zwei Funktionen ausüben. Fahrzeuge, Maschinen, Fenster, um nur einiges zu nennen, erhalten durch den Anstrich ein gefälliges Aussehen und werden darüber hinaus durch den beständigen luft- und wasserfesten Überzug vor Korrosion geschützt.

Grundlage der Lacke sind Harze oder harzähnliche Stoffe, die nach dem Anstrich den schützenden, festen und mehr oder weniger glänzenden Überzug ergeben. Genauso wichtig sind natürlich die Lösungsmittel, die das Harz streich- oder spritzfähig machen. Nach dem Auftragen verdunsten die als Lösungsmittel dienenden organischen Flüssigkeiten mehr oder weniger schnell. In gleichem Maße verfestigt sich der Lacküberzug.

Bis jetzt ist allerdings der Lackanstrich farblos und kommt in dieser Form auch oft zur Anwendung, besonders wenn die schöne Eigenfarbe oder Musterung der durch die Lackierung zu schützenden Gegenstände erhalten werden soll. In den meisten Fällen will man gleichzeitig eine Färbung vornehmen. Man rührt also in das farblose Lackgemenge entsprechende Farbpulver ein, die nach gründlicher Mischung in der Masse gleichmäßig verteilt sind. Durch geeignete Auswahl der Pigmente lassen sich alle uns bekannten Farbtonen erzeugen.

Wir sehen also, daß das Arbeiten mit den Anstrichmitteln schwieriger ist, als man es sich gewöhnlich vorstellt. Die richtige Wahl des Pig-



menten, des Farbbindemittels, weiterer Zusätze sowie die entsprechende Vorbehandlung des Untergrundes entscheiden oft über Aussehen und Beständigkeit des Anstriches.

Aber noch wesentlich komplizierter liegen die Verhältnisse beim Färben, da es hierbei zu einer Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser kommen muß. Denn einmal gibt es eine Reihe sehr unterschiedlich gebauter Fasern und zum anderen ist nicht nur die Zahl der Farbstoffe, sondern auch die der Farbstoffgruppen sehr groß. Es kommt darauf an, für eine bestimmte Faser den Farbstoff zu finden, der von dem Gewebe überhaupt angenommen wird und auf ihm fest haftet. Die Zusammensetzung von Faser und Farbstoff kann meist nicht geändert werden, sie ist eine feststehende Größe. Besonders die Faser muß so genommen werden, wie sie erzeugt wurde, gleich, ob sie natürlichen oder synthetischen Ursprungs ist. Chemische und strukturelle Veränderungen sind im allgemeinen nicht möglich. Treten beim Färbeversuch Schwierigkeiten auf, so wird man zu anderen Farbstoffen greifen und durch geeignete Vorbehandlung oder Änderungen des Vorganges dafür sorgen, daß es schließlich doch zu einer Anfärbung des Gewebes kommt.

Schon seit vielen tausend Jahren versteht es der Mensch, die von ihm hergestellten Gewebe mit den jeweils bekannten Farbstoffen anzufärben. Färben stellte eine handwerkliche Kunst dar, die zu jeder Zeit in hohem Ansehen stand. Doch waren diese Verfahren noch bis vor kurzem rein empirisch, beruhten auf umfangreichen praktischen Erfahrungen und wurden dann in dieser Form immer wieder angewandt und verbessert. Um so wichtiger mußte es erscheinen, sich auch mit der Theorie des Färbeprozesses zu beschäftigen, um aus dem Verständnis der sich dabei abspielenden Reaktionen und Vorgänge einen Weg zu neuen und besseren Verfahren zu finden und neuentwickelte Fasern und Farbstoffe auf schnellstem Wege der Färbetechnik zugänglich zu machen.

Auch heute ist noch lange nicht alles erforscht. Die Vorstellungen über den Ablauf des Färbeprozesses sowie über die Kräfte, die den Farbstoff auf der Faser haften lassen, sind noch lückenhaft. Dennoch sind sie so weit ausgebaut, daß sich aus ihnen grundsätzliche Aussagen ableiten, die bereits wertvolle Schlüsse zulassen.

Beim Färben sind die Eigenschaften, ist das Verhalten von Faser und Farbstoff in gleicher Weise wichtig, da beide Komponenten zueinander in Beziehung treten. Um den Prozeß besser zu verstehen, wird es nützlich sein, sowohl Fasern als auch Farbstoffe entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrem Verhalten beim Färben in Gruppen einzuordnen.

Bei den Fasern können wir unterscheiden:

1. *Zellulosefasern*, die wie Baumwolle oder Leinen natürlicher Herkunft sein können. Zellwolle oder Azetatkunstseide gehören ebenfalls in diese Gruppe, da sie aus Zellulose bestehen, allerdings bei ihrer Erzeugung chemischen Prozessen unterworfen waren.
2. *Eiweißfasern*. Dazu gehören in erster Linie Wolle und Seide.

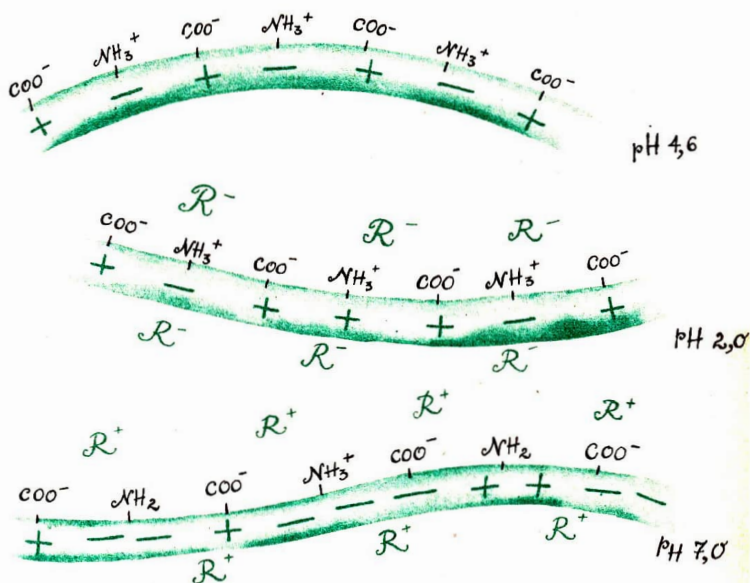


3. *Chemiefasern*. Sie sind ausschließlich synthetisch gewonnen. Heute gibt es bereits eine große Zahl, denken wir nur an Dederon, Lanon, Wolpryla, Prelana usw. In Zukunft wird sich diese Gruppe sicherlich noch wesentlich erweitern. Die Chemiefasern können sehr unterschiedlicher Zusammensetzung sein und in manchen Fällen einer der beiden angeführten Gruppen ähneln.

Bei den *Farbstoffen* interessiert weniger die chemische Zusammensetzung, sondern in erster Linie ihr Verhalten beim Färben. Die *substantiven Farbstoffe* sind Zellulosefasern direkt färbende Substanzen, die also unmittelbar aus der Farbflotte auf die Faser ziehen. Dies ist keineswegs so selbstverständlich, wie es auf den ersten Blick erscheinen mag. Die *Küpfenfarbstoffe*, von denen der Indigo der bekannteste ist, müssen zum Färben erst in eine lösliche und dabei gewöhnlich andersfarbige Form reduziert werden, um schließlich auf der Faser wieder ihre ursprüngliche Zusammensetzung und Farbe zu erhalten. Wieder anders liegen die Verhältnisse bei den *Entwicklungsfarbstoffen*. Eine Färbung wird um so waschfester sein, je unlöslicher der Farbstoff auf der Faser ist. Ein unlöslicher Farbstoff kann aber nicht aus der Farbflotte auf die Faser ziehen. So wird der Farbstoff in wasserlösliche Komponenten zerlegt, die nacheinander auf die Faser gebracht werden, um sich dort zu dem unlöslichen und somit sehr waschfesten Farbstoff umzusetzen. *Basische Farbstoffe* enthalten basisch reagierende Radikale, wie das —NH_2 . Diese verbinden sich mit negativ geladenen Säureresten der Faser zu Salzen, wodurch es zur Anfärbung kommt. Ganz analog verhalten sich die *Säurefarbstoffe*, nur daß hier die Verhältnisse genau umgekehrt liegen. Betrachten wir zum Schluß noch die *Beizenfarbstoffe*. Sie ergeben mit verschiedenen Metallsalzen schwer- oder nichtlösliche Farblacke, die fest auf der Faser haften und eine dauernde Anfärbung bewirken.

Doch wir wollen uns mit dem Mechanismus der Anfärbung noch etwas näher beschäftigen. Sehen wir uns zuerst die Eiweißfaser an, wie sie bei Wolle oder Seide vorliegt. Wie bei allen kompliziert gebauten Eiweißstoffen sind auch in ihren Molekülen gleichzeitig sowohl saure Gruppen, etwa Karboxyl —COOH , als auch basische Radikale, zum Beispiel —NH_2 , enthalten. Im sogenannten isoelektrischen Punkt, der bei einem pH-Wert um 4,6 liegt, sind beide Gruppen dissoziiert, existieren also als geladene Radikale und besitzen den Charakter eines Ions. Dabei liegt die Karboxylgruppe als negativ geladenes —COO^- und die Aminogruppe als —NH_3^+ -Ion vor, wobei sich die Zahl der positiv und negativ geladenen Gruppen das Gleichgewicht halten. Erhöhen wir die Konzentration an freien Wasserstoffionen, was sich in einer Abnahme des pH-Wertes ausdrückt, so wird die Dissoziation der schwachen Karboxylgruppen zurückgedrängt, es entsteht wieder —COOH , und die positiven Ladungen der —NH_3^+ -Radikale überwiegen. Die Faser nimmt der Umgebung gegenüber eine positive Ladung an; sie kann als Kation angesprochen werden. Sind in der umgebenden Lösung Anionen enthalten, das heißt negativ geladene Farbstoffionen, so kommt es zu einer Salzbildung und damit zur Anfärbung.

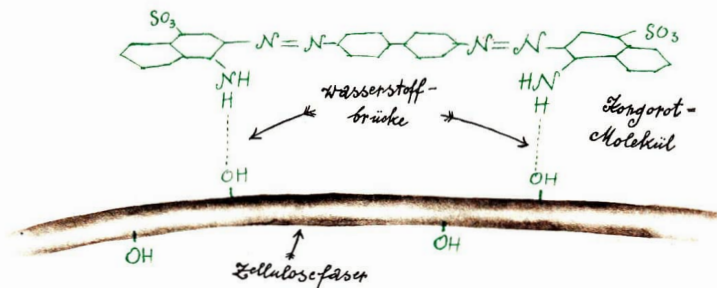




Hier ist also der Färbeprozess als chemischer Reaktionsablauf aufzufassen. Im schwach sauren Gebiet, das heißt bei einem pH-Wert von 4,6 bis 7,0, werden auf der Eiweißfaser die negativ geladenen Säureanionen überwiegen. Die Faser lädt sich negativ auf, und positiv geladene Farbstoffkationen, wie sie die basischen Farbstoffe liefern, werden gebunden und auf der Faser fixiert.

Anders ist es bei den *Zellulosefasern*. Diese sind chemisch relativ indifferent, so daß es hier beim Färbeprozess auf keinen Fall zur Ausbildung von chemischen Verbindungen zwischen Fasersubstanz und Farbstoffmolekül kommt, wie wir es bei der Wolle oder Seide kennenlernten. Vielmehr scheint sich hier ein kolloidchemischer Adsorptionsvorgang abzuspielen, in dessen Verlauf der Farbstoff durch verhältnismäßig lockere Bindungen an die Faser gekettet wird. Die Baumwollfaser besteht aus vielen langgestreckten Zellulosemolekülen. Die Moleküle besitzen keine chemisch aktiven Gruppen, zumindest nicht solche, die leicht dissoziieren. Eine Anfärbung über eine Salzbildung ist also ausgeschlossen. Allerdings finden wir im Zellulosemolekül zahlreiche OH-Gruppen, die aber keinen basischen Charakter besitzen. Doch sind

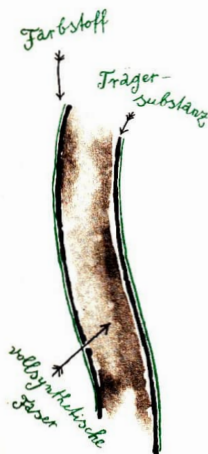
bei einer Reihe von Farbstoffen Radikale enthalten, die sich über sogenannte *Wasserstoffbrücken* lose mit diesen OH-Gruppen verbinden können. Dabei spielt natürlich die Form des Farbstoffmoleküls eine wichtige Rolle. Beim Kongorot sind es die NH_2 -Gruppen, die eine Wasserstoffbrückenbildung ermöglichen. Das Molekül ist langgestreckt,



wobei der Abstand von $-\text{NH}_2$ zu $-\text{NH}_2$ etwa dem von $-\text{OH}$ zu $-\text{OH}$ der Faser entspricht. Es kommt also zunächst zu einer Adsorption von Farbstoffmolekülen an der Faseroberfläche und damit zu einer lockeren Bindung. Allerdings bleibt es nicht dabei, denn nun diffundieren die an der Faser haftenden Farbstoffmoleküle langsam in das Innere der Faser und wandern auf die Plätze zwischen den Zellulosemolekülen. Hier kommt es zu einer stärkeren Adsorption des Farbstoffes an der Fasersubstanz. Durch Zusatz von Salzen wird dieser Adsorptionsprozeß noch verstärkt.

Eine immer größere Rolle spielen heute in unserem Leben die *vollsynthetischen Fasern*, die unter den verschiedensten Bezeichnungen wie Dederon, Nylon, Lanon, Prelana usw. in den Handel kommen. Sie stellen dem Färber teilweise recht komplizierte Aufgaben. Besitzen die Fasern eine kompakte Struktur, so quellen sie in Wasser überhaupt nicht oder nur sehr wenig. Aus diesem Grunde können die Farbstoffmoleküle nicht in die Faser diffundieren. Fehlen schließlich noch auf der Faseroberfläche aktive Gruppen, die eine Reaktion mit den Farbstoffmolekülen ermöglichen, so wird das Färben sehr erschwert. In solchen Fällen muß man auf die Faser zuerst eine Trägersubstanz aufbringen, die wiederum den Farbstoff bindet. Eine Reihe von synthetischen Fasern wie Dederon oder Nylon verhalten sich ähnlich wie Wolle, so daß die dort üblichen Verfahren Anwendung finden können.

Wir haben gesehen, daß bereits das Färben von Fasern einheitlicher Zusammensetzung manche Schwierigkeiten mit sich bringen kann. Praktisch ist es so, daß jede Faser und jedes Gewebe eine eigene Färbetechnik verlangt. Wir können uns vorstellen, wie schwierig es sein wird, Mischgewebe zu färben, etwa aus Zellwolle und Wolle bestehend, von denen



beide Faserarten eine eigene Behandlung verlangen. Auch hier müssen Methoden gefunden werden, die möglichst rationell eine gleichmäßige und dauerhafte Anfärbung ermöglichen.

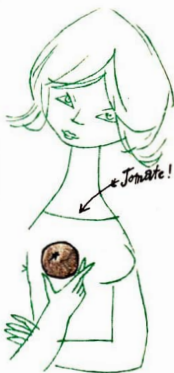
Zum Schluß sei noch mit wenigen Worten auf die *Küpenfärberei* eingegangen, die bereits im Mittelalter in Deutschland praktiziert wurde. Der bekannteste Küpenfarbstoff ist der Indigo. Hier handelt es sich um einen Farbstoff, der in Wasser praktisch unlöslich ist. Dies ist sehr günstig, wenn sich der Farbstoff bereits auf der Faser befindet, denn dann wird er durch Regen oder Waschen nicht abgespült werden können, er wird nicht abfärben. Wie soll man ihn aber erst auf die Faser aufbringen, wenn er nicht löslich ist? Denn nur in dieser Form kann er mit der Faser reagieren.

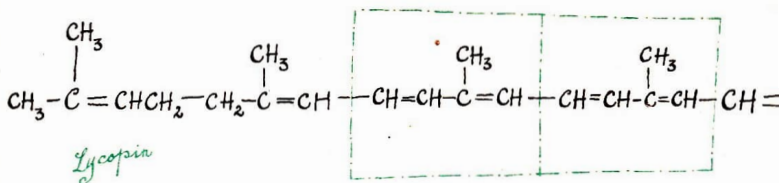
Eine Eigenart der Küpenfarbstoffe kommt dabei zu Hilfe. Sie besteht darin, daß die Küpenfarbstoffe durch Reduktion in die sogenannten *Leukoverbindungen* übergeführt werden können. Die Leukoform des Indigo ist dabei in schwacher Lauge gut löslich, weist allerdings eine viel geringere Farbtiefe auf als der eigentliche Farbstoff. Der Leukoindigo ist schwach gelb bis farblos, während die Farbe des Indigo bekanntlich leuchtend blau ist. Diese Leukoverbindung läßt sich gut auf die Faser ziehen. An der Luft wird dann durch Oxydation der ursprüngliche Farbstoff wieder zurückgebildet, der sich nun in feinsten Verteilung unlöslich auf der Faser befindet.

Warum ist die Tomate rot?

Zugegeben, die Frage ist recht ungewöhnlich, und man ist im ersten Augenblick versucht, sie mit einem Achselzucken abzutun, sie als Scherz aufzufassen und dementsprechend zu behandeln. Wenn darauf überhaupt eine Antwort erfolgt, so wird sie wahrscheinlich lauten: Eine Tomate ist rot, wenn sie ausgereift ist, so wie eine Pflaume blau oder ein Kürbis gelb ist. Das ist gut bekannt und immer schon so gewesen. Weshalb sich also darüber den Kopf zerbrechen?

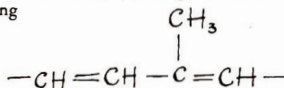
Gewiß, aber weshalb ist sie gerade rot, weshalb nicht blau oder violett? Wir erwidern darauf ganz richtig, daß die rote Färbung wahrscheinlich auf einen Farbstoff, eine rote Verbindung zurückzuführen ist, die von der Pflanze produziert wird. Doch damit haben wir die Frage keineswegs beantwortet, sondern sie lediglich von der Tomate auf den Farbstoff übertragen. So sind wir schließlich vor die Entscheidung gestellt, ob wir alle Farbstoffe in Hinblick auf ihre Farbe als gegebene Tatsachen, als Zufälligkeiten ansehen wollen oder ob bestimmte Zusammenhänge zwischen dem Bau eines Farbstoffmoleküls und seiner Farbe bestehen. Ist das letztere der Fall, so müßte die Beantwortung der oben angeführten Frage gleichzeitig allgemeine Zusammenhänge aufdecken und wichtige Aussagen über chemische Konstitution und Eigenschaften zulassen. Der Farbstoffchemiker würde damit in die Lage versetzt, schon vor der Synthese eines neuen Stoffes sagen zu können,



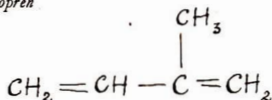


welche Farbe er besitzen wird. Er würde die Synthese in Hinblick auf die gewünschte Farbe unter bestimmten Gesichtspunkten vornehmen können.

Die Verbindung, die der Tomate die gelbrote Färbung verleiht, ist heute dem Chemiker wohl bekannt. Es handelt sich um das *Lycopin*, einen Karotinoidfarbstoff, dessen Zusammensetzung durch Analyse und Synthese als gesichert angesehen werden kann. Dieses Lycopin besitzt eine auf den ersten Blick furchterregende Formel. Bei näherer Betrachtung entpuppt sie sich als ein doch recht unkompliziertes Gebilde, bestehend aus 40 Kohlenstoff- und 56 Wasserstoffatomen, also als ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, der eine ganze Reihe von Doppelbindungen aufweist, die durch Einfachbindungen voneinander getrennt sind. Derartige Doppelbindungen bezeichnet man auch als konjugiert, und wir erfuhren bereits, daß sie sich durch eine beachtliche Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Aber noch mehr können wir aus der Lycopin-formel herauslesen. Gewisse Atomgruppierungen wiederholen sich. Dies gilt für die Anordnung

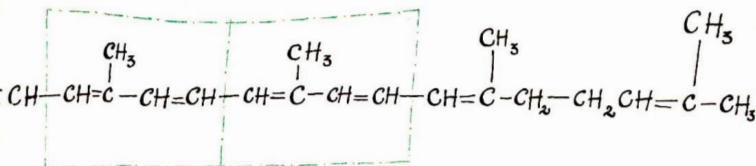


die als Radikal des *Isopren*



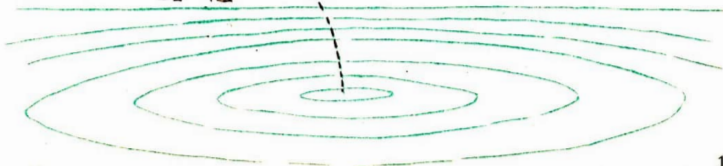
aufzufassen ist. Wir werden später, wenn wir auf Kautschuk und Gummi zu sprechen kommen, mehr von diesem Isopren hören. Im Augenblick soll es uns nur als Bestandteil des Lycopinmoleküls interessieren.

Aber wir sind in der Beantwortung unserer ursprünglichen Frage noch nicht weitergekommen, denn wir wissen noch immer nicht, weshalb das Lycopin mit seiner Bandwurmformel der Tomate eine rote Färbung verleiht. Wir werden erfahren, daß es dafür tatsächlich eine Erklärung gibt. Doch müssen wir dazu etwas weiter ausholen und uns zunächst mit den Begriffen *Licht* und *Farbe* sowie ihren Zusammenhängen vertraut machen.



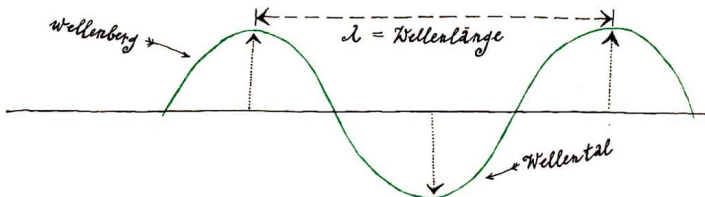
Beginnen wir mit dem *Licht*. Alles wäre dunkel und tot, wenn nicht zahllose Lichtquellen, von denen für uns die wichtigste und mächtigste die Sonne ist, Helligkeit und Energie spenden würden. Von der Menschheit schon immer in seiner Bedeutung erkannt, wurde das Licht als Attribut der Göttlichkeit angesehen, ehe es schließlich eine nüchterne und systematische naturwissenschaftliche Forschung als elektromagnetische Schwingungen bestimmter Wellenlänge erkannte. Lichtquellen sind also als Sender derartiger Wellen anzusehen, als Entstehungs- und Ausstrahlungsort. Diese Lichtstrahlen besitzen natürlich Energie, sind selbst Energie, und zu ihrer Erzeugung muß daher auch Energie aufgewendet werden, die zu einem Teil als Licht erscheint. Im Inneren des Sonnenballes sind es Kernreaktionen von unvorstellbaren Ausmaßen, die unter anderem Wärme- und Lichtenergie frei werden lassen, die bis zu uns auf die Erde gelangt und hier das Leben ermöglicht. Einer Glühlampe führen wir elektrische Energie zu, die wir am Zähler ablesen können und jeden Monat bezahlen müssen. Ein Streichholz spendet beim Anzünden und Verbrennen Licht, weil Energie durch chemische Umsetzung in Freiheit gesetzt wird.

Zum besseren Verständnis der elektromagnetischen Schwingungen müssen wir uns etwas ausführlicher mit dem Wesen derartiger Wellen befassen. Wir kennen Wellen vom Wasser her. Werfen wir einen Stein auf die glatte und ruhige Fläche eines Sees, so geraten die Wasserteilchen in Schwingungen, wobei sie sich lediglich in vertikaler Richtung bewegen. Von der Stelle, wo der Stein die Wasseroberfläche berührte und einen Teil seiner Bewegungsenergie abgab, breiten sich konzentrisch Wellen aus, die aus Wellenberg und Wellental bestehen. Wellenberg



und -tal wechseln sich ab. Die Anzahl solcher Wechsel in einer Sekunde bezeichnet man als *Frequenz* und drückt sie durch den griechischen Buchstaben ν aus. Man mißt die Frequenz in Hertz, wobei 1 Hertz (1 Hz) eine Schwingung, also ein Wechsel von Wellenberg und Wellental, je Sekunde bedeutet.

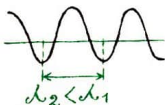
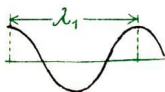
Eine weitere charakteristische Größe ist die Wellenlänge λ . Darunter versteht man den Abstand von Wellenberg zu Wellenberg. Ein leichter Windstoß erzeugt auf einer glatten Wasserfläche Wellen geringer Länge, während die Dünung auf See Wellenlängen von vielen Metern aufweisen kann.



Schließlich wäre noch die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* c interessant, die wir zum Beispiel in Metern je Sekunde angeben können. Je größer c ist, desto schneller breitet sich die Schwingung aus. Bei unseren Wasserwellen, die wir durch den Steinwurf erzeugten, können wir c mit Stoppuhr und Bandmaß bequem ermitteln. Hier beträgt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit allenfalls wenige Meter je Sekunde und meist noch weniger. Das Licht dagegen scheint sich momentan auszubreiten, scheint die Entfernung vom Entstehungsort zum Empfänger unendlich schnell zurückzulegen. Doch kommt auch dem Licht eine Geschwindigkeit zu, die allerdings so groß ist, daß sie mit den üblichen Methoden nicht mehr zu messen ist. Man hat sie auf verschiedene Weise bestimmt und festgestellt, daß die Lichtgeschwindigkeit 300 000 km in der Sekunde beträgt.

Zwischen diesen drei Größen besteht die Beziehung

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (1)$$



oder in Worten ausgedrückt: Die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist gleich dem Produkt von Wellenlänge und Schwingungszahl. c ist bei den elektromagnetischen Schwingungen, also auch beim Licht, konstant.

Infolge des konstanten Wertes für c ergibt sich, daß λ und ν voneinander abhängig sind, und zwar derart, daß bei einer Verringerung der Wellenlänge die Frequenz zunehmen wird und umgekehrt. Wir können uns dies an einer Zeichnung klarmachen. Ist die Wellenlänge λ_2 nur $\frac{1}{5}$ von λ_1 , so muß die Schwingungszahl ν_2 5mal größer sein als ν_1 , soll sich die Schwingung mit gleicher Geschwindigkeit ausbreiten.

Wir hörten schon, daß Licht nicht die einzige Form elektromagnetischer Schwingungen darstellt, daß die Skala weitaus umfangreicher ist. Es beginnt mit den *Radiowellen*, die wir in Lang-, Mittel-, Kurz- und seit einiger Zeit auch in Ultrakurzwellen unterteilen. Langwellen mit einer Frequenz von vielleicht 300 Kilohertz, die also je Sekunde 300000mal schwingen, weisen eine Wellenlänge von

$$300\,000\,000 : 300\,000 = 1000 \text{ Meter}$$

auf, wobei wir die Gleichung (1) in $c/\nu = \lambda$ umformten und für c 300000000 Meter je Sekunde eingesetzt haben.

Mit abnehmender Wellenlänge gelangen wir über die für das Fernsehen bedeutsamen Ultrakurzwellen zu den ultraroten oder *Wärmestrahlen*, die eine Wellenlänge von 1 bis $\frac{1}{1000}$ Millimeter aufweisen. Wir können sie nicht sehen, wohl aber als Wärme empfinden im Gegensatz zu den Rundfunkwellen, für die wir überhaupt kein Organ besitzen.

Schwingungen mit noch kürzeren Wellenlängen von $\lambda = \frac{8}{10\,000}$ bis $\frac{4}{10\,000}$ Millimeter empfinden wir als Licht. Entsprechend der Gleichung

$\nu = c/\lambda$ errechnet sich die Frequenz zu $4 \cdot 10^{14}$ bis $8 \cdot 10^{14}$, das heißt

400 Billionen bis 800 Billionen Schwingungen in der Sekunde! Hier versagt meist unser Vorstellungsvermögen. Für diese kleinen Wellenlängen hat man eine zweckmäßigere Einheit eingeführt und mißt in nm, Nanometer. 1 nm ist der millionste Teil eines Millimeters, also 10^{-6} Millimeter oder 10^{-9} Meter. Üblich ist auch die ältere Ängströmeinheit, wobei 1 Å der zehnmillionste Teil eines Millimeters, also 10^{-7} Millimeter beträgt. Die Wellenlängen für das sichtbare Licht liegen demnach zwischen 400 und 800 nm oder 4000 und 8000 Å.

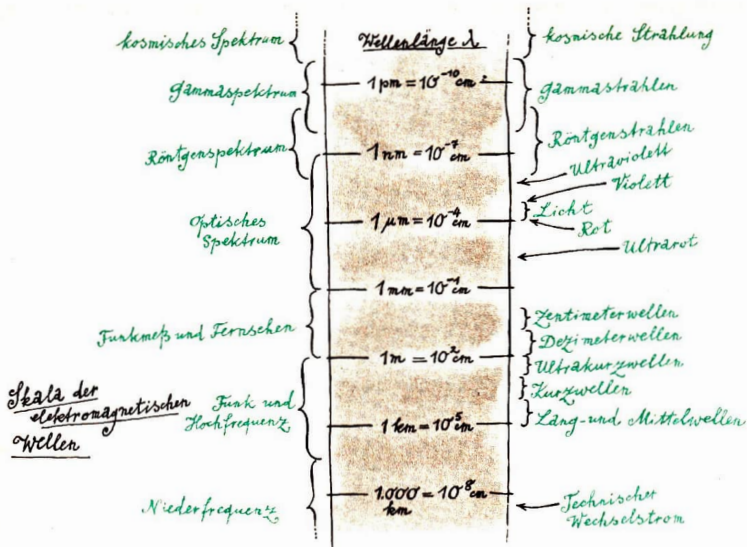
Aber damit sind wir noch lange nicht am Ende der Skala. Bei Wellenlängen von weniger als 400 nm spricht man von *ultravioletter Strahlung*, die wir zwar nicht mehr sehen können, die aber dennoch recht unangenehm und deutlich spürbar in Erscheinung treten kann. Als Bestandteil der Sonnenstrahlung können sie bei einem zu intensiven Sonnenbad die Haut schädigen und den bekannten Sonnenbrand erzeugen. Daraus entnehmen wir auch, daß die Energie der Strahlung mit zunehmender Frequenz wächst. Dies erscheint uns durchaus plausibel, denn je häufiger eine Welle schwingt, desto energiereicher muß auch das System sein.

An die ultravioletten Strahlen schließen sich die durchdringenden und noch energiereicheren *Röntgenstrahlen* an und endlich die bei Kernreaktionen frei werdende Gammastrahlung. Zuletzt kommt die alles durchdringende, vom Weltraum auf die Erde gelangende *Höhenstrahlung*. Bei dieser beträgt die Wellenlänge weniger als $\frac{1}{100}$ nm, nur Bruchteile eines millionstel Millimeters.

Wie wir also sehen, umgeben uns Wellen von vielen Kilometer Länge bis zu wenigen milliardstel Millimeter. Nur ein ganz winziger Teil dieser Wellen wird als sichtbares Licht empfunden.

Wir erfuhren bereits, daß elektromagnetische Wellen Energie darstellen. Um 1900 konnte der deutsche Physiker Max Planck beweisen,





daß diese Energie kleinste Einheiten, sogenannte *Quanten*, aufweist, die gewissermaßen die kleinste Energiemünze darstellen. Sie sind für die Energie etwas Ähnliches wie die Atome für die Stoffe. Die Energie eines solchen Quants ist gemäß der Gleichung

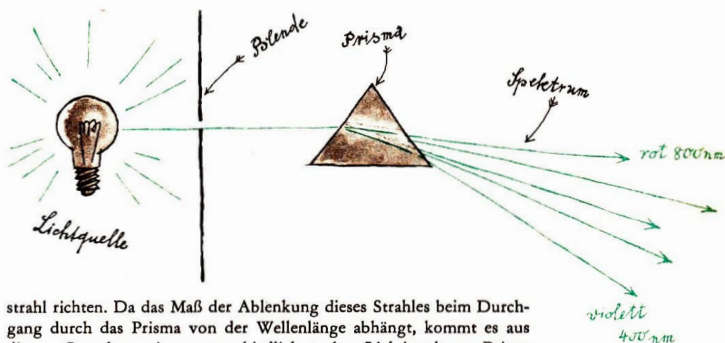
$$E = h \cdot \nu$$

allein abhängig von der Schwingungszahl ν , da h eine Konstante ist. Je größer ν oder, was gleichbedeutend ist, je kleiner λ wird, desto größer wird auch die Energie dieser Strahlungsquanten sein. Da die Strahlung als Summe der betreffenden Energiequanten anzusehen ist, wird somit auch die Strahlungsenergie größer werden. So sind die kurzwelligen Röntgenstrahlen wesentlich energiereicher als zum Beispiel die langwelligen Infrarotstrahlen. Licht mit einer Wellenlänge von 800 nm enthält weniger Energie als solches mit λ von 400 nm.

Nach diesen Vorbemerkungen wollen wir uns nun speziell den Strahlen mit einer Wellenlänge zwischen 800 und 400 nm zuwenden, dem *sichtbaren Licht*.

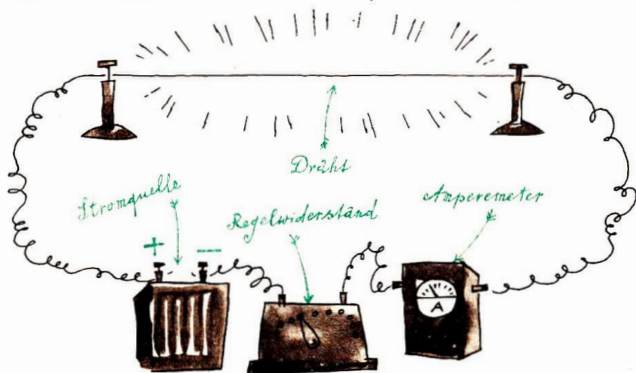
Das Licht schlechthin stellt ein Gemisch aller möglichen Wellenlängen im Bereich zwischen 400 und 800 nm dar. Eine Zerlegung dieses Lichtes in seine Wellenlängen ist leicht durchzuführen, und jeder kann es selbst tun. Wir benötigen dazu lediglich ein prismatisch geformtes Glasstück, auf das wir unter einem bestimmten Winkel einen Licht-





strahl richten. Da das Maß der Ablenkung dieses Strahles beim Durchgang durch das Prisma von der Wellenlänge abhängt, kommt es aus diesem Grunde zu einer unterschiedlich starken Lichtbrechung. Bringt man hinter das Prisma einen glatten Hintergrund, so wird man anstelle des vielleicht erwarteten hellen Lichtfleckes ein farbiges *Spektralband* finden mit den Farben, wie wir sie beim Regenbogen erblicken können, also Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau und Violett. Natürlich sind dies nur die Hauptfarben, zwischen denen viele Übergänge bestehen. Insgesamt lassen sich im Sonnenspektrum etwa 160 verschiedene Farbtöne unterscheiden. Mehr schafft unser Auge nicht.

Rot als die eine Begrenzung des sichtbaren Spektrums besitzt mit $\lambda = 800 \text{ nm}$ die größte Wellenlänge. Aus der Gleichung $c = \lambda \cdot \nu$ und $E = h \cdot \nu$ folgt unmittelbar, daß in diesem Falle die Schwingungszahl relativ klein und damit auch der Energiebetrag dieser Lichtquanten gering sein muß, jedenfalls geringer als beim violetten Teil des Spektrums, für das die Wellenlänge bei 400 nm liegt. Der Energieinhalt der Lichtstrahlung wächst also von Rot nach Violett. Wir können diese Tatsache an einem Widerstandsdraht studieren, den wir durch Hin-



durchleiten von elektrischem Strom zum Glühen bringen. Ist die durchgeschickte Strommenge gering, so wird der Draht nur schwach, wird rot glühen. In dem Maße, wie ich die elektrische Energie vergrößere, erhöhe ich auch die Anregungsenergie, und die Farbe des vom glühenden Draht ausgestrahlten Lichtes wird von Rot über Gelb nach Weiß verlaufen. Während beim roten Glühen nur Strahlen mit einer Wellenlänge von 700 bis 800 nm ausgesandt werden, sind es bei zunehmender Erhitzung immer mehr Strahlen mit kleinerer Wellenlänge. In ihrer Gesamtheit ergeben sie weißes Licht, wie es uns auch die Sonne sendet. Lichtquellen, die farbiges Licht aussenden, liefern nur Strahlen einer Wellenlänge beziehungsweise eines eng begrenzten Wellenbereiches. Eine grünes Licht aussendende Quelle gibt nur Strahlen mit Wellenlängen zwischen 500 und 550 nm ab.

Doch nur die wenigsten der uns umgebenden Körper sind direkte Lichtquellen, das heißt erzeugen Strahlen und senden sie aus. Die weit- aus meisten Gegenstände sind selbst dunkel und reflektieren nur das



auf sie auftreffende Licht, wobei sie sichtbar werden. Weshalb sind aber die Schuhe an unseren Füßen schwarz, der Bogen Papier vor uns auf dem Tisch weiß und die Tassen im Schrank blau? Wie ist die Farbigkeit dieser Gegenstände zu erklären, da doch in jedem Falle die Zusammensetzung des auffallenden Lichtes gleich ist?

Dies zu verstehen, wird uns jetzt nicht mehr schwerfallen. Ein Gegenstand wird dann weiß erscheinen, wenn er alles Licht, das auf ihn trifft, wieder zurückstrahlt. Lediglich der Weg, die Richtung der Strahlen, wird geändert, nicht aber die Zusammensetzung. Wenn nun ein anderer Körper alles Licht, also alle auftreffende Energie in sich aufnimmt, absorbiert, so kann er nichts mehr reflektieren. Jetzt gehen keine Lichtstrahlen von ihm aus, die unser Auge treffen würden. Wir müssen diesen Körper als schwarz empfinden. Bei den erwähnten blauen Tassen im Schrank können wir zwei Möglichkeiten unterscheiden. Einmal ist es denkbar, daß von den Lichtquanten aus dem sichtbaren Bereich der Lichtwellen alle mit Ausnahme derer absorbiert werden, die in uns den Eindruck Blau hervorrufen. Aber es gibt noch eine zweite Möglich-

keit, die für die meisten Fälle auch tatsächlich zutrifft. Werden nämlich nur die Wellenlängen um 590 nm (wir empfinden sie als orangefarbenes Licht) absorbiert, so ruft der Rest der reflektierten Strahlung in seiner Gesamtheit ebenfalls die Farbe Blau hervor. Orange und Blau sind demnach zwei Farben, die zusammen Weiß ergeben, sich zusammen zu Weiß ergänzen. Man bezeichnet solche Paare als *Komplementärfarben*. Man kennt noch eine ganze Reihe andere. Sie sind in der kleinen Tabelle zusammengestellt, da ihre Kenntnis für das spätere Verständnis notwendig ist.

Absorbiertes Licht		Beobachtete Farbe
Wellenlänge in nm	Dazugehörige Farbe	
400	violett	grüngelb
425	indigoblau	gelb
450	blau	orange
490	blaugrün	rot
510	grün	purpur
530	gelbgrün	violett
550	gelb	indigoblau
590	orange	blau
640	rot	blaugrün
730	purpur	grün

Nimmt also ein Gegenstand von dem auffallenden weißen Licht die Strahlen mit der Wellenlänge um 490 nm auf, so ergibt die Summe der reflektierten Strahlung die Farbe Rot. Dies ist – um auf den Ausgangspunkt unserer Betrachtungen zurückzukommen – auch bei den roten Tomaten der Fall. Wir erfuhren schon, daß der Farbstoff Lycopin dafür verantwortlich ist. Doch die Gründe sollen uns nun interessieren.

Bekanntlich setzt sich ein Molekül aus Atomen zusammen, die wiederum aus Kern und Elektronenschale bestehen. Bei den meisten organischen Verbindungen, die uns in diesem Zusammenhang ausschließlich interessieren, wird die Bindung zwischen den Atomen durch gemeinsame Elektronenpaare bewirkt. Bei Einfachbindungen ist nur eine, bei Doppelbindungen sind zwei und bei Dreifachbindungen drei gemeinsame Elektronenpaare vorhanden. Eben diese Elektronenpaare sind in der Lage, Strahlungsenergie aufzunehmen, zu absorbieren. Dabei werden sie in einen energiereicheren Zustand versetzt, werden *angeregt*, wie der terminus technicus dafür lautet. Natürlich wird diese Energie nicht nur aufgenommen und fortwährend gespeichert, wie es etwa in einem Stausee der Fall ist. Vielmehr währt dieser angeregte Zustand eines Elektrons nur sehr kurze Zeit, und unter Abgabe der aufgenommenen Energie, allerdings in anderer Form, wird wieder der ursprüngliche Zustand erreicht, der bis zum Auftreffen des nächsten Strahlungsquants bestehen bleibt. Dieses Spiel wiederholt sich dann immer wieder von





neuem. Es ist wie bei einem Wechselautomaten, der bei Einwurf von einem Markstück zwei 50-Pfennig-Münzen auswirft. Da nach dem Einwurf von 1 DM der gleiche Betrag, allerdings in anderen Einheiten, abgegeben wird, bleibt der im Automaten enthaltene Geldbetrag auch bei fortwährender Benutzung gleich. Lediglich in der kurzen Zeit zwischen Einwurf und Ausgabe enthält er eine Mark mehr als der Norminhalt. Er befindet sich während dieses Augenblicks in einem „angeregten Zustand“.

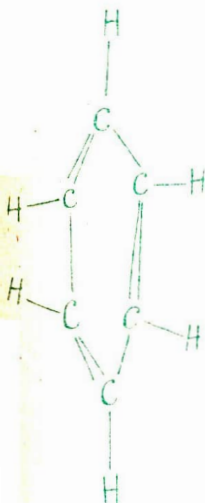
Wir haben es hier mit einem dynamischen Zustand der Elektronen in den Molekülen der betreffenden Verbindungen zu tun.

Elektronenpaare, die zur Ausbildung einer Einfachbindung beitragen, sind recht fest und unbeweglich. Dies drückt sich auch in der Stabilität der gesättigten Verbindungen aus. Solche Elektronen werden nur schwer anzuregen sein, und die Energie der Strahlungsquanten, wie sie im Bereich des sichtbaren Lichtes vorkommen, ist dafür nicht ausreichend. Erst bei der energiereicheren kurzwelligeren ultravioletten Strahlung ist es der Fall. Dieses Ultraviolett ist für uns visuell nicht zu erfassen, während der sichtbare Teil der Strahlung vollkommen reflektiert wird. Obwohl solche Verbindungen farblos oder weiß erscheinen, absorbieren sie Strahlung, allerdings nur im Bereiche des ultravioletten und damit für unser Auge uninteressanten Lichtes. Dies ist zum Beispiel beim Benzol oder Paraffin der Fall. Aber noch sehr viele andere weiße oder farblose Verbindungen könnten wir in diese Gruppe einreihen. Sie sind, streng physikalisch gesehen, farbig, doch wir können dies nicht empfinden. Lebewesen, die ein Organ für derartige Wellenlängen besitzen, werden hier „Farbunterschiede“ registrieren und also auch Benzol oder Äther als „farbig“ ansprechen.

Die Elektronen der Doppelbindungen sind beweglicher. Dadurch werden sie bereits durch langwelligere Strahlung in Schwingungen versetzt und angeregt. Je mehr solcher Doppelbindungen im Molekül vorhanden sind, desto weiter verschiebt sich die Absorptionsgrenze in das Gebiet des sichtbaren Teils des Lichtes, und die Verbindungen beginnen uns farbig zu erscheinen. In besonderem Maße gilt das Gesagte für konjugierte Doppelbindungen. Dabei vertieft sich entsprechend der Tabelle die beobachtete Farbe von Grüngelb über Rot und Blau nach Grün entsprechend der Wellenlänge des absorbierten Lichtes.

Wir wollen uns diese Verhältnisse einmal an einem Beispiel veranschaulichen. Benzol besitzt zwar 3 Doppelbindungen, doch hörten wir bereits, daß sie mit den üblichen nicht ohne weiteres zu vergleichen und stabil sind. So vermag nur recht kurzwellige und energiereiche Strahlung anzuregen. Es wird also nur das ultraviolette Licht mit der Wellenlänge von 270 nm absorbiert. Der sichtbare Bereich zwischen 400 und 800 nm wird vollständig reflektiert beziehungsweise passiert die Verbindung ohne Veränderung. Benzol erscheint uns deshalb farblos, als eine wasserklare Flüssigkeit.

Werden zwei Benzolradikale miteinander verbunden, so erhalten wir das Diphenyl $C_6H_5-C_6H_5$. Diese Verdopplung der Zahl der Doppelbindungen im Molekül wirkt sich nur insofern aus, als jetzt bereits



Strahlen mit einer Wellenlänge von etwa 315 nm absorbiert werden. Auch hier befinden wir uns noch im Ultravioletten, das Diphenyl ist eine farblose Verbindung. Werden nun in das Molekül mehr ungesättigte Verbindungen eingebaut, so verschiebt sich die Grenze der Absorption immer weiter in das Gebiet der langwelligeren Strahlen. Schließlich wird sichtbares Licht absorbiert, und die Verbindungen werden farbig. Die folgende Übersicht zeigt uns dies:

C_6H_6 farblos	Absorption bei 270 nm (ultraviolett)
$C_6H_5-C_6H_5$ farblos	Absorption bei 315 nm (ultraviolett)
$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ farblos	Absorption bei 340 nm (ultraviolett)
$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ farblos	Absorption bei 360 nm (ultraviolett)
$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ grüngelb	Absorption bei 400 nm (violett)
$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ gelb	Absorption bei 425 nm (indigoblau)
$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ orange	Absorption bei 450 nm (blau)
$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ rotorange	Absorption bei 480 nm (blaugrün)

Sehen wir uns jetzt noch einmal die Formel für den roten Farbstoff der Tomate, für das Lycopin, an. Trotz vieler Abweichungen zeigt sie doch mit dem letzten Glied dieser Reihe insofern Gemeinsamkeiten, als wir es in beiden Fällen mit einer erheblichen Zahl von konjugierten Doppelbindungen im Molekül zu tun haben, lediglich mit dem Unterschied, daß es beim Lycopin mehr sind. Dadurch wird der Absorptionsbereich noch stärker zum langwelligen Licht verschoben und liegt bei etwa 490 nm im Blaugrün. Der reflektierte beziehungsweise hindurchtretende Anteil des Lichtes erscheint uns rot.

Es ist unschwer einzusehen, daß es bei einer Veränderung der Ketten, bei einer Vergrößerung der Zahl von konjugierten Doppelbindungen, zu einer weiteren Verschiebung des absorbierten Lichtes in den Bereich größerer Wellenlängen kommen wird, wobei sich auch die Farbe entsprechend verändert. Um bei unserem Beispiel zu bleiben: Die Verbindung $C_6H_5-(CH=CH)_{11}-C_6H_5$ besitzt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 530$ nm, woraus sich eine violette bis schwarze Farbe ergibt. Ein sehr schönes Beispiel für das Gesagte bieten kondensierte aromatische Verbindungssysteme, das heißt Verbindungen mit mehreren Benzolkernen im Molekül. Benzol C_6H_6



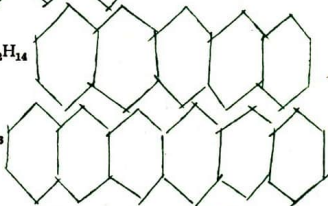


sind uns bereits bekannt. Sie absorbieren nur energiereiche Strahlung, das heißt, sie erscheinen unserem Auge als farblos bis weiß. Das



ist orangefarbig, das Pentazen $C_{22}H_{14}$

blau, während das Hexazen $C_{26}H_{18}$



grün ist. Sehr deutlich geht hervor, daß mit zunehmender Zahl von Benzolkernen im Molekül und damit an absorptionsfähigen Doppelbindungen auch weniger energiereiche Strahlung aufgenommen wird, die Farbe der Verbindungen sich deshalb vertiefen muß.

Somit haben wir bereits wesentliche Zusammenhänge zwischen dem Bau der Moleküle und ihrer Farbe aufdecken können. Aber man ist noch auf weitere Eigentümlichkeiten gestoßen.

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts prüfte man systematisch die damals bekannten Farbstoffe hinsichtlich ihrer Konstitution und Farbe. Zu jener Zeit war die Farbstoffchemie ein noch junger Zweig. Erst 1856 hatte Perkin mit dem Mauvein den ersten Anilinfarbstoff herstellen können. Doch immer mehr neue Farbstoffe wurden in den folgenden Jahren entdeckt, Farbstoffe, die man zuvor nur in der Natur gefunden hatte oder für die es bisher noch keine natürlichen Vorbilder gab. Man ahnte bald, das sich hier ein Gebiet auftat, das sehr umfangreich sein würde und noch manche Überraschungen bereithielt. Aus diesem Grunde war man besonders stark daran interessiert, irgendwelche Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Farbe zu finden, um die weitere Erforschung nicht allein dem Zufall überlassen zu müssen. Vielmehr war man bestrebt, durch eine gerichtete Forschung schneller zu Erfolgen zu kommen.

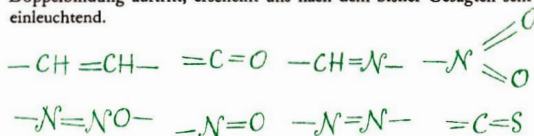
Stellen wir uns eine Landschaft vor, die zahlreiche Seen aufweist, die unregelmäßig und in recht großen Abständen über das Land verteilt sind. Wir beabsichtigen, alle diese Gewässer aufzusuchen, und machen uns auf den Weg. Marschieren wir ohne Karte und Plan, so werden wir

wohl dann und wann durch Zufall auf einen See stoßen, sehr oft werden wir aber auch eine falsche Richtung einschlagen oder dicht an einem See vorübergehen, ohne es zu merken. Besitzen wir dagegen einen Lageplan, so werden wir unsere Aufgabe sehr viel schneller und erfolgreicher lösen können. Je genauer der Plan, je zuverlässiger die Karte ist, desto leichter wird es für uns sein.

So auch bei den Farbstoffen. Gelang es hier, Zusammenhänge zwischen Bau der Moleküle und der Farbe zu finden, so brauchte man die weiteren Arbeiten nicht allein vom Zufall abhängig zu machen. Vielmehr wäre es dann möglich, die Arbeit auf Schwerpunkte zu orientieren und in vielen Fällen durch bewußte Änderung der Molekülzusammensetzung eine gewünschte Farbe zu erhalten.

Wenn es auch nicht möglich gewesen ist, das gesteckte Ziel in vollem Umfange zu erreichen, so wurden doch wertvolle Erfolge erzielt, die neue Erkenntnisse vermittelten und bereits Bekanntes unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenfaßten.

Im Jahre 1876 konnte der Chemiker Witt, dessen Arbeitsgebiet die Farbstoffchemie war, feststellen, daß in jeder gefärbten organischen Verbindung bestimmte Molekülgruppen enthalten sind. Er bezeichnete diese Gruppen als *Chromophore*, als Farbträger. Bereits Witt rechnete dazu die unten angeführten Radikale, die in zunehmendem Maße dazu befähigt sind, durch ihr Vorhandensein den Verbindungen eine Färbung zu erteilen. Daß dabei in jeder chromophoren Gruppe wenigstens eine Doppelbindung auftritt, erscheint uns nach dem bisher Gesagten sehr einleuchtend.



Die Bedeutung der Chromophore soll an einem sehr augenscheinlichen Beispiel gezeigt werden.

Von der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ erfuhren wir bereits, daß sie farblos ist, also ultraviolette Licht absorbiert. Wird jetzt das $-\text{CH}=\text{CH}-$ durch andere chromophore Gruppen ersetzt, so ergeben sich in bezug auf die Absorption auch andere Verhältnisse. So absorbiert das Benzanilin $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ Licht mit einer Wellenlänge von 330 nm, ist also ebenfalls noch farblos. Das Azobenzol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ erscheint dagegen orangefarbig, weil das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 450$ nm liegt. Im Gebiet noch größerer Wellenlängen, nämlich bei $\lambda = 620$ nm, liegt beim Thiobenzophenon $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_5$ der Schwerpunkt der Absorption. Die Farbe ist hier ein Blau.

Allerdings wird in den seltensten Fällen nur eine chromophore Gruppe ausreichend sein, um die Absorption bereits in den sichtbaren Teil des Lichtes zu verschieben. Meist sind mehrere Gruppen erforderlich, wie auch aus den vorhergehenden Beispielen zu ersehen ist. Während zum Beispiel das farblose Azeton $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ mit nur einer chromo-



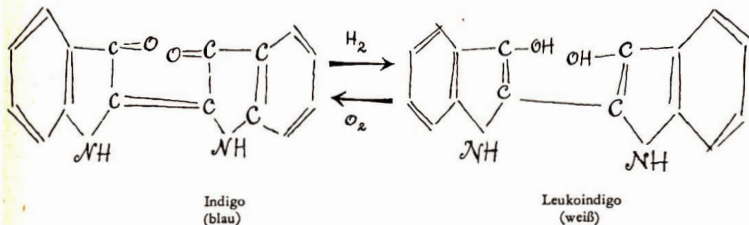
phoren Gruppe versehen ist, hat das Diazetyl $\text{CH}_3\text{—CO—CO—CH}_3$ bereits eine gelbe und das Triketopentane $\text{CH}_3\text{—CO—CO—CO—CH}_3$ mit 3 Chromophoren eine orange Farbe. Es findet hier eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von Ultraviolett nach Blau statt.

Weiterhin unterschied Witt noch andere Radikale, die für die Farbe einer Verbindung eine Rolle spielen. Obwohl diese Gruppen für sich allein nicht imstande sind, einem an sich farblosen Molekül eine Färbung zu erteilen, also nicht als Chromophore angesprochen werden können, tragen sie doch durch ihre Anwesenheit zur farbvertiefenden Wirkung bei bereits vorhandenen chromophoren Gruppen bei. Witt nannte sie *Auxochrome*, Farbverstärker. Auxochromen Charakter besitzen das —O—CH_3 , —OH , —NH_2 , —NHR und —NR_2 , wobei R ein beliebiger Rest, zum Beispiel —CH_3 sein soll. In der folgenden Reihenfolge wächst die farbverstärkende Wirkung der Gruppen:

$\text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—OH}$ Absorptionsmaximum bei 425 nm	Farbe: Tiefgelb
$\text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$ Absorptionsmaximum bei 450 nm	Farbe: Gelbrot
$\text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—H(CH}_3)_2$ Absorptionsmaximum bei 490 nm	Farbe: Tiefrot

Bis auf den endständigen Substituenten sind die Formeln für die drei Verbindungen völlig identisch. Wenn sich dennoch die Farbe von Gelb über Gelbrot nach Rot ändert, so ist dies auf den Wechsel der auxochromen Gruppen —OH über —NH_2 nach $\text{—N(CH}_3)_2$ zurückzuführen, da in dieser Reihenfolge die farbverstärkende Wirkung wächst.

Die Rolle von Doppelbindungen und chromophoren Gruppen für die Farbbildung können wir auch an den Küpenfarbstoffen demonstrieren. Nehmen wir wieder den Indigo als Objekt. Wir erfuhren bereits im vorangehenden Kapitel, daß der an sich blaue Farbstoff durch Reduktion in die gelbliche bis weiße Leukoform übergeht. Damals interessierte uns weniger das Warum. Betrachten wir jetzt die Reaktionsgleichung,

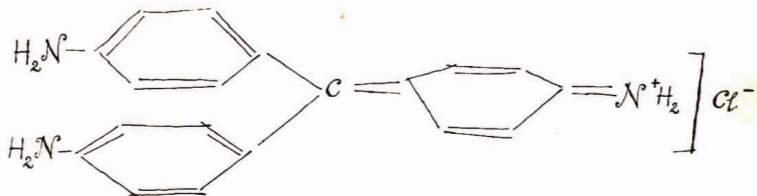


so können wir feststellen, daß es bei der Reaktion zu einem Fortfall, von 3 Doppelbindungen im Indigomolekül kommt, wobei wir die Gruppierung $=C=O$ als ausgesprochen chromophor erkannt haben. Das Absorptionsmaximum wird sich bei der Leukoverbindung in den ultravioletten Bereich verschieben, die Verbindung geht in den farblosen Zustand über.

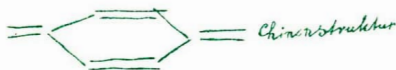
Im dem Maße, wie die Kenntnisse über den Feinbau der Stoffe zunahmen, wurden auch die Ansichten über die Ursachen der Farbwirkung erweitert und vertieft, wobei jedoch die klassischen Ansichten von Witt ihre Gültigkeit behielten und auch heute noch das Skelett dieser Lehre darstellen.

Im Jahre 1924 wurde außerdem ergänzend festgestellt, daß der polare Charakter eines Moleküls, wie er etwa bei der Salzbildung entsteht, nicht unwesentlich zur Farbvertiefung der Verbindungen beiträgt. Dabei werden die Auxochromen nicht überflüssig. Im Gegenteil, sie sind für die Ausbildung von Ladungsschwerpunkten, also für die Polarität, verantwortlich.

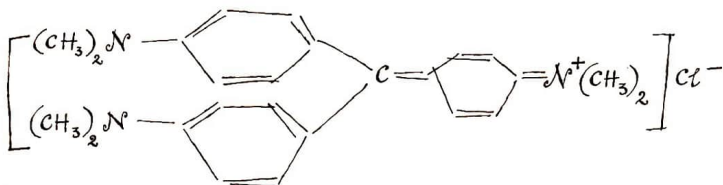
Sehen wir uns dies an einem konkreten Beispiel an. Dem sich in Wasser und Alkohol mit leuchtend roter Farbe lösenden Farbstoff Parafuchsin gibt man heute die Strukturformel:



Durch Elektronenverschiebung innerhalb des Moleküls bei dem rechten Benzolring und der daran substituierten Aminogruppe $-NH_2$ kommt es einmal zur Ausbildung der farbvertiefenden Chinonstruktur und andererseits auch zur Bildung von positiven und negativen Ladungsschwerpunkten. Zusammen mit den auxochromen Aminogruppen sind damit die Voraussetzungen für eine Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes gegeben, wie es auch in der Farbe des Parafuchsin zum Ausdruck kommt.

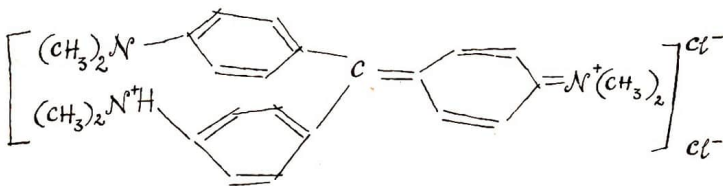


Eine stärker auxochrome Wirkung besitzen die $-NR_2$ -Gruppen, etwa das $-N(CH_3)_2$. Wir stellten dies schon fest. Ersetzen wir im Parafuchsin die Aminogruppen durch Dimethylamin $-N(CH_3)_2$, so erhalten wir den Farbstoff Kristallviolett mit nachstehender Formel:



Wie schon der Name andeutet, besitzt dieser Farbstoff eine leuchtend violette Farbe, was auf eine Verschiebung des Absorptionsmaximums in längerwelligeres Gebiet zurückzuführen ist.

In sehr stark saurer Lösung ist das Kristallviolett noch stärker polarisiert, wie es die Formel andeutet:



Infolge der Verstärkung des Salzcharakters wird das Absorptionsmaximum noch weiter in das langwelligere Gebiet verschoben, liegt jetzt bei einer Wellenlänge von 640 nm, und die Farbe einer derartigen Lösung geht in Blaugrün über.

In vielen Fällen weisen Farbstoffe eine Zwitterionenstruktur auf, wobei positiver und negativer Ladungsschwerpunkt innerhalb eines nicht dissoziierbaren Moleküls verteilt sind. Auch dadurch kommt es zur Farbgebung beziehungsweise Farbvertiefung.

Obwohl bei der Erforschung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Farbe bei organischen Verbindungen manch schöne Erfolge erzielt werden konnten, darf doch nicht verschwiegen werden, daß unser Wissen darüber immer noch recht unvollkommen ist. Besonders bei kompliziert gebauten Verbindungen werden die Verhältnisse oft so unübersichtlich und komplex, daß man hier noch vielfach im Ungewissen tappt. Auch gibt es viele Fälle, bei denen Theorie und Praxis nicht in Einklang zu bringen sind.

Obwohl es also noch keine lückenlose und restlos befriedigende Theorie über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe gibt, ist man heute dennoch in der Lage, manche Zusammenhänge zu überblicken und auch in gewissem Maße Voraussagen zu treffen.

Ein Kapitel Sauberkeit

Schon die alten Römer waren für die Reinlichkeit. *Seife* allerdings war ihnen unbekannt. Wenn sie sich oder ihre Kleidung waschen wollten, wenn sie in eines ihrer zahlreichen Bäder gingen, benutzten sie klares Wasser, Pflanzenasche oder duftende Öle. Wir würden heute derartige Waschmittel entsetzt ablehnen, doch zu jener Zeit waren sie gut, weil man etwas Besseres nicht kannte.

Dabei hatte man mit Öl und Pflanzenasche, die bekanntlich zum Großteil aus Kaliumkarbonat besteht, bereits die Ausgangsstoffe für die Seifenherstellung in der Hand. Wo und wann man erstmalig Fette mit Pflanzenasche zusammenschüttete und dieses Gemisch kochte und zur Reaktion brachte, ist nicht bekannt. Der römische Geschichtsschreiber Plinius, der im 1. Jahrhundert u. Z. lebte, berichtete als erster von einer Seife aus Gallien, und der römische Arzt Galen erwähnte hundert Jahre später gallische und germanische Seife, deren Verwendung und Vorzüge er eingehend schilderte.

Die Seife wurde bekannt, doch vergingen noch viele Jahrhunderte, ehe man sie gewerbsmäßig herstellen und in halbwegs größeren Mengen zur Verfügung stellen konnte. Die Anfänge der handwerklichen Seifensiederei reichen bis in das 9. Jahrhundert zurück. Zu dieser Zeit wurde Seife in Deutschland und Frankreich hergestellt. Später erfuhr man von englischer Seife, und um 1400 genossen die Erzeugnisse aus Venedig einen außerordentlichen Ruf. Doch blieb die Seife ein Luxusartikel, dessen Besitz und Gebrauch sich nur die wenigsten leisten konnten. Noch bis 1850 erhob England eine Steuer auf die Seife, wodurch sie sich nicht unwesentlich verteuerte. Deshalb wusch man im allgemeinen ohne Seife und benutzte nur die billige Holzasche.

Im 19. Jahrhundert kam es dann zu der entscheidenden Wende in der Seifenproduktion. Dabei gingen wissenschaftliche Forschung mit technischem Fortschritt Hand in Hand und trugen in gleicher Weise dazu bei. Grundlegend in ihrer Bedeutung waren die Untersuchungen des französischen Chemikers Chevreul über die Zusammensetzung der Fette und den Mechanismus der Seifenbildung, wodurch die jahrhundertalte Empirie einer exakten Erkenntnis zu weichen begann. Genauso entscheidend war es, daß damals bereits beliebig große Mengen an billiger Soda und Ätznatron erzeugt werden konnten. Und auch an Fetten und Ölen mangelte es nicht. Diese lieferten die überseeischen Kolonien. Und letztlich trugen die gesellschaftlichen Veränderungen jener Zeit dazu bei, indem die kleinen Manufakturen großen Industriebetrieben wichen, die eine weitaus größere und billigere Herstellung ermöglichten. So ist es zu verstehen, daß in England, in dem sich diese Umwandlung zuerst vollzog, in den Jahren 1810 bis 1880 die Seifenproduktion verzehnfacht wurde und der Verbrauch um das Dreifache zunahm, während die Preise ganz erheblich sanken. Die Seife machte die Wandlung vom Luxusartikel zum Gebrauchsgut durch und fand in immer breiteren Bevölkerungsschichten Anwendung. Es wurde möglich, die Wäsche regelmäßig zu waschen, den Körper täglich zu reinigen. Das wirkte sich





positiv auf die Volksgesundheit aus. Zahl und Ausmaß der Seuchen, die noch wenige Jahrzehnte zuvor verheerend unter der Bevölkerung wüteten, gingen stark zurück. Wenn auch die Fortschritte der Medizin an dieser Entwicklung entscheidenden Anteil hatten, wurden doch durch billige Seife und Waschmittel die Forderungen der Ärzte nach Sauberkeit und Hygiene überhaupt erst ermöglicht.

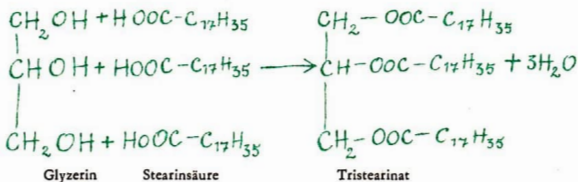
Heute stellen Seife und Waschmittel, die man unter der Bezeichnung *waschaktive Substanzen* zusammenfaßt, eine solche Selbstverständlichkeit dar, daß man sich kaum noch über sie Gedanken macht. Zu Unrecht, denn nicht nur Zusammensetzung und Herstellung dieser Stoffe, auch die Frage nach den Ursachen der Waschwirkung sind interessant.

Wollen wir den Mechanismus der Seifenbildung verstehen, so ist es notwendig, sich zuvor über die Zusammensetzung der *Ausgangsstoffe* Klarheit zu verschaffen. Bei der *Soda* und dem *Natriumhydroxyd* ist es einfach. Soda ist chemisch gesehen Natriumkarbonat Na_2CO_3 , und die Formel der Base Natriumhydroxyd lautet NaOH .

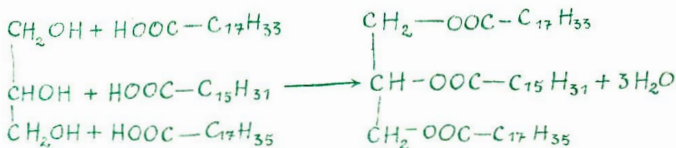
Schwieriger ist es bei den *Fetten* und *Ölen*, die für die Seifenherstellung unumgänglich notwendig sind. Es handelt sich hierbei um Produkte des Pflanzen- und Tierkörpers, in dem sie in erster Linie als energiereiche Depotstoffe im Gewebe eingelagert sind und teilweise einen beträchtlichen Anteil des Gesamtgewichtes ausmachen können, wie zum Beispiel bei einer Mastgans oder bei einem fetten Schwein. Mohnkörner enthalten etwa 43 Prozent Öl, das Fruchtfleisch der Olive sogar bis zu 60 Prozent. Heute kennt man über 1300 verschiedene Fette und Öle, die einzeln oder als Gemenge in der Natur vorkommen.

So verschiedenartig die Fette und Öle auch sein mögen, sie haben dennoch eines gemeinsam. Sie alle sind als *neutrale Ester* aufzufassen. Die alkoholische Komponente der Ester ist dabei stets das dreiwertige *Glycerin*. Die *Fettsäuren* besitzen meist 8 bis 18 Kohlenstoffatome im Molekül. Am häufigsten findet man die Palmitinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, die Stearinsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ und die ungesättigte Ölsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, doch ist damit die Anzahl keineswegs erschöpft.

Glycerin besitzt als dreiwertiger Alkohol 3 OH-Gruppen im Molekül, die verestert werden können. Da die Fettsäuren nur über jeweils eine Karboxylgruppe —COOH verfügen, die bekanntlich an der Esterbildung teilnimmt, so folgt daraus, daß bei der Esterbildung an 1 Glycerinmolekül 3 Fettsäuremoleküle gebunden werden. Früher glaubte man, es müssen immer gleiche Säuren an ein Glycerinmolekül treten, also zum Beispiel:



Heute weiß man, daß dies im allgemeinen nicht der Fall ist. Es dominieren nicht die „symmetrischen Ester“, bei denen 3 gleiche Fettsäuremoleküle im Glycerin gebunden sind, sondern die „gemischten Ester“, bei denen die 3 Fettsäuremoleküle unterschiedlich sind. In der Natur werden wir also kaum das Tristearinat antreffen, sondern viel eher das Oleopalmitostearinat, das durch Veresterung von Glycerin mit Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure entsteht:



Der Prozeß kann aber auch in umgekehrter Richtung ablaufen, gemäß der Gleichung von rechts nach links. Es gibt eine ganze Reihe technischer Möglichkeiten für eine derartige *Fettspaltung*. Dabei werden Glycerin und die freien Fettsäuren entstehen, die zuvor im Fett oder Öl in gebundener Form vorlagen. Läßt man dagegen auf die Fette und Öle Kali- beziehungsweise Natronlauge einwirken, wobei auch eine Fettspaltung herbeigeführt wird, so resultieren nicht die freien Fettsäuren. Sie setzen sich vielmehr mit der überschüssigen Lauge um, wobei sich Kalium- oder Natriumsalze der Fettsäuren bilden. Eben diese Salze bezeichnen wir als *Seifen*, den ganzen Prozeß als *Verseifung*.

Die Seifenherstellung ist also ein im Prinzip sehr einfacher Vorgang und wird deshalb schon seit vielen Jahrhunderten von den Menschen beherrscht. Was ein heutiger Betrieb den früheren Seifensiedern voraus hat, sind die umfangreichere maschinelle Ausrüstung, bessere Rohstoffe und Zusätze sowie eine tiefere Kenntnis der chemischen Vorgänge, so daß er sein Produkt in guter und gleichbleibender Qualität herstellen kann. Aber so wie einst erhitzt man auch heute unter Rühren in großen Kesseln Fette und Lauge, wobei sich der Verseifungsprozeß abspielt. Nach einiger Zeit erhält man eine zähe Masse, den Seifenleim, der aus der eigentlichen Seife, Glycerin, Wasser und der überschüssigen Lauge besteht. Diese Masse kann man mit einigen Zusätzen versehen als *Leimseife* direkt in den Handel bringen. Da solche Seifen jedoch sehr viel Wasser und auch viel Glycerin enthalten, verbrauchen sie sich zu schnell. Deshalb verarbeitet man meist die Leimseife zu der *Kernseife*. Dazu gibt man Kochsalz in den Seifenleim. In der starken Lösung dieses Salzes, das praktisch vollständig in Ionen dissoziiert, sind die Alkalisalze der Fettsäuren, die eigentliche Seife, viel weniger löslich und scheiden sich in Form einer halbflüssigen Masse als Oberschicht ab. Übrig bleibt die „Unterlauge“, die aus Glycerin, Wasser, Salz und nicht umgesetzter Lauge besteht. Der Seifenkern wird nun nur noch von der Unterlauge getrennt. In die Kernseife arbeitet man maschinell noch etwas Wasser ein, um die Masse nicht zu krümelig werden zu



lassen, gibt verschiedene Zusatzstoffe wie Streckungsmittel, Geruchs-, Farbstoffe usw. hinzu, und die Seife, die wir später kaufen, ist fertig. Feste Seifen erhält man durch Einsatz von Natronlauge beim Verseifungsprozeß. Nimmt man statt dessen Kalilauge, so bilden sich die Kalisalze der Fettsäuren, die halbfest sind, und wir erhalten die zähflüssigen *Schmierseifen*.

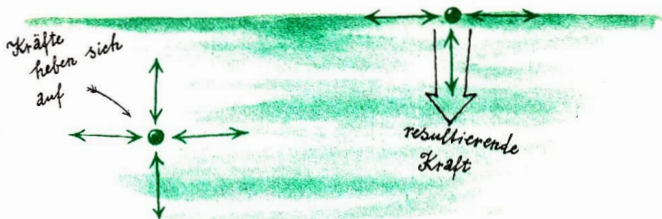
Je nach der Reinheit der Fette, nach der Qualität und Menge der Zusatzstoffe sowie der Methode ihrer Einarbeitung in die Seifenmasse ergeben sich die qualitativ unterschiedlichen Seifen, von der derben Kernseife der Waschküche bis zur wohlriechenden und milden Toilettenseife. Sie alle erfüllen ihren Zweck, sie vermögen Schmutz und andere Verunreinigungen aus Geweben und von der Haut abzulösen und zu entfernen. Mit Wasser bilden sie einen mehr oder minder kräftigen Schaum und zeigen eine Reinigungskraft, die die des klaren Wassers weit übertrifft. Wir wollen deshalb etwas näher darauf eingehen.



Beschäftigen wir uns zunächst mit dem Wasser. Betrachten wir einen tropfenden Wasserhahn. Weshalb tropft aus ihm das Wasser? Sollte man nicht erwarten dürfen, daß es in einem mehr oder weniger dünnen Rinnsal heraus- und herunterläuft? Tatsächlich rinnt es auch aus dem Wasserhahn, doch hier in eine Art Wasserhülle hinein, die sich immer mehr ausweitet, so daß schließlich ein Wassertropfen entsteht. Erst wenn er zu groß, zu schwer wird, reißt dieser von dem Hahn ab und fällt herunter. Gibt man dem Wasser kleine feste Partikel bei, so kann man deutlich die Strömung in dem Tropfen beobachten und bemerken, wie es hinter der Wasserhaut in Bewegung ist.

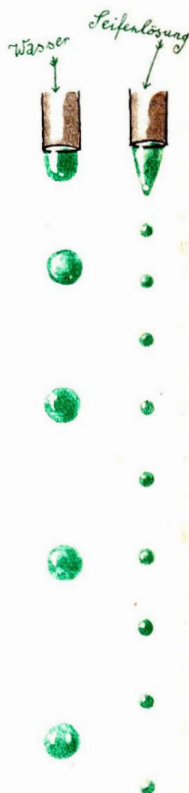
Es müssen also gerade an der Oberfläche des Wassertropfens Kräfte wirksam sein, die eine bemerkenswerte Rolle spielen und nur dort existieren. Wir nennen sie *Oberflächenspannung* oder besser *Grenzflächenkräfte*; denn an der Oberfläche des Wassers haben wir es mit einer Grenzfläche zwischen dem Wasser und einem anderen Medium, gewöhnlich der Luft, zu tun. Diese Grenzflächenkräfte halten die Oberfläche des Wassers ziemlich klein, ziehen das Wasser gewissermaßen zusammen. Es resultiert ein Tropfen, der eine im Verhältnis zu seinem Volumen geringe Oberfläche besitzt und im Widerspruch zur Schwerkraft steht, die alles möglichst schnell und vollständig zur Erde befördern möchte. Oder denken wir an ein Glas, das wir sehr vorsichtig mit Wasser füllen. Wir können erreichen, daß das leichtflüssige Wasser über dem Rand des Glases steht, einen „Haufen“ bildet. Auch hier wird das darüberstehende Wasser durch eine Art Wasserhaut zusammengehalten und vor dem Herabfließen bewahrt.

Wie hat man sich das besondere Verhalten der Wassermoleküle an der Grenzfläche zu erklären? Gehen wir von einem Wassermolekül aus, das sich in einer großen Wassermenge befindet, etwa in der Mitte der gefüllten Badewanne. Der Physiker weiß, daß alle Körper aufeinander Kräfte ausüben, sich gegenseitig anziehen. Dies gilt sowohl für Sonne und Erde als auch für die Wassermoleküle. Auch unser Wassermolekül wird auf die umliegenden Wasserpartikel Kräfte ausüben, und es wird auf gleiche Weise durch seine Nachbarn beeinflusst. Da diese Wirkungen



von allen Seiten gleichmäßig erfolgen, heben sich die Kräfte gegenseitig auf. Es ist wie mit einem Menschen, an dem man von allen vier Seiten mit gleicher Kraft zerrt. Er wird dennoch in seiner Ruhelage bleiben müssen, da sich die Kräfte gegenseitig kompensieren. Anders, wenn nur noch von drei Seiten gezogen wird. Jetzt werden die Kräfte vorwiegend in einer Richtung wirken. So ist es auch mit einem Wassermolekül an der Grenzfläche, an der Oberfläche. Die Kräfte wirken jetzt einseitig, das Molekül wird zum Wasser hin angezogen, und es kommt dadurch zur Bildung einer derartigen „Wasserhülle“.

Es gibt eine Reihe von Stoffen, die die Grenzflächenkräfte des Wassers verringern. Dazu gehört auch die Seife. Ein einfacher Versuch beweist uns dies. Lassen wir aus der feinen Öffnung einer Bürette Wasser heraustropfen, so kommen vielleicht 20 Tropfen auf 1 Milliliter. Füllen wir eine schwache Seifenlösung in die gleiche Bürette, so werden die Tropfen kleiner sein und schneller abfallen, wobei jetzt auf 1 Milliliter etwa 40 Tropfen kommen. Da die Grenzflächenkräfte geringer geworden sind, ist die Wasserhaut nicht mehr so fest, und die Tropfen reißen bereits früher von der Büettenöffnung ab. Wir können dies auch noch an einem anderen Versuch demonstrieren, den jeder von uns sehr leicht selbst durchführen kann. Wir binden eine Nähnadel sehr vorsichtig, am besten mit Hilfe von zwei Zwirnsfäden, auf eine ruhige Wasseroberfläche. Es wird uns, wenn auch nicht sofort, so doch bestimmt nach einigen Bemühungen gelingen, diese Nadel auf dem Wasser schwimmen zu lassen. Die spezifisch viel schwerere Stahlnadel wird durch die Oberflächenspannung von einer Wasserhaut getragen und sinkt nicht unter. Gibt man dann vorsichtig etwas Seifenlösung hinzu, so fällt die Nadel plötzlich auf den Grund und wird auch nicht wieder zum Schwimmen zu bringen sein. Die Grenzflächenkräfte wurden durch den Seifenzusatz erniedrigt. Diese Oberflächenspannung erschwert den Waschvorgang ungemein, denn sie verhindert eine schnelle und vollständige *Benetzung* der Textilfasern oder der Körperhaut, die gewöhnlich noch mit einem sehr dünnen Fettfilm bedeckt ist. Eine intensive Benetzung ist aber die Voraussetzung dafür, daß die Waschflüssigkeit und Schmutzpartikel in Kontakt, zur Reaktion kommen und von der Unterlage abgehoben und fortgespült werden. Sehen wir uns einmal eine Textilfaser oder die Haut unseres Fingers unter der Lupe oder dem



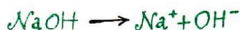
Mikroskop an. Wir werden keine glatten Flächen, sondern eine wild zerklüftete Oberfläche erblicken, mit unzähligen Rissen, Spalten und Poren, in denen sich der Schmutz bevorzugt und dauerhaft festsetzt und hieraus außerordentlich schwer zu entfernen ist. Diese große Oberfläche wird von reinem Wasser niemals vollständig benetzt. Legen wir ein Stück Stoff auf klares Wasser, so dauert es unter Umständen recht lange, ehe es sich mit Wasser vollgesogen hat und untersinkt. Viel rascher ist dies der Fall, wenn das Wasser etwas Waschpulver oder Seifenlösung enthält, da es jetzt eine bedeutend stärkere *Netzfähigkeit* aufweist.

Sehr augenfällig zeigt dies auch der folgende Versuch: Eine Gans schwimmt bekanntlich auf dem Wasser, und einen solchen Wasservogel ertrinken zu sehen, ist ein absurder Gedanke. Seine Federn sind mit einer wasserabstoßenden Fettschicht bedeckt, so daß das spezifische Gewicht des ganzen Vogels geringer ist als das des Wassers. Gibt man



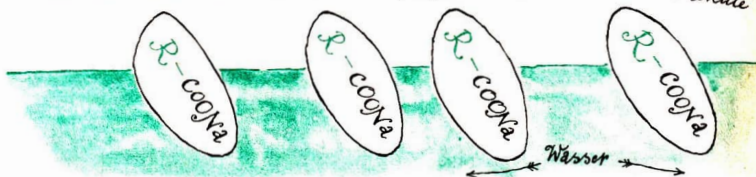
aber grenzflächenaktive Stoffe in das Wasser, wodurch die Netzfähigkeit wächst, so saugt sich das Gefieder bald voll Wasser, die Gans sinkt unter und muß ertrinken! Es wird uns einleuchten, daß die Zunahme des Netzvermögens auf eine entsprechende Abnahme der Oberflächenkräfte des Wassers beziehungsweise der jeweiligen Flüssigkeit hinausläuft. Wie hat man sich dies aber vorzustellen?

Jedem von uns ist bekannt, daß eine wäßrige Seifenlösung schwach basisch reagiert. Diese Reaktion zeigt uns ein Stück rotes Lackmuspapier an, da es sich, in solch eine Lösung eingetaucht, blau färbt. Die Ursache dafür ist leicht anzugeben. Seifen sind bekanntlich Alkalisalze der sehr schwachen Fettsäuren. Salze, die aus einer starken Base, also NaOH beziehungsweise KOH, und einer schwachen Säure bestehen, zeigen in Wasser eine Reaktion, die man Hydrolyse nennt. Sie ist in diesem speziellen Fall als das Gegenstück des Verseifungsvorganges anzusehen:



Es bilden sich die ursprüngliche Fettsäure und Natriumhydroxyd. Die Fettsäure als sehr schwache Säure dissoziiert praktisch überhaupt nicht, das Natriumhydroxyd dagegen sehr stark. Es entstehen freie Hydroxylionen, die die basische Reaktion der Lösung verursachen.

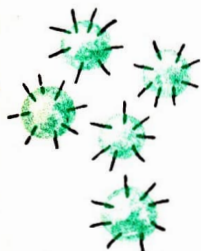
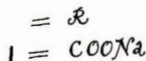
Für die Herabsetzung der Oberflächenspannung sind dagegen nicht die Hydroxylionen verantwortlich, sondern gerade die Fettsäure- und besonders die Seifenmoleküle. Sie sind nämlich aus zwei gegensätzlichen, polaren Komponenten aufgebaut. Das ist einmal der vielatomige aliphatische Teil, der als typisch homöopolarer, organischer Verbindungstyp wenig Beziehung zum Wasser zeigt, also sehr „wasserscheu“ ist. Wir wollen ihn als *hydrophob*, wasserfeindlich, bezeichnen. Die andere Komponente ist die Karboxylgruppe COOH , die polar aufgebaut ist und auch dissoziieren kann. Sie ist wasserfreundlich, *hydrophil*. An der Oberfläche einer Wassermenge werden sich also sowohl Fettsäure- als auch Seifenmoleküle anreichern, wobei der hydrophile Bestandteil



- COOH oder COONa - in das Wasser hineintaucht und der hydrophobe Teil aus dem Wasser herausragt. Würden wir stark genug vergrößern können, so hätten wir eine Art Igel vor uns, wobei die langen Stacheln durch die hydrophoben Aliphatenbestandteile dargestellt werden. Durch diese Orientierung der Moleküle wird die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigt, da diese die Oberfläche des Wassers bedeckende Schicht geringe Grenzflächenenergien betätigt. So erklärt sich das bessere Netzvermögen einer solchen Lösung.

Seifen- oder Waschmittellösungen zeigen weiterhin ein wesentlich besseres *Dispergier-* und *Emulgiervermögen* als reines Wasser. Dies läßt sich leicht an einem Versuch beweisen. In eine Flasche geben wir Wasser und Öl. Beide Flüssigkeiten liegen dann deutlich getrennt übereinander, da sie nicht mischbar sind, sich nicht ineinander lösen. Schütteln wir die Flasche kräftig und ausdauernd, so werden wir das Öl bis zu einem gewissen Grade zerteilen, jedoch bleiben auch jetzt noch die Öltröpfchen relativ groß und fließen bald zusammen. Nach kurzer Zeit haben sich beide Flüssigkeiten wieder entmischt und liegen erneut übereinander vor. Nun geben wir etwas Seifenlösung hinzu und schütteln wiederum. Das Öl wird jetzt gründlicher zerteilt, wie wir an der milchigen Farbe erkennen können. Die Öltröpfchen vereinigen sich nicht mehr so rasch zu größeren, und die Emulsion bleibt recht lange beständig. Für diese Erscheinung ist ebenfalls der polare Charakter der Seifenmoleküle verantwortlich. Gleiches fühlt sich zu Gleichem hin-





Dispersion
von Öl

gezogen. An der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser tritt der Zwiespalt, die Polarität der Seifenmoleküle, besonders deutlich in Erscheinung. Die hydrophoben Aliphatenreste der Seifenmoleküle werden in das Öl hineingezogen, während die hydrophile Karboxylgruppe das Wasser vorzieht. Immer mehr Seifenmoleküle ordnen sich in der Weise, der Öltröpfchen wird den hydrophoben Teil der Moleküle aufnehmen, während der hydrophile Karboxylrest den Öltröpfchen als dünne Schicht umgibt, die teilweise dissoziiert ist und den ganzen Tropfen somit negativ auflädt. Dadurch stoßen sich die gleichnamig geladenen Tröpfchen ab und vereinigen sich nur sehr schwer wieder zu größeren. Schließlich sind die COO^- , $COONa$ - oder $COOH$ -Gruppen hydrophil, binden viele Wassermoleküle und umgeben das Öltröpfchen mit einer festen Hydrathülle. Auch jetzt das gleiche Resultat: Die Tröpfchen werden dadurch gehindert, sich wieder zu größeren zu vereinigen.

Wenn man den Waschvorgang untersucht, darf man nicht die *elektrische Aufladung* außer acht lassen. Ein Teil der Seifenmoleküle dissoziiert gemäß



Fast alle Textilfasern und der Schmutz sind in Wasser schwach negativ aufgeladen. Man glaubt, daß dies auf eine geringe Adsorption der im Wasser immer vorhandenen wenigen freien Hydroxylionen zurückzuführen ist. In einer Seifenlösung wird infolge der Adsorption der negativen Fettsäureanionen sowie der durch die Hydrolyse entstehenden Hydroxylionen diese negative Aufladung verstärkt. Gleichsinnige Ladungen, das heißt die Textilfasern und der Schmutz, stoßen sich dagegen ab und werden damit den Waschvorgang günstig beeinflussen.

Für den Waschvorgang nicht zu sehr überbewerten sollte man die Rolle des *Schaumes*. Oft wird er als entscheidende Voraussetzung angesehen, und man setzt Schaumbildung mit Waschkraft gleich. Gewiß, eine gut schäumende Seife wird uns sehr angenehm sein, obwohl dafür in der Hauptsache ein kalkarmes, weiches Wasser die Ursache ist. Der Schaum vergrößert auch die Oberfläche der Waschlauge, nimmt die freigesetzten Schmutzteilen in sich auf und trägt sie fort. Doch gibt es viele gute Waschmittel, bei denen eine Schaumbildung direkt unterbunden wird und die in der Waschmaschine eingesetzt werden. Andere Stoffe, wie die Saponine, zeigen im Wasser eine gute Schaumbildung, jedoch überhaupt keine Waschaktivität.

Wir sehen also, daß sich der Waschprozeß als ein sehr komplexer und komplizierter Vorgang erweist. Er ist an eine Reihe von Voraussetzungen und Reaktionen geknüpft, deren mehr oder weniger starkes Ausgeprägtsein die unterschiedliche Wirkung der einzelnen Waschmittel erklärt. Ein gutes Netzvermögen bedingt noch keine gute Waschaktivität und umgekehrt. Andererseits ermöglicht die Kenntnis der sich beim Waschen abspielenden Vorgänge, die weitere Entwicklung der Seifen- und Waschmittelherstellung zielgerichtet durchzuführen, einzelne Nachteile auszuschalten und die Waschmittel optimal auf die einzelnen Faser-



arten abzustimmen. Wir werden darüber noch mehr erfahren. Doch zunächst noch einiges über Seife und Wasser.

Jeder weiß, daß die gleiche Seife eine sehr unterschiedliche Waschkraft besitzen kann. Während sie beispielsweise in Jena nur einen mäßigen Schaum entwickelt und sehr schlecht den Schmutz entfernt, ist es in Karl-Marx-Stadt gerade umgekehrt, und sie zeigt sich von der besten Seite. Daran sind natürlich weder die Stadt oder die dort lebenden Menschen schuld, sondern allein das Wasser, das eine unterschiedliche Härte aufweist. Reines Wasser gibt es in der Natur nicht. Stets ist es

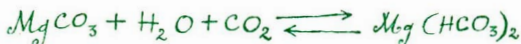


mit Salzen oder wenigstens, wie beim Regenwasser, mit Gasen verunreinigt. Und das ist gut so, denn völlig reines Wasser schmeckt schal und fade und ist überdies ungesund.

Die Salze nimmt das Wasser beim Durchlaufen der Erdschichten auf. Jedes natürliche Wasser enthält Kohlendioxyd und vermag deshalb lösend auf Kalkstein zu wirken. Dabei kommt es zur Bildung eines sauren Kalziumkarbonates, das im Gegensatz zum neutralen Kalziumkarbonat CaCO_3 in Wasser etwas löslich ist:



Neben diesem Kalziumbikarbonat findet sich oft auch das analog entstehende und zusammengesetzte Magnesiumbikarbonat gelöst:



Ist das Grundgestein recht eisenhaltig, so können wir im Wasser mit Eisenbikarbonat rechnen. Neben diesen Bikarbonaten finden wir auch die Sulfate von Kalzium und Magnesium. Das Kalziumsulfat CaSO_4 ist zwar recht wenig in Wasser löslich, doch immerhin noch so reichlich, daß es sich im Wasser ohne Schwierigkeiten nachweisen läßt.

Alle diese gelösten Salze ergeben in ihrer Gesamtheit die *Härte des Wassers*. Dabei müssen wir zwischen einer *Bikarbonathärte* oder *temporären Härte* und einer *Sulfat- oder permanenten Härte* unterscheiden. Die Bikarbonathärte läßt sich verhältnismäßig leicht beseitigen. Wird Wasser

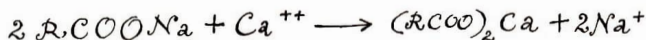


erhitzt, so zerfallen die Bikarbonate unter Freiwerden von Kohlendioxyd, wobei sich die unlöslichen Karbonate bilden und an den Gefäßwandungen als Kesselstein absetzen. Das Wasser wird dadurch weicher und besser zum Waschen geeignet, doch wird gerade die Abscheidung des Kesselsteins sowohl im Haushalt als auch in der Technik durchaus nicht geschätzt. Die Sulfathärte ist auf die gelösten Sulfate zurückzuführen und durch Kochen nicht zu beseitigen.

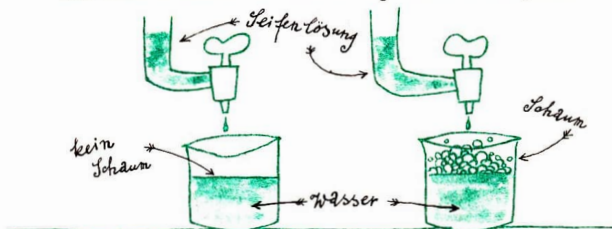
Eigentlich sollten wir uns freuen, daß im Wasser so viele Salze gelöst sind, die wir beim Trinken unserem Körper zuführen und die das Wasser schmackhaft werden lassen. Doch hat die ganze Sache auch ihre Kehrseite, die sowohl im Haushalt als auch in der Industrie als sehr nachteilig empfunden wird. Einmal ist es die starke Kesselsteinbildung des harten Wassers, die Kochtöpfe unansehnlich werden läßt und Kesselrohre verstopfen und thermisch isolieren kann. Zum anderen setzt die Wasserhärte die Wirksamkeit der Seife herab, vernichtet Seife durch Bildung der unlöslichen Kalk- und Magnesiumverbindungen. Der Seifenverlust, der bei der Verwendung von hartem Wasser entsteht, ist oft sehr beträchtlich. So geht in manchen Gegenden der größte Teil der Seife verloren, ohne seinen Zweck erfüllt zu haben.

Sind diese Verluste für den einzelnen noch erträglich, so spielen sie für Industriezweige, die, wie Textilwäschereien, mit erheblichen Seifenmengen arbeiten, schon eine sehr große Rolle. Auch andere Industriezweige sind auf weiches Wasser angewiesen. So finden wir, daß Städte mit viel Textilindustrie, wie Karl-Marx-Stadt, Plauen, Cottbus, über weiches beziehungsweise sogar sehr weiches Wasser verfügen. Dies ist kein Zufall, denn früher mußte man das Wasser als gegeben hinnehmen, und eine umfangreiche Textilindustrie konnte nur dort entstehen, wo weiches Wasser vorhanden war.

Kommt Seife in hartes Wasser, so treten die dort befindlichen Kalzium- und Magnesiumionen an die Stelle der Alkaliionen:

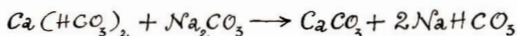


Es bildet sich Kalk- oder Magnesiumseife, die unlöslich ist und in Form weißlicher Flocken ausfällt. Sie kann daher auch keine Waschkraft entfalten, sondern verkrustet im Gegenteil die Gewebe, indem



sie sich an den Fasern als grauer, unansehnlicher Belag absetzt. Erst wenn alle im Wasser vorhandenen Erdalkalitionen ausgefällt sind, kann die Seife schäumen und eine Waschaktivität entwickeln. Eine Seifenlösung bestimmter Konzentration dient auch gewöhnlich zur Bestimmung des *Härtegrades* von Wasser. Zu einer abgemessenen Wassermenge werden kleine Anteile dieser Seifenlösung hinzugegeben und jedesmal geschüttelt. Tritt die erste Schaumbildung auf, so ist die Umsetzung von Seife mit den Erdalkalitionen des Wassers beendet, und man kann aus dem Verbrauch an Seifenlösung auf Gramm Kalziumoxyd oder die entsprechende Menge Magnesiumoxyd umrechnen. Man bezeichnet Wasser mit dem Härtegrad 1, wenn es in 100 Litern 1 Gramm CaO enthält.

Natürlich gibt es heute Möglichkeiten, die Härte des Wassers zu verringern beziehungsweise überhaupt zu beseitigen. Dazu findet vielfach Soda Verwendung, die sich mit den Bikarbonaten zu Karbonaten umsetzt, die dann ausfallen:



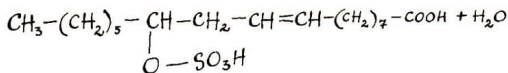
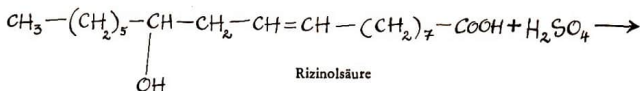
Unempfindlich gegen hartes Wasser sind die sogenannten vollsynthetischen Waschmittel, die unter den Handelsnamen Fewa, Fay, Milwok usw. bekannt sind. Daneben besitzen sie auch noch andere Vorzüge, so daß wir uns etwas ausführlicher mit ihnen beschäftigen wollen.

Wenn auch die Seife als Hautwaschmittel nicht zu ersetzen ist, so weist sie besonders bei der Textilwäscherei eine Reihe von Nachteilen auf. Wie schon erwähnt, bildet sie in hartem Wasser die unlösliche, schmierige und waschinaktive Kalkseife, die eine Verkrustung der Fasern bewirkt, und auch in saurem Wasser versagt sie. Außerdem vertragen Wolle und synthetische Fasern eine Behandlung mit der durch Hydrolyse der Seife in Wasser alkalisch reagierenden Lösung nicht.

Aus diesen Gründen war man schon seit langem bemüht, die Seife durch andere waschaktive Produkte zu ersetzen. Dabei kam es darauf an, die härteempfindliche und zur Hydrolyse neigende COONa-Gruppe durch andere zu ersetzen oder zumindest ihren Einfluß zu mindern, ohne daß dabei der polare Charakter des Moleküls verloren geht.

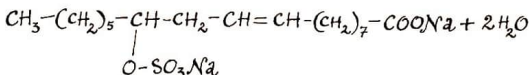
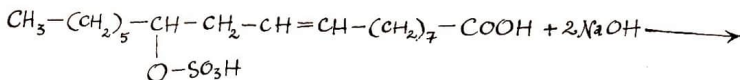
Unterzieht man Fette oder Öle mit Doppelbindungen oder freien OH-Gruppen im Molekül einer Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, so findet eine Anlagerung der Schwefelsäure unter Aufspaltung der Doppelbindungen statt, oder es kommt zur Bildung von Estern. Nach diesem Verfahren wurde seit 1875 als erster diesbezüglicher Stoff das *Türkischrotöl*, das Natriumsalz des Schwefelsäureesters der Rizinolsäure, in größerem Rahmen hergestellt. Die Bezeichnung der braungelben Flüssigkeit leitet sich von der Verwendung ab, denn man benutzte sie zum Färben mit Türkischrot, mit Alizarin. Bei der Herstellung verestert man zunächst die OH-Gruppe, indem man auf Rizinusöl konzentrierte Schwefelsäure unter ständigem Rühren einwirken läßt:





Rizinolschwefelsäureester

Anschließend wird mit Natronlauge neutralisiert, wobei sich das Natriumsalz bildet:



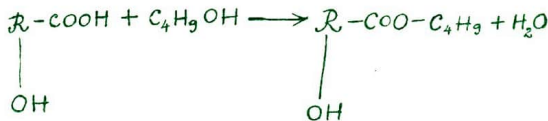
Rizinolschwefelsaures Natrium (Türkischrotöl)

Die Schwefelsäure kann sich auch an die Doppelbindungen anlagern, so daß noch höher sulfatierte Produkte entstehen.

Diese Natriumverbindungen besitzen Seifencharakter. Sie sind gut wasserlöslich, zeigen eine bessere Kalkbeständigkeit als Seife, da die Kalziumsalze der Schwefelsäureester wasserlöslich und waschaktiv sind, und besitzen ein gutes Netzvermögen. Die Waschaktivität ist aber im Verhältnis zur Seife geringer.

Dennoch ist bei diesen Verbindungen die kalk- und säureempfindliche COONa-Gruppe immer noch vorhanden. Es mußte also darauf hingearbeitet werden, diese Karboxylgruppe in irgendeiner Form ganz auszuschalten, ohne aber die Waschaktivität der Substanz zu mindern.

Der einfachste Weg besteht in einem Blockieren der Karboxylgruppe mit niedrigmolekularen Alkoholen, die unter Esterbildung an das Molekül angelagert werden, etwa nach dem Schema:

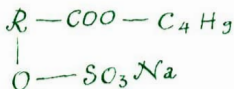


Fettsäure

Butylalkohol

Fettsäurebutylester

Anschließend wird die seitenständige Hydroxylgruppe mit Schwefelsäure verestert und dann mit Natronlauge neutralisiert, so daß sich das Produkt ergibt:



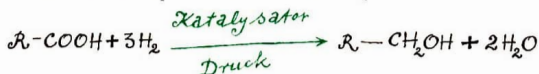
Waschmittel, die auf dieser Basis entstanden sind, zeichnen sich durch ein sehr gutes Netzvermögen aus, sind selbstverständlich kalkfest, während allerdings die Waschwirkung nicht sehr groß ist. Man kann diese aber verstärken, wenn man zum Blockieren in sich polar aufgebaute, mehr wasserlöslichmachende Komponenten einbaut, wie zum Beispiel Amine.

Noch besser ist, wenn völlig neue Wege eingeschlagen und auf die Karboxylgruppe der Fettsäuren ganz verzichtet wird. Dabei geht man von höheren Fettalkoholen aus, die also eine endständige OH-Gruppe aufweisen und die bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure bei niedrigen Temperaturen in Fettalkoholschwefelsäureester übergehen, etwa nach der Gleichung:



Durch Umsetzung mit Natronlauge erhält man anschließend das entsprechende Natriumsalz $R-O-SO_3Na$, das sich durch eine vorzügliche Waschwirkung auszeichnet und kalk- und säureunempfindlich ist. Hinzu kommt eine neutrale Reaktion der wäßrigen Lösung, das heißt, es findet keine Hydrolyse wie bei der Seife statt. Derartige Fettalkoholsulfonate – eigentlich sollte man exakter von Fettalkoholsulfaten sprechen – spielen heute eine sehr große Rolle. Das uns allen bekannte Feinwaschmittel „Fewa“ beruht auf dieser Grundlage und besitzt den Ruf, durch die neutrale Reaktion besonders Wolle und Dederon sowie andere empfindliche Faserstoffe zu schonen.

Die Fettalkohole selbst werden bei uns heute meist aus Paraffinen hergestellt, die bei der Braunkohlenschwelung anfallen und reichlich zur Verfügung stehen. Die Paraffine werden zuerst bei 80 bis 170 °C in Gegenwart von Katalysatoren unter Einblasen von Luft zu Fettsäuren mit überwiegend 12 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül oxydiert. Diese werden dann – gleichfalls katalytisch – bei Anwendung von hohen Drücken zu den entsprechenden Fettalkoholen hydriert:

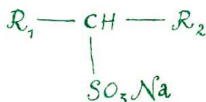


Ist die SO_3H -Gruppe, die Sulfongruppe, direkt am Kohlenstoff gebunden und nicht wie bei den Schwefelsäureestern über ein Sauerstoffatom, so erhält man die eigentlichen *Fettalkoholsulfonate* mit der all-



gemeinen Formel $R-SO_3Na$. Man kann sie auch unmittelbar aus den Kohlenwasserstoffen gewinnen, in die man die SO_3H -Gruppe einführt und anschließend mit Natronlauge umsetzt. Man erhält auf diesem Wege ebenfalls sehr gute Waschmittel mit ähnlichen Vorzügen, wie wir sie beim Fewa kennenlernten.

Die Sulfongruppe kann entweder an das Ende des Kohlenwasserstoffes treten oder an eines der mittelständigen Kohlenstoffatome:



Dies ist nicht unwichtig. Mittelständige hydrophile Gruppen bedingen ein ausgeprägtes Netzvermögen, endständige eine gute Waschaktivität. Man hat es also bereits bei der Herstellung in der Hand, das Produkt dem gewünschten Verwendungszweck optimal anzupassen.

Die Vorteile, die sich aus der Entwicklung der modernen Waschmittel ergeben haben, sind offensichtlich genug und zumindest jeder Hausfrau bestens bekannt. Aber noch imponierender sind die wirtschaftlichen Vorteile für die Industrie. Mit 100 kg natürlicher Fettsäure, die man zu Seife verarbeitet, kann man 2800 kg gefettete Schafwolle waschen. Stellt man aus der gleichen Menge Fettsäure Waschmittel her, die für hartes Wasser unempfindlich sind, so kann man etwa 10mal mehr Schafwolle waschen.

Diese bedeutsame Entwicklung von der Seife bis zu unseren modernen Waschmitteln war erst möglich, als man über die Theorie des Waschvorgangs Klarheit erhalten hatte und die Stoffe den erkannten Forderungen anpassen konnte. Es wird hier wieder deutlich, daß die Theorie nicht Selbstzweck ist, sondern daß sie die Voraussetzung für jede Neuentwicklung darstellt.

Kautschuk und Buna

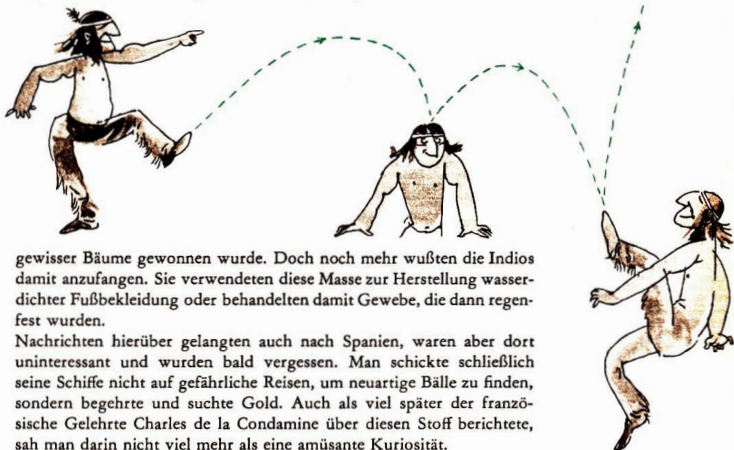


Die römische Mythologie berichtet von Janus, dem Gott des Hauses, der nach vorn und hinten, nach innen und außen schauen konnte, weil er auf seinem Rumpf ein Haupt mit zwei Gesichtern trug. An ihn wird man erinnert, wenn man die Geschichte des *Kautschuks*, eines der wichtigsten Werkstoffe unserer Zeit, verfolgt. Auch hier offenbaren sich zwei Seiten, zwei Gesichter. Voneinander grundverschieden sind sie charakteristisch auch für die Geschichte anderer Naturprodukte. Wir sehen einmal das unermüdliche Schaffen der Chemiker und Physiker, der Techniker und Ingenieure, ihr Bemühen, der Natur das Geheimnis des Kautschuks abzuringen und ihm etwas Neues, ein synthetisches Produkt an die Seite zu stellen. Diese Aufgabe wurde erfolgreich gelöst, und heute wird mehr als ein Drittel des auf der Welt produzierten

Gummi aus synthetischem Kautschuk hergestellt. Kautschuk und Gummi trugen nicht unwesentlich zum technischen Fortschritt der letzten hundert Jahre bei. Denken wir nur an Bereifungen und das mannigfache Isoliermaterial, dann wird uns die unentbehrliche Rolle des Gummi in manchen Zweigen der Wirtschaft deutlich. Gummi ermöglicht ein besseres und bequemes Leben.

Doch es gibt kaum ein anderes Naturprodukt, dessen Gewinnung mit so viel Blut, Willkür und schrankenloser kolonialer Ausbeutung verknüpft gewesen ist. Hunderttausende von Negern und Indios kamen bei der Suche nach Wildkautschuk und bei dem Bau von Niederlassungen in unwegsamem Gelände und mörderischem Klima um, wurden von entmenschten Aufsehern und „Polizeitruppen“ zu Tode geprügelt und erschossen. Europa und Amerika verlangten immer dringender nach Kautschuk, und die eingeborenen Sklaven, die außerhalb jeden Rechtes standen, mußten ihn beschaffen.

Als die spanischen Konquistadoren im 16. Jahrhundert nach Südamerika kamen, fielen ihnen Bälle auf, die von den Indios bei Spiel und Sport benutzt wurden. Diese Bälle waren aus einer den Spaniern bis dahin unbekannten zähen und plastischen Masse hergestellt, die aus dem Saft



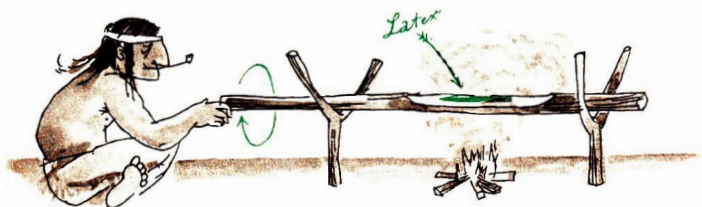
gewisser Bäume gewonnen wurde. Doch noch mehr wußten die Indios damit anzufangen. Sie verwendeten diese Masse zur Herstellung wasserdichter Fußbekleidung oder behandelten damit Gewebe, die dann regenfest wurden.

Nachrichten hierüber gelangten auch nach Spanien, waren aber dort uninteressant und wurden bald vergessen. Man schickte schließlich seine Schiffe nicht auf gefährliche Reisen, um neuartige Bälle zu finden, sondern begehrte und suchte Gold. Auch als viel später der französische Gelehrte Charles de la Condamine über diesen Stoff berichtete, sah man darin nicht viel mehr als eine amüsante Kuriosität.

Mit diesem Baum, der in den endlosen Urwäldern des Amazonas wuchs und der von den Botanikern den Namen *Hevea brasiliensis* erhalten hatte, beschäftigte man sich auch in den folgenden Jahren. Man beobachtete die Eingeborenen bei der Gewinnung des Saftes und des *cahuchu*, des *Kautschuk*. Mit einem Messer brachten sie in die Rinde einen schrägen Schnitt, befestigten darunter ein kleines Gefäß, in dem sich der aus der Wunde hervorquellende und abfließende Saft sammeln

konnte. Wenn sich nach etwa einer Stunde die Wunde durch ein dünnes Häutchen geschlossen hatte, so brachten sie erneut Schnitte bei, diesmal etwas tiefer. Wieder quoll der *Latex* aus den Rindengefäßen heraus und floß in die Behälter. Dieser Vorgang wiederholte sich noch einige Male, bis der Baum keinen Latex mehr lieferte.

Die auf diese Weise erhaltene milchartige, weiße Flüssigkeit war aber noch kein Kautschuk. Sie bestand zu 65 bis 75 Prozent aus Wasser, in dem in kolloidaler Verteilung 25 bis 35 Prozent Kautschukteilchen dispergiert waren. Daneben enthielt sie noch 1,5 bis 2 Prozent Eiweiß, 1,5 bis 2 Prozent Harze und 0,5 bis 1 Prozent Mineralsalze. Um daraus den Kautschuk zu gewinnen, legten die Eingeborenen ein in der Mitte abgeflachtes Holzstück auf zwei Astgabeln und entfachten darunter ein Feuer, das weniger Flammen, dafür aber starken Rauch entwickelte.



Nun wurde auf das Holzstück unter fortwährendem Drehen tropfenweise Latex gegeben. Dabei verdampfte das Wasser, und der Kautschuk schied sich in fester Form ab. Durch den Rauch des Feuers wurde er zwar braun gefärbt, doch gleichzeitig wie eine Speckseite konserviert. Verständlich, daß ein so gewonnener Kautschuk nicht sehr rein war, denn er enthielt noch die Mineralsalze, wozu sich Staub und Flugasche gesellten.

Geringe Mengen an Kautschuk brachte man nach Europa und Amerika, um ihn auch zum Imprägnieren von Textilien zu verwenden. Man konnte zwar regenfeste Bekleidung herstellen, doch besaß der Kautschuk die unangenehme Eigenschaft, in der Kälte starr und brüchig zu werden, dafür aber in der Wärme schmierig und klebrig zu sein. Das waren natürlich sehr unerfreuliche Eigenschaften, die von den Käufern solcher Kleidungsstücke keineswegs geschätzt wurden. Denn wer hat es schon gern, wenn der Mantel nach dem Aufstehen am Stuhl kleben bleibt. Deshalb florierte das anfangs so verheißungsvoll begonnene Geschäft nicht recht. Auch als man eine weitere Eigenschaft des Kautschuks kennenlernte, nämlich Bleistiftstriche von Papier zu entfernen, bedeutete dies keineswegs eine nennenswerte Steigerung der Rohkautschukproduktion in Brasilien.

Doch dies alles sollte sich schon bald grundlegend ändern. Im Jahre 1839 fanden die beiden Amerikaner Goodyear und Hoyward nach jahrelangen mühseligen Versuchen, daß Schwefel, unter Wärmeeinwirkung

in den klebrigen Rohkautschuk eingearbeitet, diesen vulkanisiert. Dadurch büßt er seine Klebrigkeit ein, wird wesentlich elastischer und behält diese Elastizität auch über eine breitere Temperaturspanne bei. Jetzt eröffneten sich für den Kautschuk immer neue Anwendungsgebiete. Man begann, Gummi als federnden Radbelag der neuen Automobile und Fahrräder zu verwenden, stellte Reifen und Schläuche her.



Mit dem stürmischen Vordringen der Elektrizität machte sich Isoliermaterial für die Kabel und Leitungen erforderlich. Kautschuk als ausgesprochener Nichtleiter eignete sich dafür hervorragend, um so mehr, als seine Elastizität die Drähte biegsam ließ. Wurden noch im Jahre 1840 ganze 400 t Kautschuk verarbeitet, so stieg während der folgenden Jahrzehnte der Bedarf sprunghaft an. 1890 wurden bereits über 29000 t Rohkautschuk umgesetzt.

In den unermeßlichen weiten Urwäldern Brasiliens wächst die Hevea, und von hier aus glaubte man, den Kautschukhunger Europas befriedigen zu können. In Niederlassungen, die weit verstreut an der Küste, an den Flußläufen und im Inneren des Landes errichtet wurden, sammelte man den Saft, um aus ihm den begehrten Kautschuk zu gewinnen. Schon lange war man davon abgekommen, den Kautschuk durch Verdampfen des Wassers zu erhalten. Man hatte inzwischen festgestellt, daß der Latex beim Ansäuern gerinnt, wie man es auch von der Milch her kennt. Dabei scheidet sich der Kautschuk aus. In großen Gefäßen wurde also der Saft zu 15 bis 20 Prozent feste Anteile verdünnt und vorsichtig Essigsäure oder Ameisensäure zugegeben, worauf sich der Kautschuk als schwammige Masse abschied. Die Klumpen nahm man heraus und schickte sie durch geriffelte Walzen, wobei sie zu einem dünnen Fell ausgewalzt wurden. Während des ganzen Prozesses rieselte fortwährend Wasser auf den Kautschuk und befreite ihn von der überschüssigen Säure, von Mineralsalzen und anderen Verunreinigungen. Nach dem Trocknen wurden die „Crepes“ zu Ballen gepreßt. Von den Häfen Brasiliens traten sie dann die Reise nach Europa an, wo sie weiter zu Gummi verarbeitet wurden. Außerdem war noch eine andere Art der Kautschukgewinnung üblich. Gab man schnell und reichlich Säure zu dem Latex, so schied sich der Kautschuk sofort in dichter Form aus. Nach dem Auswalzen unter Wasserspülung erfolgte die Trocknung und Konservierung in einer Räucherammer. In Ballen gepreßt, kam dieser Kautschuk als „Smoked sheeds“ in den Handel.



In erster Linie kam es aber darauf an, genug Latex in die Niederlassungen zu schaffen. Zu Tausenden zogen die „Mangeveros“, die Kautschuksucher, mit den auf den Rücken geschnallten Sammelgefäßen in den Urwald, um den kostbaren Saft zu gewinnen. Das rücksichtslose Anzapfen der Bäume ließ sie bald ihre Saftproduktion einstellen, der Bedarf wuchs aber von Jahr zu Jahr. So führten die Wege immer tiefer in den mörderischen Urwald. Immer schwieriger, immer gefährlicher wurde die Kautschuksuche, kaum noch erträglich für die Weißen. Aber auch die Indios, die sich anfangs trotz des geringen Lohnes freiwillig an der Suche beteiligt hatten, weigerten sich schließlich, dieser gefährlichen Tätigkeit noch weiter nachzugehen. Immer häufiger wurde daher nackte Gewalt angewendet, um sie dazu zu zwingen. Man trieb sie in den Urwald, und wehe dem, der nicht mit der als Minimum festgesetzten Menge Saft zurückkehrte. Unmenschliche Prügel waren noch die geringste Strafe, die ihnen die weißen Aufseher zudiktierten. Im Stromgebiet des Putamayo, wo große Vorkommen an Heveabäumen gefunden wurden, zählte man rund 50000 Indios. Während einiger Jahre wohlorganisierter Ausbeutung durch ausländische Gesellschaften konnte man zwar über 4000 t Rohkautschuk versenden, dafür sank aber die Zahl der dort lebenden Indios auf 8000. Die übrigen blieben ausgepeitscht, gemartert, erschossen, von Seuchen dahingerafft in den Urwäldern. Dies war kein Einzelfall. Weitere ungezählte Eingeborene mußten die riesigen Profite der Gesellschaften mit Gesundheit und Leben bezahlen. An jedem Ballen Kautschuk, der von Südamerika seine Reise in das ferne Europa oder in die Vereinigten Staaten antrat, haftete das Blut eines ermordeten Indios.

Auch im Inneren Afrikas, im Flußgebiet des Kongo, wurden ausgedehnte Vorkommen an Kautschukbäumen entdeckt. Belgiens geschäftstüchtiger König Leopold II. gründete daraufhin einen „Kongostaat“. In dieser Kolonie wurden die reichen Schätze rücksichtslos ausgebeutet. Auch hier spielte sich das gleiche wie in Brasilien ab; entmenschte weiße Aufseher zwangen die dort lebenden Neger zur Arbeit, wobei sie Methoden zur Anwendung brachten, die jeder Beschreibung spotten. Während man in Europa von Kultur, Freiheit und Humanismus sprach, von den Kanzeln Liebe und Barmherzigkeit predigte und Missionare zu den armen „Wilden“ schickte, ließen am Kongo in wenigen Jahren mehr als 30000 schwarze Menschen für das Geschäft Kautschuk ihr Leben.

Immer knapper wurden infolge der rücksichtslosen Ausbeutung auch die wild wachsenden Kautschukbäume. In Brasilien ging man zuerst dazu über, Plantagen anzulegen. Es wurde bei Androhung der Todesstrafe verboten, Samen oder junge Pflanzen über die Landesgrenzen zu bringen, da Brasilien damals das Monopol auf diesem Gebiet besaß und den Preis für Rohkautschuk nach eigenem Ermessen diktieren konnte.

Dennoch gelang es im Jahre 1870 dem Engländer Henry Wickham, nach gründlicher Vorarbeit und auf abenteuerliche Weise 70000 Samen der *Hevea brasiliensis* aus Brasilien herauszuschmuggeln und nach



England zu bringen. Schon lange hatten die Engländer danach gestrebt, Kautschukbäume in den eigenen Kolonien anzubauen, um an dem Kautschukgeschäft beteiligt zu sein.

Die Samen wurden sofort in den Gewächshäusern von Kew Garden in London, des größten Botanischen Gartens von England, zum Keimen gebracht. Nur 3000 junge Pflanzen entwickelten sich aus dem Samen, und lediglich 1100 Heveabäumchen konnten in die bereits vorbereiteten Pflanzgärten auf Ceylon gebracht werden. Sie bildeten die Grundlage für ausgedehnte Plantagen in den britischen Malayenstaaten, die das Monopol Brasiliens bald brachen und England zum Hauptproduzenten von Kautschuk werden ließen. Von den 869000 t Rohkautschuk, die 1936 gewonnen wurden, stammten nur noch 2 Prozent aus Brasilien.



Zu Beginn des 20. Jahrhunderts gab es Plantagen genug, um jede benötigte Menge Kautschuk zu gewinnen. Ein Kautschukmangel war also nicht zu befürchten. Dennoch machte man sich in einigen Staaten um den Kautschuk ernste Sorgen. Es war nämlich unbefriedigend, zu wissen, daß die ihn liefernden Bäume nur in der Äquatorialzone gedeihen und verschiedene Industriestaaten von der Belieferung jederzeit ausgeschlossen werden konnten. Zum anderen waren diese Länder gezwungen, jeden geforderten Preis zu zahlen. Dies traf vor allem auch für Deutschland zu.

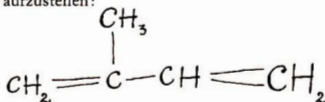
Da besann man sich der Chemie und erhoffte von ihr, daß sie das Kautschukmonopol der Kolonialländer brechen könne. Es begann ein neuer Abschnitt in der Geschichte des Gummis.

Will man eine Maschine herstellen, so muß man über Zahl, Funktion und Form ihrer Einzelteile informiert sein, um sie dann nach einem bestimmten Bauplan zu einem Gesamttaggregat zusammenzustellen. Nicht viel anders ist es bei der Synthese, dem Zusammenbau chemischer Verbindungen. Ehe man also an eine künstliche Herstellung des Kautschuks denken konnte, mußte man sich über seine Zusammensetzung, seine Struktur einig sein. Die Analyse war die erste Stufe der Aufgabe.

Als sich in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts die Chemiker mit dem natürlichen Kautschuk zu befassen begannen, ahnten sie noch nicht die Schwere ihrer Arbeit. Zunächst entpuppte sich der Kautschuk als ein Stoff, der sich nicht besonders reaktionsfreudig zeigte. Man wandte damals gern die trockene Destillation an, wobei der betreffende Stoff

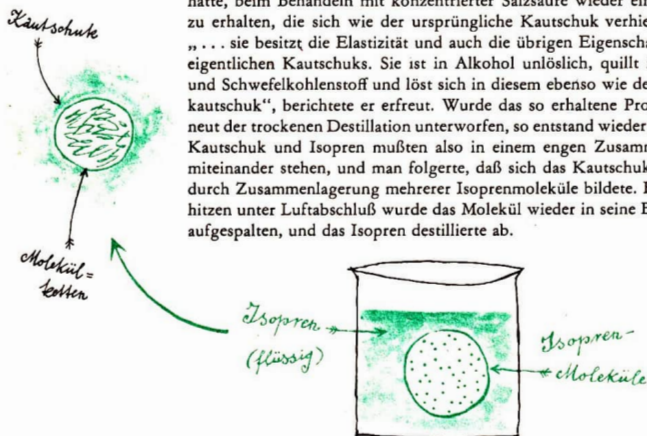


unter Luftabschluß erhitzt wurde. Nach dieser Methode hatte man viele Naturstoffe untersucht, wie etwa Holz oder Steinkohle. Bei diesen Stoffen fand unter dem Einfluß der Hitze eine Zerlegung statt, und man konnte die Zersetzungsprodukte in einer Vorlage sammeln und untersuchen. Beim Erhitzen des Kautschuks unter diesen Bedingungen erhielt der Engländer Williams im Jahre 1860 schließlich ein Öl, dem er den Namen *Isopren* gab. Er konnte auch dessen Zusammensetzung bestimmen. Sie lautete C_5H_8 . 22 Jahre später gelang es Tilden, die Strukturformel aufzustellen:



Das Isopren entpuppte sich also als eine ungesättigte Verbindung mit zwei Doppelbindungen im Molekül. Dieses Isopren stellte eine Flüssigkeit mit dem niedrigen Siedepunkt von $34,3^\circ\text{C}$ dar.

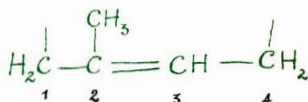
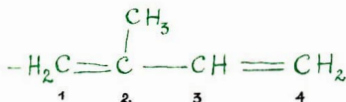
Im Jahre 1879 gelang es dem französischen Chemiker Bouchardat auch, aus Isopren, das er durch trockene Destillation von Kautschuk erhalten hatte, beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure wieder eine Masse zu erhalten, die sich wie der ursprüngliche Kautschuk verhielt; denn „... sie besitzt die Elastizität und auch die übrigen Eigenschaften des eigentlichen Kautschuks. Sie ist in Alkohol unlöslich, quillt in Äther und Schwefelkohlenstoff und löst sich in diesem ebenso wie der Naturkautschuk“, berichtete er erfreut. Wurde das so erhaltene Produkt erneut der trockenen Destillation unterworfen, so entstand wieder Isopren. Kautschuk und Isopren mußten also in einem engen Zusammenhang miteinander stehen, und man folgerte, daß sich das Kautschukmolekül durch Zusammenlagerung mehrerer Isoprenmoleküle bildete. Beim Erhitzen unter Luftabschluß wurde das Molekül wieder in seine Bausteine aufgespalten, und das Isopren destillierte ab.



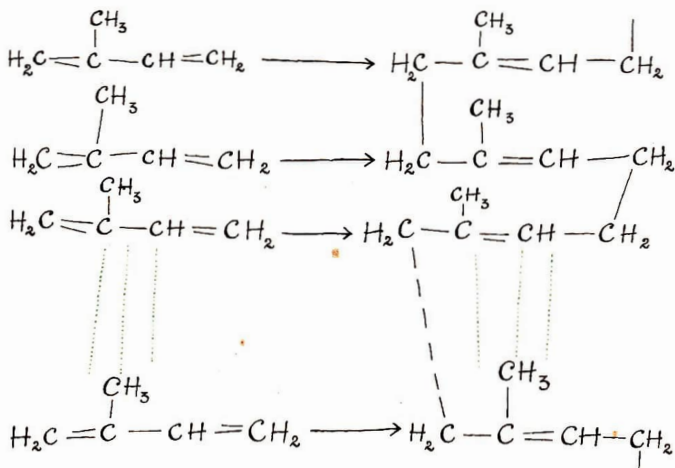
Diesen Vorgang, den Zusammenschluß vieler gleichartiger Moleküle zu einem größeren, hatte man bereits früher an anderen Stoffen kennengelernt und ihn als *Polymerisation* bezeichnet. Man konnte also den Kautschuk als ein Polymerisationsprodukt des monomeren, des einfachen Isoprens ansehen.

Wie muß man sich nun diesen Polymerisationsvorgang vorstellen? Das Isoprenmolekül ist natürlich in sich abgesättigt, verfügt über keine

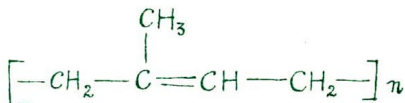
freien Bindungen, kann also auch nicht als freies Radikal angesprochen werden. Außerdem sah man von Anfang an als unwahrscheinlich an, daß es im Verlauf des Polymerisationsprozesses zu einer chemischen Umsetzung des Isoprens mit anderen Verbindungen kommt. Doch besitzt das Isoprenmolekül zwei Doppelbindungen, von denen wir wissen, daß sie recht labil sind und sich hier bevorzugt Angriffspunkte befinden. Dabei verlagern sich beim Isopren die beiden Doppelbindungen, die zwischen dem ersten und zweiten sowie dem dritten und vierten Kohlen-



stoffatom liegen, in die 2,3-Stellung, wo sich zuvor nur eine Einfachbindung befand. Doppelbindungen, die wie beim Isopren durch eine Einfachbindung getrennt sind, bezeichnet man als konjugiert, und der eben beschriebene Vorgang ist typisch für derartige *konjugierte Doppelbindungen*. Dadurch entstehen am ersten und vierten Kohlenstoffatom je eine freie Wertigkeit. Das Molekül geht in einen *aktivierten Zustand* über und kann jetzt mit einem anderen gleichfalls aktivierten Molekül reagieren, wobei es zur Absättigung der freien Doppelbindungen kommt. Die Folge ist ein Zusammenschluß vieler Isoprenmoleküle zu einer langen Kette, zum Kautschukmolekül von nicht genau angebarem, auf jeden Fall jedoch beträchtlichem Molekulargewicht:



Allgemein kann man jetzt als Formel für den Kautschuk schreiben:



wobei n den *Polymerisationsgrad*, die Anzahl der Isoprenmoleküle im Kautschukmolekül, angibt. Glaubte man lange Zeit, n wäre nicht viel größer als 5, so ergaben spätere Messungen für den Polymerisationsgrad einen Wert von etwa 3000. Da das Molekulargewicht des Isoprens entsprechend der Formel C_5H_8 68 beträgt, so folgt daraus für das Riesensmolekül des Kautschuks ein solches von ungefähr 200000.

Diese fadenförmigen Makromoleküle liegen nicht wohlgeordnet nebeneinander vor, sondern bilden ein wirr verfilztes Geflecht. Infolge dieser innigen Verstrickung lassen sich die Moleküle nur noch schwer voneinander trennen. So erklärt sich auch die Festigkeit des Polymerisationsproduktes im Gegensatz zum flüssigen Isopren, bei dem sich kleine Moleküle nebeneinander befinden und leicht voneinander zu trennen sind.

Aus Überlegungen und Berechnungen folgerte man weiter, daß die einzelnen Molekülketten im Normalzustand in einer knäuelartigen Anordnung vorliegen. Wenn auch durch die Molekularbewegung ein dauernder Wechsel und eine fortwährende Veränderung stattfinden, so resultiert doch letzten Endes immer dieses „*Jose Knäuel*“, wie der Fachausdruck dafür lautet. Bei Einwirkung einer äußeren Kraft kann sich natürlich das Molekülgebilde dehnen, wobei es oft ein Vielfaches der ursprünglichen Länge erreicht. Dieser gestreckte und daher gespannte Zustand ist nicht als der natürliche anzusehen und nur so lange existent, wie eben diese äußere Kraft einwirkt. Hört ihr Einfluß auf, so wird das Molekül die Normalform annehmen, wird wieder als Knäuel vorliegen. Denken wir an Mutters Topfreiniger aus Draht. Auch hier haben wir ein wirres Geflecht von Stahldraht in Form eines losen Knäuels vor uns. Ziehen wir an einem Ende, lassen wir eine Kraft darauf wirken, so streckt sich dieses Gebilde, um beim Aufhören der Krafteinwirkung sofort wieder den ursprünglichen Zustand anzunehmen. Bei dieser Streckung wird der Einzeldraht, das einzelne „Fadenmolekül“, nicht gedehnt, sondern die elastische Verformung ergibt sich lediglich aus der Anordnung der vielen Fäden. So erklärt sich die Elastizität des Topfreinigers aus Stahldraht, vieler Plaststoffe und auch des Kautschuks.

Die Beziehungen zwischen Isopren und Kautschuk waren also bekannt. Man hatte weiterhin festgestellt, daß sich eben dieses Isopren zu Kautschuk polymerisieren läßt. Auch als man im Natrium einen Stoff fand, der die Polymerisation erheblich beschleunigte, bereiteten diese Nachrichten den Plantagenbesitzern jenseits des Äquators kein Kopfzerbrechen. Denn trotz dieser Erkenntnisse war an eine industrielle chemische Synthese von Kautschuk keinesfalls zu denken. Einmal wurde auf diese Art ein Produkt erhalten, das hinsichtlich der Qualität niemals

Molekülketten
(Knäuel)



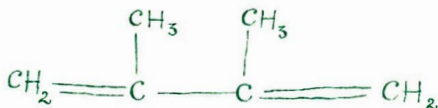
gestreckte
Molekülkette

250

mit dem natürlichen Kautschuk einen Vergleich standhalten konnte, und schließlich hatte man das Isopren durch trockene Destillation aus dem natürlichen Kautschuk erhalten. Nur ein Wahnsinniger hätte aus Naturkautschuk Isopren hergestellt, um daraus durch Polymerisation wieder Kautschuk zu gewinnen.

Aber für die Chemiker bedeuteten die bisher errungenen Erfolge erst einen Anfang. Wollte man ernstlich an eine Synthese des Kautschuks herangehen, so mußte versucht werden, das Isopren oder eventuell auch andere monomere Verbindungen, die sich zu ähnlichen Produkten polymerisieren lassen, aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen billig herzustellen.

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts experimentierte in den „Elberfelder Farbenfabriken“ ein junger Chemiker namens Fritz Hofmann, mit dem Isopren. Diese eigentümliche Flüssigkeit hatte ihn ganz in ihren Bann gezogen. Er kannte ihre Zusammensetzung, ihre Eigenschaften und Reaktionen, verstand, sie zu Kautschuk zu polymerisieren. Weit mehr interessierte ihn aber die Frage nach der synthetischen Herstellung des Isoprens. Er versuchte es mit dem Steinkohlenteer, der den Chemikern bereits so viel geboten hatte. Es gelang ihm auch, aus darin enthaltenen Verbindungen Isopren herzustellen. Allerdings war das Verfahren teuer und zu umständlich, um sich jemals industriell durchsetzen zu können und dadurch die Produktion des natürlichen Kautschuks auch nur annähernd zu gefährden. Immer wieder untersuchte Hofmann das Isopren, stellte Abkömmlinge her und unterzog diese einer Polymerisation. Dabei stieß er auch auf das 2,3-Dimethylbutadien,



das im Gegensatz zum Isopren eine weitere Methylgruppe im Molekül enthält.

Als er das 2,3-Dimethylbutadien unter Wärmeeinwirkung mit Kalilauge behandelte, erhielt er eine kautschukähnliche Masse. Noch viel wichtiger war aber, daß Dimethylbutadien aus Azeton verhältnismäßig einfach hergestellt werden konnte. Azeton wiederum war auch synthetisch zu gewinnen und nicht sehr teuer. Wurde es in Anwesenheit von Aluminium- und Quecksilbersalzen durch Zusatz von Wasserstoff reduziert, so bildete sich über eine Zwischenstufe das gewünschte Dimethylbutadien.

Aber auch dieser Kautschuk war mit dem natürlichen nicht konkurrenzfähig. Preis und Qualität wichen beträchtlich in negativer Hinsicht ab. Er besaß nur einen Vorteil: Er konnte auch außerhalb der Tropen und der Plantagen gewonnen werden.

Als 1914 der Krieg ausbrach und Deutschland keinen Naturkautschuk mehr importieren konnte, entsann man sich dieses *Methylkautschuks*, der dann auch während der Kriegsjahre in nennenswertem Umfang produziert

wurde. Die Qualität war allerdings sehr schlecht und der Kautschuk in keiner Weise als Ersatz für den Naturkautschuk anzusehen. Aus ihm gefertigte Reifen hielten selten mehr als 3000 Kilometer, und Schläuche waren aus ihm überhaupt nicht herzustellen. Doch ließ sich durch Vulkanisation mit viel Schwefel wenigstens ein halbwegs brauchbarer Hartgummi erzeugen. Als aber nach Beendigung des Krieges wieder ausreichend Naturkautschuk zur Verfügung stand, wurde die Produktion des Methylkautschuks als unrentabel eingestellt. Nicht unterbrochen wurden jedoch die weiteren Arbeiten an der Entwicklung eines besseren Synthesekautschuks. Die bisherigen Ergebnisse, die Monopolstellung des Naturkautschuks sowie die stark schwankenden Preise veranlaßten dazu.

Bald machte man weitere wichtige Entdeckungen. War bisher immer nur versucht worden, die monomeren Ausgangsprodukte in kompaktem Zustand zu polymerisieren, wozu recht lange Reaktionszeiten benötigt wurden, so entsann man sich nun der Tatsache, daß in der Natur der feste Kautschuk in Form winziger Kügelchen in der Flüssigkeit dispergiert vorzufinden ist. Man verteilte also das Dimethylbutadien in Wasser und konnte eine starke Beschleunigung des Polymerisationsprozesses verzeichnen. Was vorher Tage in Anspruch genommen hatte, verlief jetzt in wenigen Stunden.

Man beschäftigte sich auch intensiv mit der Strukturaufklärung, mit den Vorgängen bei der Polymerisation und Vulkanisation. Entscheidende Fortschritte stellten sich jedoch ein, als man das Isopren als Ausgangsstoff verließ und die Polymerisation mit anderen Monomeren durchführte.

In der Sowjetunion und den Vereinigten Staaten versuchte man es mit dem *Chloropren* $\text{CH}_2=\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$, dessen nahe Verwandtschaft mit dem Isopren nicht zu verkennen ist, denn anstelle der Methylgruppe des Isoprens ist beim Chloropren ein Chloratom eingetreten. Chloropren konnte relativ billig aus Acetylen gewonnen werden und polymerisierte sehr rasch zu einem Kautschuk, der sich mit dem natürlichen in vielen Beziehungen messen konnte. 1931 kam dieser Synthesekautschuk unter der Bezeichnung *Neopren* auf den amerikanischen und als *Sowpren* auf den sowjetischen Markt.

Auch in Deutschland hatte man inzwischen erfolgreich weitergearbeitet und sich dabei auf das *Butadien* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ orientiert. Bei dieser Verbindung handelt es sich wieder um einen nahen Verwandten des Isoprens. Es entwickelte sich schon bald zum wichtigsten Ausgangsstoff für die Kautschuksynthese.

Ausgangsstoff ist meist das Acetylen $\text{CH}\equiv\text{CH}$, das wir bereits als erstes und wichtigstes Glied der homologen Reihe der Alkine kennengelernt haben, wobei wir auch erfuhren, wie es aus Kalziumkarbid und Wasser entsteht. Man benötigte also große Mengen Kalziumkarbid. Das Buna-werk Schkopau wurde deshalb zum größten Karbidproduzenten der Welt ausgebaut.

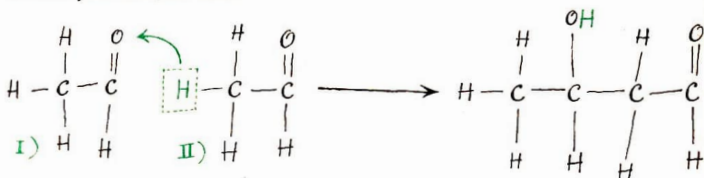
Das Acetylen wird dann zu Acetaldehyd umgesetzt, indem man an ein Molekül Acetylen ein Molekül Wasser anlagert:



Wenn diese Reaktion sich auch sehr einfach auf dem Papier formulieren läßt, ihre technische Beherrschung war ungleich schwieriger. Einmal mußte ein Katalysator gefunden werden, der die Umsetzung in der gewünschten Weise ermöglicht. Man fand ihn in der sogenannten Kontaktsäure, die aus verdünnter Schwefelsäure besteht, in der Quecksilbersulfat und Eisensalze gelöst sind. Bei der Reaktion bildet sich allerdings metallisches Quecksilber, das wegen seiner Flüchtigkeit und Giftigkeit besonders gefährlich ist. Deshalb mußten spezielle Vorkehrungen getroffen werden, um es aus den Reaktionsprodukten und Gefäßen wieder zu entfernen. Es erwies sich weiter als vorteilhaft, die ganze Anlage offen, nur mit einem Schutzdach versehen, aufzustellen, um Vergiftungen durch Dämpfe zu vermeiden.

In die Generatorrohre wird von unten das Azetylen gepumpt und durchläuft die Kontaktsäure bei einer Temperatur von 980 °C. Oben entnimmt man den Acetaldehyd sowie nicht umgesetztes Azetylen, das wieder dem Generator zugeführt wird.

Bringt man den Acetaldehyd in eine sehr schwach alkalische Lösung, so findet eine eigentümliche Reaktion statt. Zwei Moleküle Acetaldehyd reagieren miteinander, wobei ein Wasserstoffatom des Moleküls II an den Sauerstoff der Carboxylgruppe von Molekül I tritt und beide Moleküle eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung eingehen. Es bildet sich ein Aldehyd-Alkohol, ein *Aldol*.



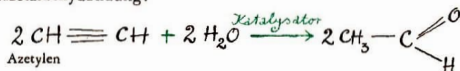
Den Acetaldehyd können wir uns vom Methan dadurch abgeleitet vorstellen, indem ein Wasserstoffatom durch die Aldehydgruppe $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$

substituiert wird. Während nun beim Methan die Wasserstoffatome relativ reaktionsträge sind, reagieren sie im Falle des Acetaldehyds leichter. Die Erklärung ist darin zu suchen, daß die benachbarte Aldehydgruppe die Wasserstoffatome *aktiviert*, sie lockert und reaktionsfähiger macht. Denn das eben gezeigte Beispiel ist kein Einzelfall. Man hat aber gefunden, daß bei höheren Aldehyden nur die CH_2 -Gruppe, die dem Carbonylradikal unmittelbar benachbart ist, ihren Wasserstoff an eine zweite Aldehydgruppe abgibt.

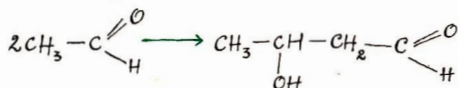
Der so erhaltene Aldol ist nicht sehr beständig und gelangt daher sofort zur nächsten Verarbeitungsstufe. Dazu wird er auf etwa 300 at verdichtet und bei 100 bis 120 °C an einem Kontakt, der aus auf Kieselgel feinverteiltem Kupfer, Nickel und Chrom besteht, mit sorgfältig gereinigtem Wasserstoff zur Reaktion gebracht. Der Wasserstoff lagert sich an den Aldol an – man spricht von einer Hydrierung des Aldols –, und es entsteht 1,3-Butylenglykol. Nach dem Abspalten von Wasser in einer vierten Stufe erhält man das Butadien. Auch dabei geht es nicht ohne einen Katalysator. Man verwendet Natriumphosphat auf Koks- oder Graphitstückchen. Nachdem die Einsatzstoffe einen Vor- und Hauptkontaktofen passiert haben, erhält man ein Produkt, das nach der Reinigung zu 99 Prozent aus Butadien besteht.

In der nachstehenden Übersicht sind die einzelnen Reaktionsstufen noch einmal formelmäßig dargestellt:

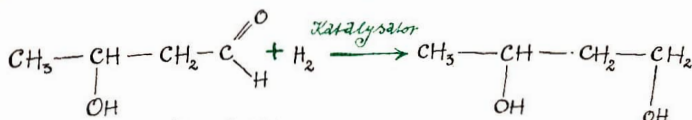
1) Azetaldehydbildung:



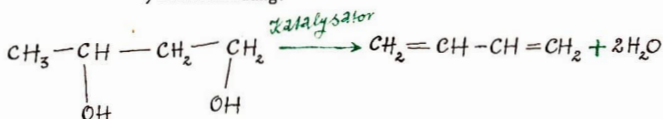
2) Aldolumlagerung:



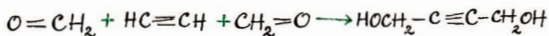
3) 1,3-Butylenglykolbildung:



4) Butadienbildung:

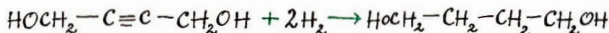


Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß dies nicht das einzig mögliche Verfahren zur Butadienherstellung ist. Von Reppe, der sich in hervorragendem Maße um die Entwicklung der Azetylenchemie verdient gemacht hat, stammt eine neue, moderne Butadiensynthese, die von Azetylen und Formaldehyd ausgeht. Dabei entsteht zunächst das Butin-2-diol-1,4, das im Verlaufe von zwei weiteren Reaktionsstufen durch Wasserentzug in das gewünschte Butadien übergeht. Das folgende Schema gibt den Vorgang wieder:



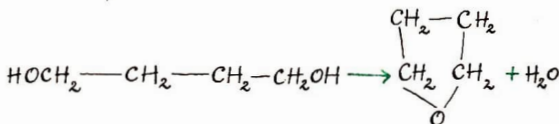
Formaldehyd Azetylen

Butin-2-diol-1,4



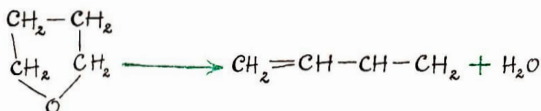
Butin-2-diol-1,4

Butandiol-1,4



Butandiol-1,4

Tetrahydrofuran



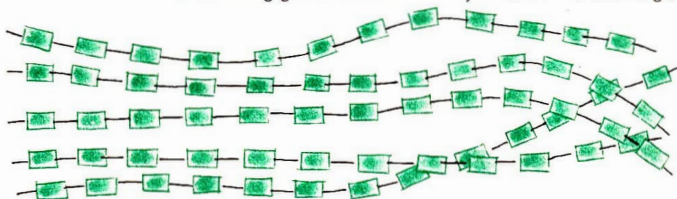
Butadien

Tetrahydrofuran

In der UdSSR ging man schon in den dreißiger Jahren vom Alkohol aus und verwendete später ein Gemisch von Äthylalkohol und Azetaldehyd. Auch die katalytische Hydrierung von Krackgasen führte zum Butadien.

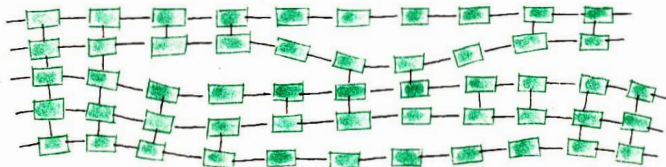
In Deutschland begann man um 1935 in größerem Umfang mit der Produktion von Synthekautschuk. Es wurde in liegend angeordneten Druckgefäßen von der einen Seite Butadien hineingepumpt und mittels einer Schnecke unter Kühlung langsam fortbewegt. Zusätzlich gab man Dioxan als Polymerisationsregler sowie metallisches Natrium als Beschleuniger hinzu. Von Butadien und Natrium leitet sich auch der Name *Buna* für das Polymerisationsprodukt ab, das den Autoklaven am anderen Ende ausgewaschen, gewalzt, getrocknet und zu großen Ballen aufgerollt verläßt, um der weiteren Verarbeitung zugeführt zu werden. Je nach dem Polymerisationsgrad erhielt man Buna 85 oder Buna 115. Die Zahlen geben dabei das ungefähre Molekulargewicht in Tausend, also 85000 bzw. 115000, an. Wurde dieser *Zahlenbuna* vulkanisiert, so erhielt man einen Gummi, der wohl eine hohe Abriebfestigkeit sowie gute Alterungs- und Wärmebeständigkeit aufwies, jedoch nur eine geringe Elastizität, Zug- und Einreißfestigkeit zeigte. Daher konnte dieser Zahlenbuna nur bedingt als Ersatz für Naturkautschuk angesehen werden. Lediglich der aus Buna 85 hergestellte Hartgummi befriedigte einigermaßen.

Eine entscheidende Qualitätsverbesserung erzielte man mit den *Mischpolymerisaten*, die heute überwiegend hergestellt werden. Üblicherweise besteht das Polymerisat aus gleichen Molekülbausteinen. Bezeichnet man beispielsweise die einzelnen Komponenten mit A, so läßt sich der Vorgang schematisch folgendermaßen darstellen: $A+A+A+A+\dots \rightarrow A-A-A-A-A\dots$. Bei der Mischpolymerisation werden dagegen die Moleküle zumeist zweier Verbindungen miteinander in Reaktion gebracht und verknüpft, etwa nach dem Schema: $A+B+A+B+\dots \rightarrow A-B-A-B\dots$. So polymerisiert man zum Beispiel bei Buna nicht Butadien allein, sondern gibt einen gewissen Prozentsatz an Styrol $C_6H_5-CH=CH_2$ oder Akrylsäurenitril $CH_2=CH-CN$ hinzu. Beide Verbindungen verfügen über eine Doppelbindung, wodurch sie befähigt sind, an der Polymerisation teilzunehmen. Im Fadenmolekül eingebaut, verringern sie die Tendenz zur Quervernetzung, die eine Abnahme der elastischen Eigenschaften zur Folge hat. Man erkannte nämlich, daß beim Naturkautschuk die einzelnen Isoprenmoleküle zu langen, nicht miteinander vernetzten Ketten verbunden sind. Beim Zahlenbuna dagegen entstehen bei der Polymerisation zwar auch lange,



Nicht vernetzter Naturkautschuk

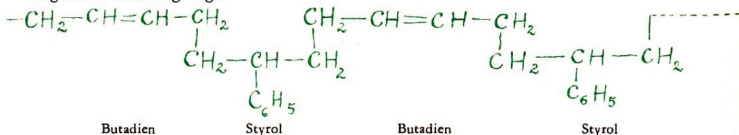
fadenförmige Moleküle, doch sind sie an vielen Stellen mit anderen Ketten verbunden. Dies kommt dadurch zustande, daß sich zwar nach der Aufspaltung der beiden Doppelbindungen im Butadienmolekül eine



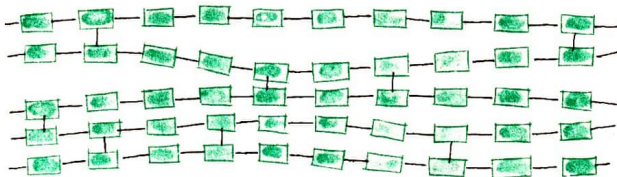
Stark vernetzter Zahlenbuna

neue Bindung bildet, die jedoch auch bei schonenden Polymerisationsbedingungen aufgebrochen werden kann. Dabei entstehen freie Wertigkeiten, die mit anderen – auf gleiche Art entstandenen – reagieren und so die Fadenmoleküle miteinander verflechten. Deshalb erweist sich Buna 85 oder 115 kompakter und abriebfester als der Naturkautschuk. Er ist aber weit weniger elastisch und überdies schwerer zu bearbeiten.

Durch den Einbau von Styrol oder Akrylsäurenitril in die Butadienketten kann man die Quervernetzung herabsetzen, und die so erhaltenen Bunasorten kommen daher in einigen wichtigen Eigenschaften an die Qualität des Naturkautschuks heran. Dabei tritt an die Stelle von Butadienmolekülen das Polymerisationsgebilde Styrol, das nach dem Einbau in das Makromolekül nur noch Einfachbindungen aufweist, wie die folgende Darstellung zeigt.



So wird in der Kette die Zahl der zur Quervernetzung befähigten Butadienkomponenten vermindert und damit auch die Tendenz zur Verflechtung der Fadenmoleküle. Entsprechend liegen die Verhältnisse beim Einbau von Akrylsäurenitril in das Molekül.

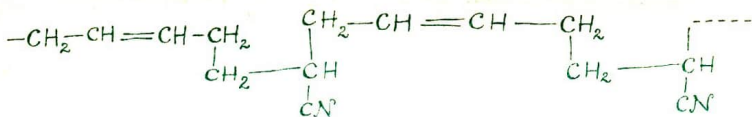


Wenig vernetzter Buna S

Das Butadien-Styrol-Mischpolymerisat wird als *Buna S* bezeichnet. Der Styrolgehalt kann zwischen 10 und 45 Prozent betragen. Je höher er ist, desto elastischer wird das Produkt sein. Der wichtigste Synthesekautschuk ist dabei Buna S 3, das breite Anwendung bei der Herstellung von Reifen, Förderbändern, Dichtungen usw. findet. In der Abriebfestigkeit, Alterungs- und Hitzebeständigkeit übertrifft er den Naturkautschuk in vielen Fällen, ist ihm jedoch in bezug auf Elastizität und Verarbeitungseigenschaften unterlegen.

Weitere Entwicklungen führten zum Buna S 4 und Buna S 4 T, die sich durch bessere Verarbeitung auszeichnen. Bei ihnen kann die thermische Plastizierung vor der weiteren Verarbeitung fortfallen. Buna S 3 wird deshalb in Zukunft von diesen Kautschukarten bis zu einem gewissen Grade verdrängt werden. Dies gilt in besonderem Maße für Buna S 4 T, einen Tieftemperaturkautschuk, bei dem die Polymerisationstemperatur nur noch 5 °C, statt der sonst üblichen 50 °C, beträgt.

Ähnlich den eben besprochenen Kautschukarten sieht die Polymerisationskette auch bei *Perbunan* aus, dem Polymerisationsprodukt von Butadien und Akrylsäurenitril:



Butadien

Akrylnitril

Butadien

Akrylnitril

Bei einem Gehalt von 27 Prozent Akrylsäurenitril erhält man *Perbunan* oder *Buna N*, während *Perbunan extra* oder *Buna NN* 35 Prozent Akrylsäurenitril enthält. Beide Qualitäten zeichnen sich durch gute Verarbeitungseigenschaften sowie eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Öl und Benzin aus. Als neue Entwicklung ist in den letzten Jahren *Buna NW* hinzugekommen, dessen Hauptvorteil gegenüber den anderen N-Typen eine noch einfachere Verarbeitung ist und der sich deshalb immer mehr in den Vordergrund schiebt.

Selbstverständlich ist damit die Entwicklung des synthetischen Kautschuks noch lange nicht abgeschlossen, und vielleicht wird es auf diesem Gebiet noch manche Überraschung geben. Denn man ist schon seit langem davon abgegangen, den Kautschuk der Natur nachzumachen. Heute stellt man mit neuen Ausgangsstoffen auch völlig neue Werkstoffe her, mit Eigenschaften, die der natürliche Kautschuk nicht besitzt. So erhält man, wenn *Silikone*, organische Siliziumverbindungen, zu hochmolekularen Stoffen polymerisiert werden, mit geeigneten Füllstoffen einen *Silikonkautschuk*, der sich wie alle Silikone durch eine besonders hohe Temperaturbeständigkeit auszeichnet. Dieser verträgt die für Gummi beachtliche Temperatur von 200 °C und ist andererseits auch gegenüber tiefen Temperaturen sehr widerstandsfähig.

Eine andere, äußerst interessante Entwicklung stellen die *Polysulfidkautschuke* dar, die zu den Thioplasten gehören. Da ihre zukünftige Bedeutung heute noch umstritten ist, soll auf sie nicht weiter eingegangen werden.

Der Rohkautschuk, sei er nun natürlichen Ursprungs oder in einem Chemiewerk hergestellt, kann in diesem Zustand direkt nicht zu Fertigerzeugnissen verarbeitet werden. Er muß zuvor erst Aufbereitungs- und Verarbeitungsstufen durchlaufen, die je nach seiner Herkunft und späteren Verwendung sehr unterschiedlich sein können und eine wesentliche Etappe auf dem Wege zum Gummi darstellen. Dabei kommt es teilweise zu einer recht tiefgreifenden Veränderung der ursprünglichen Eigenschaften.

Die großen Kautschukballen, die entweder aus den überseeischen Plantagen oder dem chemischen Betrieb kommen, werden zunächst zerkleinert. Dies geschieht mittels großer, hydraulisch bewegter Messer, die die Ballen in kleinere Stücke spalten und eine weitere Verarbeitung ermöglichen. Anschließend muß der Rohkautschuk in einen plastischen Zustand überführt werden. Dies geschieht durch *Mastifikation*, ein Ausdruck, der sich aus dem Lateinischen ableitet und soviel wie Zerkauen bedeutet. Dieses „Zerkauen“ wird natürlich maschinell durchgeführt. Die Kautschukbrocken werden zwischen zwei geriffelte Walzen gebracht, die sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und einem sich

ständig ändernden Abstand voneinander in gegenläufiger Richtung drehen. Dadurch wird die Masse intensiv durchgeknetet und ausgewalzt. Die langen Fadenmoleküle werden gelockert und gegeneinander bewegt, wodurch der Kautschuk einen verformbaren, plastischen Zustand annimmt, der seine weitere Verarbeitung erleichtert. Allerdings darf dieser Prozeß auch nicht zu weit getrieben werden, da die Molekülketten sonst zu sehr aufgespalten und gelockert werden und die Masse klebrig wird.

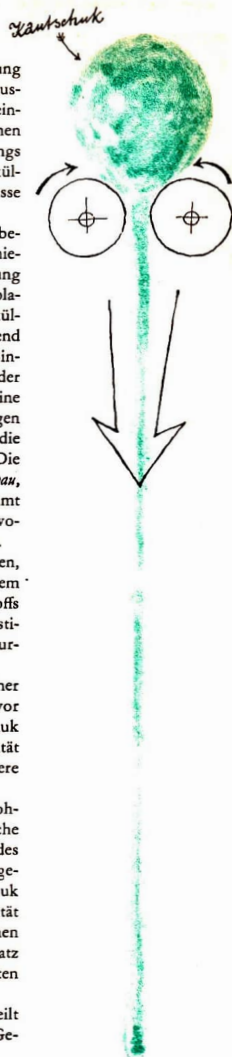
Während diese Mastifikation beim Naturkautschuk in der soeben beschriebenen Weise ohne weiteres durchführbar ist, muß bei verschiedenen Sorten von Synthesekautschuk eine zusätzliche Vorbehandlung eingeschoben werden, da durch das Walzen allein die Masse nicht plastisch und verarbeitbar wird. Wir erfahren bereits, daß die Bunamolekülketten in mehr oder weniger starkem Maße quervernetzt sind, während beim Naturkautschuk die Makromolekülfäden nicht durch Querverbindungen miteinander zusammenhängen. Durch diese Vernetzung ist der Buna-kautschuk von Natur aus fester und kompakter und zeigt eine wesentlich geringere Plastizität. Da durch die Mastifikation kein Sprengen der Querverbindungen eintritt, kann er also durch das Kneten und die mechanische Behandlung allein nicht plastisch gemacht werden. Die deshalb notwendige Vorbehandlung besteht in einem *oxydativen Abbau*, wie es in der Fachsprache heißt. Im Verlaufe dieser Aufspaltung kommt es zu einer Sprengung der Querverbindungen und Molekülketten, wobei sowohl der Vernetzungsgrad als auch die Moleküllänge abnehmen.

Bei diesem Verfahren werden die Bunaschnitzel in durchlöchernten, fahrbaren Horden in den Abbaukessel gebracht. Bei bestimmtem Druck und Temperatur erfolgt unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs die Spaltung der Moleküle. Anschließend kann die Bunamasse mastifiziert werden und erhält jetzt die gleiche Plastizität wie der Naturkautschuk.

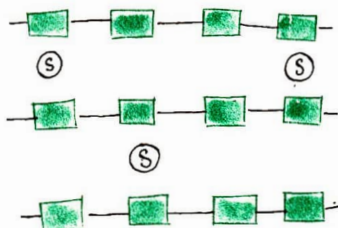
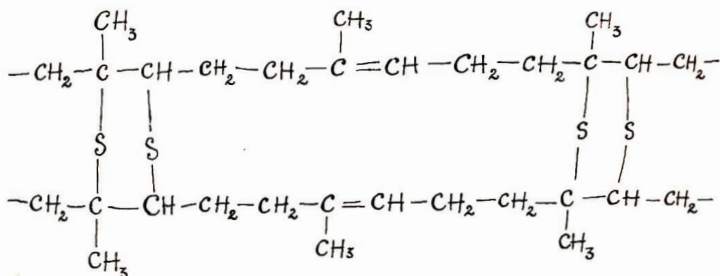
Es muß aber noch darauf hingewiesen werden, daß schon nach einer relativ kurzen Zeit eine erneute Verknüpfung eines Teils der zuvor gewaltsam gesprengten Querverbindungen eintritt. Der Buna-kautschuk „erholt sich“, regeneriert sich wieder, wobei natürlich die Plastizität zum Teil erneut verlorengeht. Aus diesem Grunde muß die weitere Verarbeitung unmittelbar nach dem Abbau erfolgen.

Mit der Entdeckung Goodyears und Haywards um 1840, daß Rohkautschuk mit Schwefel in der Wärme durchgeknetet eine elastische Masse ergibt, wurde überhaupt die Grundlage für die Verwendung des Kautschuks zu den uns heute bekannten mannigfachen Zwecken geschaffen. Denn erst bei der *Vulkanisation* verliert der Rohkautschuk seine Klebrigkeit, gewinnt andererseits an Festigkeit und Elastizität über ein weites Temperaturgebiet und wird zum *Gummi* mit seinen wertvollen Eigenschaften. Durch Änderung des Schwefelgehaltes, Zusatz weiterer Vulkanisationshilfen und Füllstoffe lassen sich die Eigenschaften des Gummis fast jedem gewünschten Verwendungszweck anpassen.

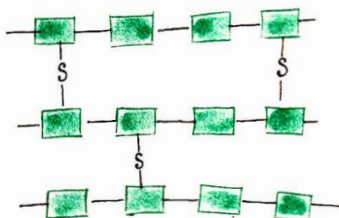
Welche Rolle spielt der *Schwefel* bei der Vulkanisation? Verteilt er sich lediglich im Kautschuk, bildet er also mit ihm ein inniges Ge-



menge, oder kommt es zu einer chemischen Bindung? Wir wissen heute, daß das letztere der Fall ist. Zwei Gründe lassen sich dafür als Beweis anführen. Erstens ist es nach der Vulkanisation nicht mehr möglich, den eingearbeiteten Schwefel durch irgendein Lösungsmittel, das auf elementaren Schwefel anspricht, aus dem Produkt herauszulösen. Das müßte aber der Fall sein, wenn Schwefel und Kautschuk als Gemisch nebeneinander vorlägen. Zweitens läßt sich feststellen, daß mit der Zunahme des Schwefels die Anzahl der noch vorhandenen Doppelbindungen in dem Polymerisat proportional abnimmt. Dies läßt darüber hinaus Aussagen über die Art der Bindung Schwefel-Kautschuk zu. Denn wenn bei der Vulkanisation durch Ablagerung von Schwefel ein Teil der ungesättigten Bindungen verlorengeht, so darf angenommen werden, daß sich an ihnen der eingeführte Schwefel anlagert, wobei er jeweils zwei der Kettenmoleküle miteinander verbindet. Bei Naturkautschuk, der bekanntlich durch Polymerisation von Isoprenbausteinen entstanden ist, ergibt sich dabei folgendes Schema:



Vor der Vulkanisation:
Schwefel ist nur eingearbeitet.



Nach der Vulkanisation:
Schwefel hat Doppelbindungen
gelöst und Vernetzungen
geschaffen.

Bereits sehr geringe Schwefelmengen führen zuerst nur plastischen Kautschuk in den elastischen Gummi über. So zeigen schon 0,15 Prozent Schwefel eine deutliche Wirkung. Im allgemeinen liegt jedoch der durch Vulkanisation eingebrachte Schwefelgehalt höher und schwankt zwischen 2 und 5 Prozent. Wird der Gehalt an Schwefel noch weiter erhöht, so kommt es infolge der immer stärkeren Vernetzung der Fadenmoleküle durch den Schwefel zu einer Abnahme der Elastizität, während die Festigkeit allerdings zunimmt. Bei etwa 30 Prozent Schwefel erhalten wir schließlich *Hartgummi* mit den uns bereits bekannten Eigenschaften.

Wir erfuhren schon, daß der Kautschuk eine ganze Reihe weiterer Zusatzstoffe in sich aufnehmen muß, ehe aus ihm ein hochwertiger Gummi wird, der zu den verschiedensten Dingen verarbeitet werden kann.

Eine große Rolle spielen die sogenannten *Vulkanisationsbeschleuniger*, schwefel- oder stickstoffhaltige organische Verbindungen, die dem Schwefel zugesetzt werden. Sie verkürzen die Vulkanisationszeit zum Teil beträchtlich und setzen auch die dazu erforderlichen Temperaturen herab, so daß mit ihrer Hilfe die Vulkanisation bereits bei mäßiger Wärme oder gar ohne Erhitzen vonstatten gehen kann (Kaltvulkanisation). Zugleich bewirken sie eine Herabsetzung der erforderlichen Schwefelmengen.

Wichtig sind auch *Alterungsschutzmittel*, die den Einfluß des Luftsauerstoffs vermindern sollen. Durch den Sauerstoff kommt es im Laufe der Zeit zu einer Aufspaltung der noch vorhandenen Doppelbindungen und einer zunehmenden Vernetzung, so daß die guten Eigenschaften des Gummis verlorengehen und er hart und spröde wird. Bei den Alterungsschutzmitteln handelt es sich daher um Antioxydationsstoffe.

In der Frühzeit der Kautschukverarbeitung, als der Rohkautschuk noch recht teuer war, beschäftigten sich findige Fabrikanten nicht nur mit der Frage, wie man ihn verarbeiten kann. Ihnen erschien es ebenfalls sehr wichtig, seine Menge auf billige Art zu vergrößern. Derartige Überlegungen mit den daraus resultierenden Manipulationen sind bekanntlich uralte und auch heute in der kapitalistischen Gesellschaft nicht ausgestorben.

Man versuchte also, den kostbaren Rohkautschuk durch Zusatz billiger *Füllstoffe*, wie Ruß, Kreide, Zinkoxyd und andere, zu strecken: Die Überraschung war groß, als sich herausstellte, daß ein so behandelter Kautschuk nicht nur einen Zuwachs an Gewicht erhielt, sondern es darüber hinaus in manchen Fällen zu einer erheblichen Verbesserung vieler Eigenschaften kam. Insbesondere die Zug-, Zerreiß- und Abriebfestigkeit sowie die Härte nahmen deutlich zu. Man unterschied bald zwischen zwei Gruppen von Füllstoffen:

1. Aktive Füllstoffe, die durch ihren Zusatz die Eigenschaften verbessern. Dazu gehören unter anderem aktiver Gasruß, Zinkoxyd und Kaolin.
2. Inaktive Füllstoffe, die lediglich als Streckungsmittel anzusehen sind, zum Beispiel Ruß, Kreide und Schwerspat.

Als wirksamster Füllstoff erwies sich dabei oberflächenaktiver Ruß, der



verstärkter
Kautschuk



Gasruß, der beim Verbrennen von Gas unter Sauerstoffmangel erhalten werden kann. Heute gibt es keine Gummiqualität mehr, die nicht die verschiedensten Zusatz- und Füllstoffe enthält. Die richtige Wahl und das passende Mengenverhältnis dieser Zusätze bestimmen maßgeblich die Güte und den Verwendungszweck des Gummis. Gerade auf diesem Gebiet stehen der Entwicklung noch interessante und aussichtsreiche Arbeiten bevor.

Wie vielfältig und kompliziert diese Zusätze sein können, die maschinell in den Rohkautschuk eingearbeitet werden, mag als Beispiel das folgende Rezept nur andeuten:

Autoreifenlauffläche (Buna)

100,0 Gewichtsteile Buna S 3

3,0 Gewichtsteile Weichmacher (Kautschol)

4,0 Gewichtsteile Weichmacher (MH)

1,5 Gewichtsteile Kolophonium

1,0 Gewichtsteile Stearinsäure

1,0 Gewichtsteile Ceresin

0,7 Gewichtsteile Alterungsschutzmittel

5,0 Gewichtsteile Zinkweiß

45,0 Gewichtsteile Gasruß

1,5 Gewichtsteile Vulkanisationsbeschleuniger

1,8 Gewichtsteile Schwefel

164,5 Gewichtsteile Fertigprodukt

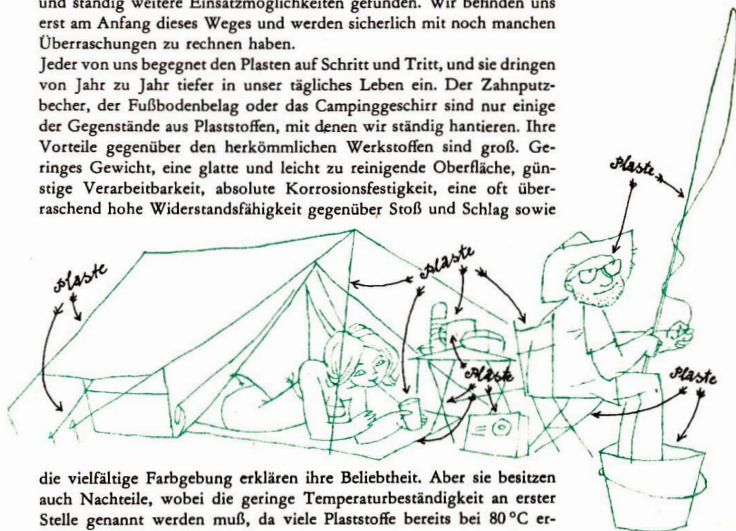
Wie wir erkennen, können die Zusätze und Füllstoffe einen erheblichen Teil des Gesamtgewichtes ausmachen und übertreffen nicht selten die Menge des Kautschuks.

Über hundert Jahre sind vergangen, seit die Chemiker sich mit dem Kautschuk aus den brasilianischen Urwäldern beschäftigten. In dieser Zeit haben sie nicht nur die Zusammensetzung und die Struktur des natürlichen Produktes weitgehend erforscht, sondern erschlossen darüber hinaus Wege, die es gestatten, denselben auch synthetisch in chemischen Werken und unabhängig von dem Klima herzustellen. Man hat damit den natürlichen Kautschuk nicht überflüssig gemacht. Zwei Drittel der Weltproduktion an Rohkautschuk stammen aus Plantagen. Doch konnte die Monopolstellung des Naturproduktes gebrochen werden. Schließlich wurden Polymerisate entwickelt, die in manchen Eigenschaften dem Naturgummi überlegen sind. Synthetischer und natürlicher Kautschuk stehen sich daher heute nicht gegensätzlich gegenüber, sondern ergänzen sich und erweitern damit die Einsatzmöglichkeiten des Gummis beträchtlich. So ist es zu verstehen, daß auch solche Staaten Synthesekautschuk herstellen, die über ausreichende Mengen von Naturkautschuk verfügen.

Plaste im Vormarsch

Im Jahre 1920 wurden in der Welt rund 20000 t *Kunststoffe* hergestellt, wobei als Ausgangsstoffe überwiegend natürliche hochpolymere Verbindungen wie Zellulose oder Kasein dienten. 30 Jahre später waren es bereits 1,5 Millionen t und 1961 etwa 8,6 Millionen t, zu deren Herstellung man im allgemeinen von einfachsten organischen Verbindungen ausging, die ihren Ursprung im Erdöl oder in der Kohle haben. Diese imponierenden Produktionszahlen sind heute längst überholt, und ein Ende der stürmischen Expansion auf dem Kunststoffsektor ist im Augenblick nicht abzusehen. Heute werden bereits mehr Plaste als Nichteisenmetalle produziert, und dieses Verhältnis wird sich von Jahr zu Jahr immer mehr zugunsten der Kunststoffe verschieben. Die Annahme, daß wir einem Kunststoffzeitalter entgegengehen, ist durchaus berechtigt, denn immer neue Plaste mit neuen Eigenschaften werden entwickelt und ständig weitere Einsatzmöglichkeiten gefunden. Wir befinden uns erst am Anfang dieses Weges und werden sicherlich mit noch manchen Überraschungen zu rechnen haben.

Jeder von uns begegnet den Plasten auf Schritt und Tritt, und sie dringen von Jahr zu Jahr tiefer in unser tägliches Leben ein. Der Zahnputzbecher, der Fußbodenbelag oder das Campinggeschirr sind nur einige der Gegenstände aus Plaststoffen, mit denen wir ständig hantieren. Ihre Vorteile gegenüber den herkömmlichen Werkstoffen sind groß. Geringes Gewicht, eine glatte und leicht zu reinigende Oberfläche, günstige Verarbeitbarkeit, absolute Korrosionsfestigkeit, eine oft überraschend hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Stoß und Schlag sowie



die vielfältige Farbgebung erklären ihre Beliebtheit. Aber sie besitzen auch Nachteile, wobei die geringe Temperaturbeständigkeit an erster Stelle genannt werden muß, da viele Plaststoffe bereits bei 80 °C erweichen und demnach auch nicht mit kochendem Wasser in Berührung gebracht werden dürfen, um nicht ihre Form zu verlieren.

Gewiß, Plaste sind im Haushalt nicht immer unentbehrlich und werden sich nicht überall durchsetzen. Der Becher oder die Schüssel können auch aus Metall, Glas oder keramischen Massen gefertigt sein. Ein Tafelservice für festliche Gelegenheiten wird man kaum aus Plasten herstellen. Als Fußbodenbelag erfüllt auch Holz oder ein Teppich den

gedachten Zweck. Ganz anders ist es schon beim Campinggeschirr. Unentbehrlich, und oft nicht durch gleichwertige oder gar bessere Werkstoffe zu ersetzen, sind die Plaste dagegen in der Technik, wo auch in Zukunft ihr Haupteinsatz zu suchen ist. Die Entwicklung der Elektrotechnik ist ohne Plaststoffe als vorzügliches Isoliermaterial überhaupt nicht vorstellbar. Kunststoffe ermöglichten es der Photographie, von der Glasplatte als Schichtträger abzugehen und den Rollfilm einzuführen, der eine Voraussetzung für die Kinotechnik ist. Auch im Maschinenbau und im Bauwesen, im Verkehrswesen und in der chemischen Industrie werden Plaste immer mehr verlangt, weil sie den gestellten Anforderungen am besten genügen und oft sogar neue und zweckmäßigere Arbeitsweisen ermöglichen.

In vielen Fällen haben die Plaste andere Werkstoffe ersetzt. Dies ist ein nicht unwesentlicher Gesichtspunkt, denn Holz und Metalle stehen nicht immer in unbegrenzten Mengen zur Verfügung. Wir müssen mit diesen Rohstoffen sparsam umgehen und sollten sie nur dort einsetzen, wo sie unentbehrlich und zweckmäßig sind. Man kann wohl eine Regenrinne aus PVC fertigen und damit Zink einsparen, nicht aber eine Zeitung ohne Holz oder ein Kabel ohne Metall herstellen. Es wäre aber verfehlt, die Plaste kurzerhand als Ersatzstoffe zu bezeichnen und sie damit in gewisser Weise herabzustufen. Gewiß, oft zwang ein zeitweiliger Mangel an den herkömmlichen Werkstoffen den Einsatz von Plasten an Stellen, wo sie den Anforderungen nicht oder nur teilweise genügen konnten. Doch fanden sich immer neue Einsatzmöglichkeiten, aus denen man sich heute die Plaste nicht mehr fortdenken kann, weil sie die Aufgaben am besten erfüllen. Plaste – und das muß sehr deutlich herausgestellt werden – sind neue Werkstoffe mit ihnen eigenen Eigenschaften. Wie es bei jedem anderen Werkstoff üblich ist, muß man sie diesen Eigenschaften gemäß verwenden, will man keine unangenehmen Überraschungen erleben. Keinem Menschen wird es einfallen, eine Fensterscheibe aus Blech herzustellen, auch wenn dieses Material sehr stabil ist. Man nimmt dafür lieber das leicht zerbrechliche Glas, weil dessen Lichtdurchlässigkeit der entscheidende Faktor für das Fenster ist. Andererseits dürfte Glas zur Herstellung von Ofenrosten denkbar ungeeignet sein, denn hier kommt es auf Festigkeit auch bei hohen Temperaturen an. Und so ist es auch bei den Plasten. Ein Säureballon aus Polyäthylen, der praktisch unzerbrechlich ist und von Säuren, Laugen und den meisten anderen Chemikalien überhaupt nicht angegriffen wird, stellt die idealste Lösung dar. Aus dem gleichen Material sollte man aber nicht Rohre herstellen, die heißen Dämpfen ausgesetzt sind, da Polyäthylen, wie die anderen Plaste auch, bereits bei relativ niedrigen Temperaturen erweicht und seine Gestalt und Festigkeit verliert.

Kunststoffe sind auf dem Wege chemischer Umsetzungen entstanden und bestehen aus *hochmolekularen Verbindungen*. Sie sind im plastischen Zustand formbar oder verformt worden. Da diese Werkstoffe wenigstens einmal im Verlaufe ihrer Herstellung oder Verarbeitung plastisch sind, dieser Zustand also ein ganz charakteristisches Merkmal darstellt, spricht



man heute zweckmäßig von *Plasten* und unterscheidet sie dabei von anderen hochmolekularen Verbindungstypen, wie Eiweißstoffe, Zellulose usw.

Bei aller Verschiedenheit besitzen die Plaste noch ein weiteres gemeinsames Merkmal. Sie bestehen aus Makromolekülen, aus Riesenmolekülen, die im allgemeinen mehr als 2000 Atome aufweisen. Diese hochmolekularen Stoffe gehorchen in vielen Beziehungen eigenen Gesetzen und Regeln, die eine Abgrenzung von den niedrigmolekularen Verbindungen sinnvoll erscheinen lassen. So hat sich eine spezielle *Chemie der Hochmolekularen* herausgebildet, die sich mit der Herstellung und Erforschung dieser Stoffe befaßt. Während man bei den niedrigmolekularen Verbindungen – denken wir nur an die Seife oder an den Äthylalkohol – genaue Formeln und Eigenschaften angeben kann, ist dies bei den Plasten nicht möglich. Hier läßt sich nur mit ungefähren Angaben und Werten arbeiten, da die Eigenschaften und Reaktionen sowohl von dem *Polymerisationsgrad*, also von der Zahl der Einzelbausteine im Riesenmolekül, als auch von der *Vernetzung* der Molekülketten abhängen. Sowohl Polymerisationsgrad als auch das Ausmaß der Vernetzung lassen sich aber niemals exakt angeben.

Dies muß nicht unbedingt ein Nachteil sein. Wie ist es zum Beispiel beim Alkohol? Bei jeder Synthese desselben komme ich zu einem eindeutigen und einheitlichen Produkt C_6H_5OH . Ich besitze hier überhaupt keine Möglichkeit, die Eigenschaften in gewissen Grenzen zu variieren und besonderen Verwendungszwecken anzupassen. Schnaps bleibt Schnaps, so kann man mit besonderer Berechtigung feststellen. Anders liegen die Dinge bei den Plasten. Durch eine Steuerung des Polymerisationsvorganges und eine Beeinflussung des Ausmaßes der Vernetzung lassen sich verschiedene Qualitäten eines bestimmten Plaststoffes herstellen, ähnlich wie wir es bereits beim synthetischen Kautschuk erfahren. Dies gibt uns die Möglichkeit, die Eigenschaften in gewissem Maße optimal dem beabsichtigten Verwendungszweck anzupassen. Bereits aus diesen wenigen Beispielen wird ersichtlich, wie sinnvoll es ist, die makromolekularen Verbindungen auszusondern und innerhalb eines speziellen Arbeitsgebietes zusammenzufassen.

Makromolekulare Verbindungen gibt es in der Natur in erheblicher Zahl. Das Leben ist an derartige Stoffe gekoppelt, denken wir nur an die komplizierten Eiweißverbindungen oder an die Kohlehydrate. Es lag nahe, von diesen bereits vorgefertigten Stoffen auszugehen und sie mittels chemischer oder physikalischer Verfahren so umzuwandeln, daß schließlich vollkommen neue und in der Natur nicht vorhandene Qualitäten entstehen. Solange man über das Wesen und die Struktur dieser Makromoleküle keine genaue Kenntnis besaß, solange man nicht in der Lage war, die einzelnen Bausteine exakt zu erkennen und aus ihnen große Moleküle aufzubauen, war dies der zweckmäßigste und zuverlässigste Weg.

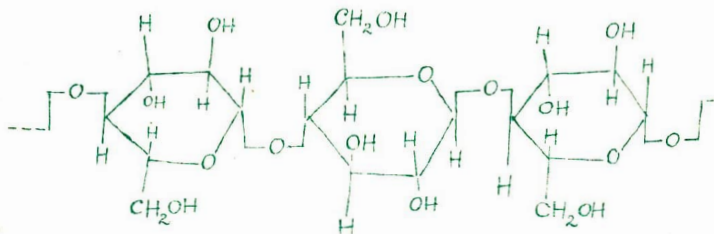
Zu diesen *abgewandelten Naturprodukten* gehört das *Zelluloid*, das bereits seit 1869 fabrikmäßig hergestellt und auch heute noch in nennenswertem Umfang produziert wird. Ausgangsstoff ist die *Zellulose*, die





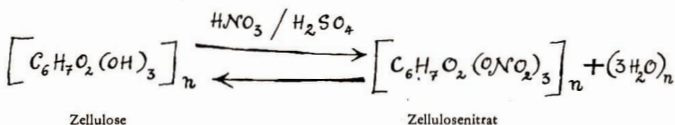
den Hauptbestandteil der Zellwände der Pflanzen ausmacht und die auf der Erdoberfläche der in der absolut größten Menge vorhandene organische Stoff ist. Allerdings ist die Zellulose der Pflanzen meist durch andere Substanzen mehr oder weniger stark verunreinigt. Recht reine Zellulose besitzt man in der Baumwolle. Meist wird die Zellulose jedoch aus dem Holz gewonnen, wobei man auf chemischem Wege die Verunreinigungen mehr oder weniger vollständig entfernt. Watte oder Filtrierpapier sind eine fast ganz reine Substanz.

Die natürliche Zellulose besteht aus riesigen, langgestreckten Molekülen. Das Molekulargewicht hat man nach verschiedenen Methoden bestimmt und ist dabei auf die ungeheure Zahl von mehr als 200000 gekommen. Trotzdem konnte man die Struktur des Moleküls sehr genau erforschen, und der Aufbau des Moleküls ist besser bekannt als von manchen anderen Stoffen mit viel kleineren Molekulargewichten. Die Größe des Moleküls muß also keineswegs eine Vergrößerung der Schwierigkeiten mit sich bringen. Im Gegenteil besteht bei der Zellulose und manchen anderen hochmolekularen Stoffen das Molekül aus einfachen, oft sogar sehr einfachen Baugruppen, die in bestimmter und gleichbleibender Weise miteinander verknüpft sind. Denken wir an einen Strickpullover, der aus vielen tausend Maschen besteht, die nach einem bestimmten, sich periodisch wiederholenden System angelegt worden sind. Will man den Pullover beschreiben, so braucht man nicht Masche für Masche aufzuzählen, vielmehr genügt es, nur einmal die Mascheneinheit zu nennen. Nicht viel anders ist es bei der Zellulose. Die Kenntnis des Einzelgliedes und seiner Verkettung ermöglicht es, die ganze Kette sofort zu übersehen und ihren Aufbau zu verstehen, auch wenn das Molekül aus vielen tausend Gliedern besteht.



Die Zellulose baut sich aus Glukose- bzw. Zuckermolekülen auf. Diese Zellulose, denken wir nur an die Watte, besitzt natürlich keinerlei plastische Eigenschaften und kann auf Grund ihrer Faserstruktur zu Papier und zu Fäden verarbeitet werden. Sie ist in Wasser und praktisch allen anderen Flüssigkeiten unlöslich. Dies ändert sich erst, wenn man die Zellulose *chemisch* verändert. Auf Grund ihrer Zusammensetzung ist das nicht sehr schwierig durchzuführen. Aus der Formel

erkennen wir, daß auf je sechs Kohlenstoffatome drei freie Hydroxylgruppen kommen. Diese lassen sich beispielsweise verestern. Im Jahre 1846 gelang es erstmals Professor Schönbein, durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Zellulose einen Salpetersäureester, das *Zellulosenitrat*, herzustellen:



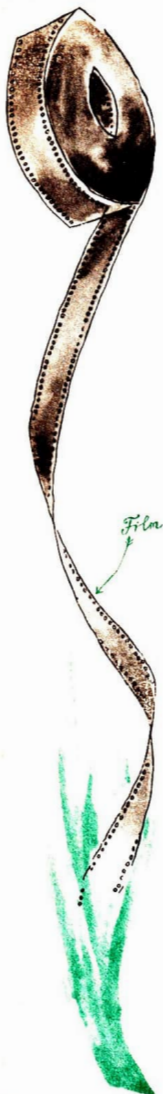
Schönbein mußte zu seiner Überraschung feststellen, daß er mit dieser „Nitrozellulose“, wie man das Produkt nicht ganz korrekt zu nennen pflegt, eine sehr gefährliche Substanz erhalten hatte. Sie fängt außerordentlich leicht Feuer und verbrennt rasch und explosionsartig, weshalb sie bald den treffenden Namen *Schießbaumwolle* erhielt und eine breite Anwendung in der Sprengstofftechnik fand. Dieses rasche Abbrennen wird verständlich, wenn wir berücksichtigen, daß durch die Veresterung in das Molekül Sauerstoff hineingebracht worden ist, der beim Erhitzen in Freiheit gesetzt wird und die Oxydation des übrigen Materials gewissermaßen von innen heraus ermöglicht. Die Verbrennung erfolgt also nicht nur von der äußeren Oberfläche durch den Luft-sauerstoff.

Es ist verständlich, daß sich eine solche Schießbaumwolle nicht zur weiteren Verarbeitung als Kunststoff eignet, da sie viel zu gefährlich ist und man bei der Benutzung von Gegenständen, die aus dieser Masse gefertigt sind, fortwährend in Lebensgefahr geschweht hätte.

Führt man jedoch die Nitrierung nicht so intensiv durch und verestert nur etwa zwei Drittel der freien Hydroxylgruppen, so erhält man ein Produkt, das weniger gefährlich ist und sich auch in seinem Verhalten Lösungsmitteln gegenüber von der Schießbaumwolle unterscheidet. Während sich diese in Aceton, Essigester und einigen anderen Flüssigkeiten löst, ist dies bei dem schwächer veresterten Produkt mit Alkohol oder einem Gemisch von Alkohol und Äther der Fall. Eine derartige Lösung bezeichnet man als *Kollodium*, aus dem man *Kunstfasern* darstellen kann, die besonders in der Vergangenheit eine bedeutende Rolle gespielt haben.

Wird die schwach veresterte Zellulose in mit Kampfer gesättigtem Alkohol gelöst und die so erhaltene Masse kräftig durchgeknetet, so erhält man nach dem Verdunsten des Alkohols ein farbloses Produkt. Es ist bei normalen Temperaturen fest und formbeständig, erweicht bei etwa 80 °C und kann in diesem Zustand durch Pressen, Walzen oder Blasen bequem verarbeitet werden. Dieses *Zelluloid* kann man in den verschiedensten Farben erhalten, wenn bei der Herstellung Farbstoffe in die Masse eingearbeitet werden. Aus dem Zelluloid stellt man heute viele Produkte her, wie Bälle, Puppen, Kämmе, Behälter und Filme. Zelluloid besitzt allerdings den Nachteil, sehr feuergefährlich zu sein, da es leicht





entflammt und rasch abbrennt. Aus diesem Grunde ist sein Einsatz nicht überall möglich, und gerade in Form von Kinofilmen hat es in der Vergangenheit manches Unglück verursacht. Man kann zwar in die Zelluloidmasse feuerhemmende Stoffe wie Gips einarbeiten und dadurch die Feuergefährlichkeit erheblich herabmindern, jedoch ist diese Masse undurchsichtig und zum Beispiel als Kinofilm nicht mehr zu verwenden.

Ähnliche Eigenschaften wie Zelluloid besitzt das *Zelluloseazetat*, das aber viel schwerer verbrennt, somit ungefährlicher ist und sich deshalb universeller anwenden läßt. Bringt man Zelluloseazetat ins Feuer, so verbrennt die Substanz mit grüner Flamme, wobei gleichzeitig ein Essiggeruch wahrzunehmen ist. Dies deutet auf die Zusammensetzung hin.

Zur Herstellung von Zelluloseazetat behandelt man Zellulose mit Essigsäureanhydrid sowie mit Essigsäure als Quellmittel und Schwefelsäure als Katalysator. Das Azetat wird schließlich in geeigneten Flüssigkeiten gelöst. Als Endprodukt erhält man den Plaststoff „*Cellon*“, der sich äußerlich kaum vom Zelluloid unterscheidet. Cellon läßt sich durch Pressen und Spritzen besonders gut verarbeiten. Man stellt heute eine erhebliche Menge von Artikeln aus diesem Plaststoff her. In den USA bestehen in einem Automobil oft mehr als 200 Einzelteile aus Zelluloseazetat, und auch im Flugzeugbau hat es breite Anwendung gefunden.

Ein sehr wichtiger Kunststoff ist das *Zellglas*, bei uns *Wilaphan* genannt, das zur Folie verarbeitet als durchsichtiges, hygienisches und staub-sicheres Verpackungsmaterial Verwendung findet. 1958 betrug die Weltproduktion immerhin etwa 300 000 t.

Auch das *Zellglas* leitet sich von der Zellulose ab, jedoch verläuft die Herstellung nach ganz anderen Methoden. Man gewinnt es entweder nach dem *Viskose*- oder nach dem *Kupferammoniak-Verfahren*, wie sie auch bei der Fabrikation von Zellwolle und Kunstseide zur Anwendung kommen.

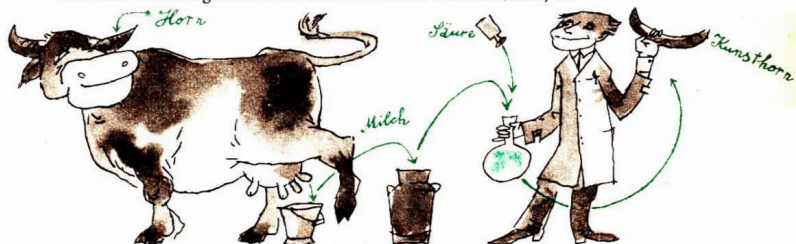
Beim *Viskoseverfahren* wird die Zellulose zunächst mit Natronlauge behandelt, wobei sich Alkalizellulose bildet. Diese läßt man eine Zeitlang stehen, wobei sie einen Reifungsprozeß durchmacht und unter Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in das lösliche Zelluloseexanthogenat übergeht. Nach einer erneuten Reifezeit bildet sich die Viskose. Diese zähflüssige Masse wird durch Schlitzdüsen in ein Fallbad gedrückt, das aus verdünnter Schwefelsäure und einigen Salzen besteht. Die Zellulose scheidet sich hier als Zellulosehydrat aus und liegt nach dem Wässern und Trocknen als glasklare Folie vor. Schematisch läßt sich der Vorgang folgendermaßen darstellen:

Zellulose → Alkalizellulose → Zelluloseexanthogenat → Viskose → Zellulosehydrat (Zellglas).

Ähnlich ist der Werdegang nach dem *Kupferammoniakverfahren*, nur daß hier als Löseflüssigkeit für die Zellulose eine Lösung von Kupfersalzen in Ammoniakwasser dient.

Auf einer ganz anderen Grundlage beruht das *Kunsthorn*, das seit 1897 hergestellt wird, heute jedoch im Vergleich zu den anderen Plasten nur

noch untergeordnete Bedeutung besitzt. Bei seiner Herstellung geht man von der Milch aus, genauer gesagt vom Kasein der Milch, einem Eiweißstoff, der zu etwa 3 Prozent in der Milch enthalten ist und aus dem auch Käse hergestellt wird. Gibt man etwas Säure in Milch, so



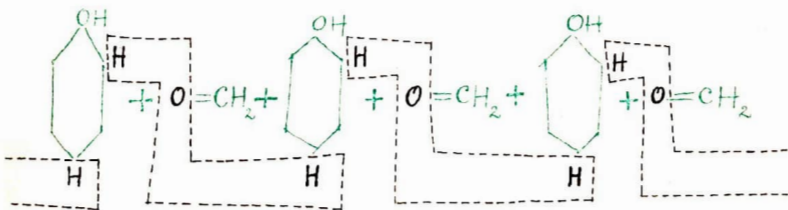
gerinnt das Kasein und fällt als weiße, lockere Masse aus. Die gleiche Wirkung erhält man mit dem Labferment, das aus Kälbermagen isoliert, die 400000fache Menge Milch zur Gerinnung bringen kann. Zur Herstellung des Plaststoffes wird das Kasein, mit Weichmachern wie Glycerin und auch mit Farbstoffen versehen, maschinell durchgeknetet und schließlich zu Blöcken, Platten und Röhren gepreßt. Diese Masse ist noch weich und sehr wenig formbeständig, so daß sie in einem weiteren Arbeitsgang mit einer wäßrigen Formaldehydlösung behandelt werden muß, was zu einer *Härtung* führt. Dieser Prozeß kann allerdings sehr lange dauern, bei dickeren Platten oder Blöcken bis zu sechs Monaten. Es ist deshalb verständlich, daß ein so zeitraubendes Verfahren das Produkt verteuert. Nach dem sich daran anschließenden Trocknen erhält man das Galalith oder *Kunsthorn*, das besonders in der Knopf-industrie und im Kunstgewerbe als Werkstoff Verwendung findet, nicht zuletzt wegen seiner guten Verarbeitungseigenschaften und seines horn-ähnlichen Aussehens.

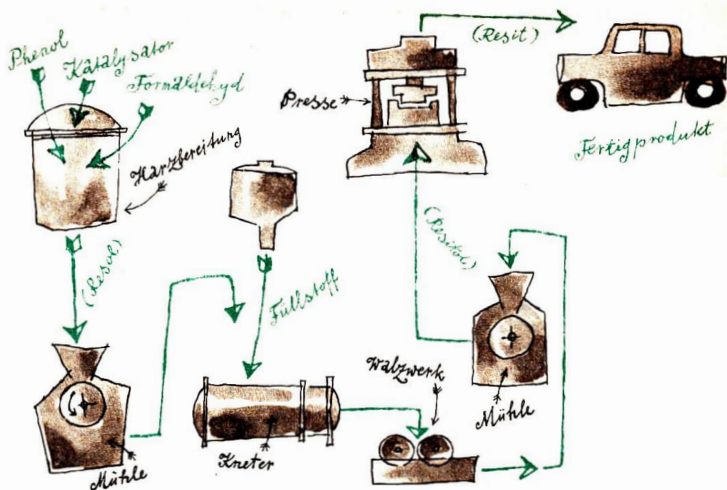
Wenn auch diese aus natürlichen Ausgangsstoffen gewonnenen Plaste ein wertvoller Fortschritt waren und man durch sie viele neue Werkstoffe mit neuen Anwendungsmöglichkeiten erhielt, so konnte dies doch nicht die endgültige Lösung sein. Einmal waren die natürlichen Rohstoffquellen beschränkt und ließen nicht immer eine beliebige Produktionssteigerung zu. Zum anderen war man von Anfang an auf die natürlichen Makromoleküle mit ihren spezifischen Eigenschaften festgelegt, konnte sie wohl in gewissem Umfang verändern, aber keine grundsätzlich neuen Qualitäten erzeugen. Deshalb war das Ziel, aus einfachsten Bausteinen hochmolekulare Verbindungen auf dem Wege der Polymerisation herzustellen und damit zu hundertprozentig synthetischen Produkten zu kommen.

Bei ihren Arbeiten mit organischen Verbindungen hatten die Chemiker schon oft die Erfahrung gemacht, daß an sich leicht bewegliche Flüssigkeiten durch unbekannte Umsetzungen zu mehr oder weniger festen und harzartigen Massen erstarrten und meist nur sehr schwer aus den

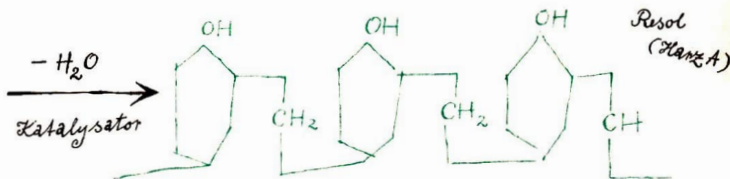
Reaktionsgefäßen zu entfernen waren. Vielfach war eine Reinigung der Gefäße unmöglich, und man mußte sie samt Inhalt fortwerfen. Diese Erfahrung machte um 1872 auch Adolf v. Baeyer, als er Phenol mit Formaldehyd erhitzte und dabei eine harzige Masse erhielt. Doch er schenkte dieser Reaktion keine Beachtung.

Der in Amerika lebende holländische Professor L. H. Bakeland reagierte dagegen ganz anders, als er zu Beginn des 20. Jahrhunderts derartige harzige Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd erhielt. Er warf die Masse nicht ärgerlich weg, sondern untersuchte sie sehr gründlich, prüfte und variierte die Entstehungsbedingungen, gab schließlich Füllsubstanzen, wie Sägemehl oder Schieferstaub, hinzu und erhielt so den ersten technisch verwendbaren Plaststoff, der ab 1908 unter der Bezeichnung „Bakelit“ seinen Siegeszug um die Welt antrat. Auch heute machen die *Phenoplaste* einen beachtlichen Anteil der vollsynthetischen Plaste aus. In der DDR werden sie in erheblichen Mengen hergestellt. Wir begegnen ihnen auf Schritt und Tritt, sei es in Gestalt von Fernsprecher- und Radiogehäusen, von Deckeln und Schraubenverschlüssen oder Lampengehäusen, um nur einige Artikel zu nennen. Mit anderen Materialien zusammen preßt man ihn zu begehrten und wertvollen Schichtwerkstoffen. Denken wir nur an die Karosserie des Kleinwagens „Trabant“, dessen Werkstoff bereits beim „P 70“ seine Feuertaufe so glänzend bestanden hat. Sie besteht aus vielen Lagen von Baumwollabfällen, die zusammen mit dem Kunstharz starkem Druck und einer Temperatur um 160 °C ausgesetzt werden. In großen Pressen sind dann in 8 bis 12 Minuten die Einzelteile, die zu der Gesamtkarosserie vereinigt werden, entstanden. Der *Kondensationsvorgang*, der zur Entstehung von Phenoplasten führt, läuft nicht in einer Stufe ab, sondern erfolgt in drei Phasen. Dabei bezeichnet man als Kondensation den Zusammenschluß von Molekülen unter Austritt von Wasser. Zuerst werden Phenol oder dessen Abkömmlinge mit Formaldehyd im Verhältnis 1:1,5 bis 1:2,5 zusammengebracht, wobei alkalisch reagierende Stoffe wie Ammoniak oder Soda die Rolle eines Katalysators übernehmen. Es bildet sich zunächst ein in vielen Flüssigkeiten gut lösliches und leicht schmelzbares Produkt, das als *Resol* oder *Harz A* bezeichnet wird und die Vorstufe des endgültigen Plaststoffes darstellt. Dieser Stoff besteht aus langen, kettenförmig angeordneten Molekülen, die durch Zusammenschluß von Phenol- und Formaldehydmolekülen unter Austritt von Wasser entstanden sind:





Dieses Resol wird dann geschmolzen aus den Reaktionsgefäßen entfernt, nach dem Erstarren gemahlen und in der Wärme mit Füllstoffen wie Sägespänen, Papierabfällen usw. innig durchmischt. Dabei setzt sich der Kondensierungsvorgang weiter fort, und es entsteht das *Resitol* oder *Harz B*, das nicht mehr löslich ist, in der Wärme jedoch plastisch und weich wird und in diesem Zustand verformt werden kann. Das Resitol gibt man nun in beheizte Pressen, wo es die gewünschte Form und Gestalt erhält. Schließlich wird die Kondensation bei 150 °C fortgesetzt, wobei es zu einer starken Quervernetzung der langgestreckten Makromoleküle kommt. Es bildet sich das *Resit* oder *Harz C*. Dieses ist nicht mehr löslich und verformbar. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen zersetzt es sich lediglich, ohne jedoch wieder zu erweichen. Die ihm einmal erteilte Form ist also beständig. Solche Plaste bezeichnet man als *Duroplaste* (durus=hart). Man verarbeitet sie vor der *Resitphase* durch Pressen oder Gießen. Eine Trabantkarosse wird also auch in der





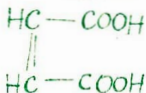
heißesten Wüstensonne nicht weich und formlos werden, wie wir es vom PVC her kennen, sondern fest und starr bleiben. Im Gegensatz zu den Duroplasten stehen die *Thermoplaste*, die bei zunehmender Temperatur weich und plastisch werden und beim Abkühlen wieder erstarren. Zu den Thermoplasten gehört das *Polyäthylen* oder das *Vinidur*, auf die wir noch zu sprechen kommen.

Nimmt man anstelle von Phenol Harnstoff oder Amine und kondensiert sie mit Formaldehyd, so erhält man den Phenoplasten entsprechende Plaste, die *Aminoplaste*. Sie können weiß, aber auch in den verschiedensten zarten Farben hergestellt werden. Deshalb erfreuen sie sich gerade im Haushalt großer Beliebtheit, und die Produktion dieser Plaste wird bei uns in Zukunft eine starke Steigerung erfahren. Ein weißer Teller aus Aminoplaste wiegt etwa 260 g, ein entsprechender aus Steingut 480 g. Vor allem im Gaststättenwesen spielt Gewichtseinsparung eine erhebliche Rolle, und jeder Kellner wird sich freuen, wenn er beim Transport von 5 Tellern über ein Kilogramm weniger zu tragen hat. Die Unzerbrechlichkeit ist dagegen im Flugverkehr oder beim Camping Trumpf, alles Gründe, weshalb sich dieses Material so rasch durchgesetzt hat.

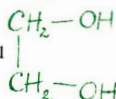
Aus Melamin und Formaldehyd entsteht im VEB Stickstoffwerk Piesteritz das *Melaminharz*, aus dem man neben Haushaltsgegenständen Möbelbeschläge, Maschinengehäuse, Teile für die Elektroindustrie usw. in den verschiedensten Farben formt.

Einen sehr wertvollen Wirkstoff erhält man, wenn man Harnstoffharze im Resolzustand zusammen mit einem Härtungsmittel durch Gase zu einem Schaumstoff aufbläst. Dieses weiße *Piatherm* ist bis 70mal leichter als Wasser und infolge der vielen Gaseinschlüsse ein für Wärme und Schall sehr schlechter Leiter. Aus diesem Grunde findet Piatherm viel Anwendung als Isolierstoff in Kühlwagen und Kühlschränken. Da es mehr als 50 Prozent des Schalls absorbiert, benutzt man den Plaststoff auch zur akustischen Isolierung, besonders in Konzert- und Theatersälen.

Erwähnt werden sollen auch noch die Polyesterharze, die bei der Kondensation von ungesättigten Dikarbonsäuren, z. B. Maleinsäure



und einem zweiwertigen Alkohol, etwa Glykol



entstehen. Man erhält ungesättigte Polyester mit Doppelbindungen im Molekül. Zu dieser Masse können gleichfalls ungesättigte Vernetzungsstoffe wie etwa Styrol $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$ hinzugegeben werden, die jetzt in Anwesenheit von Katalysatoren ohne Druck und in kurzer Zeit eine Vernetzung dieser Moleküle unter Aufspaltung der Doppelbindungen bewirken, wodurch sich ein harter Plaststoff bildet. Besondere Bedeutung haben die *glasfaserverstärkten Polyesterharze* erlangt. Sie enthalten viele hauchdünne Glasfäden, die die Verarbeitbarkeit des Materials nicht erschweren, dem Werkstoff jedoch eine so große Festig-

keit verleihen, daß man von einem „gläsernen Stahl“ spricht. Er ist natürlich viel leichter als der normale Stahl, vollkommen korrosionsfest, lichtdurchlässig und läßt sich in den verschiedensten Farben herstellen. Skistöcke, Angelruten, Flugzeugpropeller, Automobilkarosserien, Trägerprofile, Maschinenteile und Bootskörper fertigt man heute bereits aus glasfaserverstärkten Polyesterharzen an. Dem Werkstoff kann, ohne zu übertreiben, eine große Zukunft vorausgesagt werden. Auch in der DDR wird die chemische Industrie sich stark auf die Herstellung dieses Materials orientieren.

Bei den bisher betrachteten Plasten sind immer Atome von wenigstens zwei verschiedenen Stoffen unter Abspaltung von Wasser zusammengetreten. Diesen Vorgang, der nicht unbedingt zu Makromolekülen führen muß, nennt man *Kondensation*. In unserem Falle handelt es sich allerdings um *Polykondensate*. Es lassen sich aber auch Plaste herstellen, wenn die Moleküle nur einer Verbindung zusammentreten und sich zu vielatomigen, oft leicht vernetzten Molekülen ordnen. Dieser Vorgang, den man schematisch



schreiben kann, wird als *Polymerisation* bezeichnet und die so erhaltenen Produkte als *Polymerisationsplaste*.

Es wird uns verständlich sein, daß gesättigte Verbindungen für die Durchführung einer Polymerisation nicht in Frage kommen. Beim Methan CH_4 sind zum Beispiel alle Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms gegen Wasserstoffatome abgesättigt, und eine Reaktion läßt sich nur auf dem Wege einer Substitution vorstellen. Die einfachste Substanz dieser Reihe mit Doppelbindungen im Molekül, die für eine Polymerisation in Frage kommt, ist das Äthylen $CH_2=CH_2$, das aus Kalk und Kohle über Azetylen oder noch billiger aus Erdöl in großen Mengen erhalten werden kann.

Unter normalen Bedingungen könnten wir aber lange warten, wenn wir aus dem gasförmigen Äthylen eine feste hochpolymere Verbindung erhalten wollen.

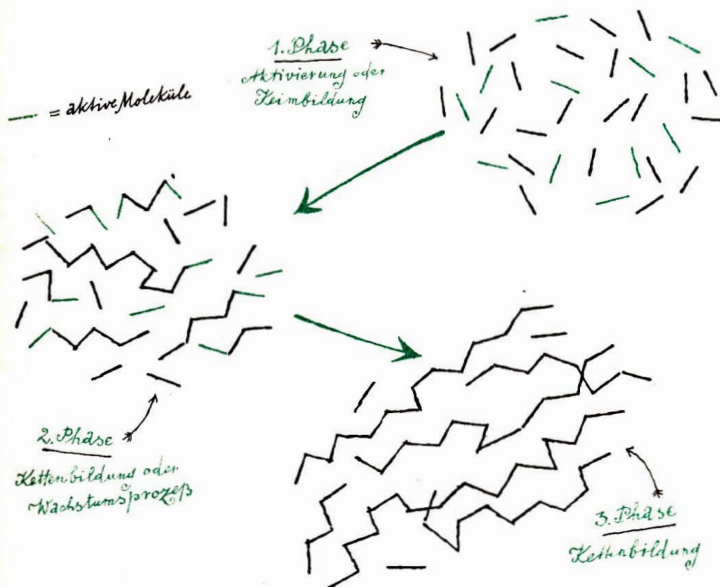
Die Möglichkeit der Reaktion der Moleküle untereinander ist erst dann gegeben, wenn es zur Bildung von *Polymerisationskeimen* kommt. Dies kann durch das Aufbrechen einer Doppelbindung im Molekül eintreten. Die dabei gebildeten freien Wertigkeiten lösen die Doppelbindung eines weiteren Moleküls, und beide angeschlagenen Moleküle verbinden sich zu einem neuen mit dem doppelten Molekulargewicht.

Als erste Stufe des Polymerisationsprozesses steht also die *Aktivierung* oder *Keimbildung*. Dazu ist im allgemeinen Energie erforderlich, etwa in Form von Licht oder anderer Strahlung. In vielen Fällen reicht auch die Wärmeenergie. Oft erleichtert ein Katalysator die Aktivierung sehr, indem er die dabei erforderliche Energie herabsetzt, vielfach auf ein überhaupt erst erreichbares und technisch mögliches Maß.

Durch die hinzugefügte Energie werden also bei einigen Monomeren die Doppelbindungen aufgebrochen, es entstehen aktive Stellen, an



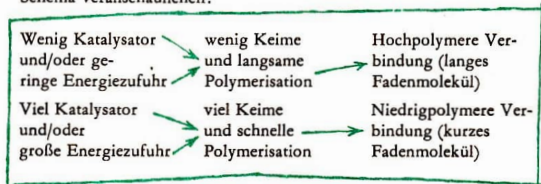
denen der Polymerisationsvorgang beginnen kann. Wieviel solcher Keime anfangs vorliegen, hängt von der von außen zugeführten Energiemenge und der Größe der erforderlichen Aktivierungsenergie ab. Ist sie niedrig, so werden mehr Keime gebildet, als wenn sie einen sehr hohen Betrag aufweist. Eine Doppelbindung stellt einen energiereichen Zustand dar. Werden also Doppelbindungen gelöst, so wird Energie in Form von Wärme frei, die zur Aktivierung weiterer Moleküle dienen



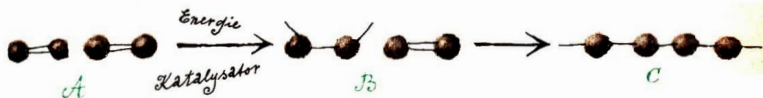
kann. Die freien Valenzen verbinden sich sofort wieder, wodurch sich aus den Monomeren immer längere Molekülgebilde entwickeln. Dies ist die zweite Phase des Polymerisationsprozesses, die Kettenbildung oder der Wachstumsprozess. Diese Kettenbildung geht natürlich nicht beliebig und unendlich lange weiter. Irgendwann bricht sie ab, etwa wenn in der Nähe des wachsenden Moleküls keine aktivierten Moleküle mehr vorhanden sind oder es zur Absättigung der freien Valenzen innerhalb des Makromoleküls kommt. Mit dieser dritten Phase, dem Kettenabbruch, wird auch der Polymerisationsvorgang abgeschlossen.

Ob eine Polymerisation überhaupt stattfindet, hängt also vor allem von der ersten Phase ab, der Keimbildung. Gleichzeitig wird dadurch

auch der Ablauf der Polymerisation beeinflusst. Sind nur wenig Keime vorhanden, so werden sich auch nur relativ wenig Makromoleküle bilden, die dann allerdings ein sehr hohes Molekulargewicht besitzen. Sind dagegen viele Keime entstanden, so bilden sich auch viele Makromoleküle, diesmal aber mit einem wesentlich kleineren Molekulargewicht. Da von der Kettenlänge und dem Ausmaß der Vernetzung die Eigenschaften der Plaste erheblich abhängen, hat man es in der Hand, durch entsprechende Steuerung des Polymerisationsablaufes „Kunststoffe nach Maß“ zu erzeugen. Wie dies möglich ist, soll das kleine Schema veranschaulichen:



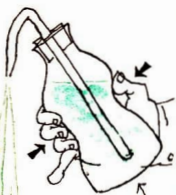
Im Falle des Äthylens würde der Ablauf der Polymerisation folgendermaßen vor sich gehen:



Zunächst liegen die monomeren Moleküle nebeneinander vor (A). Unter dem Einfluß von Katalysator und Energie kommt es bei einem Molekül zur Aufspaltung der Doppelbindung, zur Keimbildung, wobei freie Valenzen entstehen (B). Dadurch wird die Doppelbindung bei einem zweiten Molekül ebenfalls aufgebrochen, und indem sich zwei Valenzen verbinden, entsteht ein dimeres Produkt, bestehend aus zwei Äthylenmolekülen (C). Dieser Vorgang kann sich weiter fortsetzen, so daß schließlich Moleküle mit mehr als 1000 Kohlenstoffatomen vorliegen.

Die praktische Durchführung dieser so einfach zu formulierenden Polymerisation war jedoch ungleich schwieriger. In den Jahren 1931/32 gelang es erstmals englischen Chemikern, unter Anwendung extrem hoher Drücke von 2000 at aus dem gasförmigen Äthylen ein festes Polymerisationsprodukt zu erhalten, das Polyäthylen. Man bezeichnet diesen Vorgang als *Hochdrucksynthese*. Dabei wird Äthylen mit etwa 0,05 Prozent Sauerstoff als Katalysator gemischt und bei etwa 1500 bis 2000 at Druck durch auf 180 bis 200 °C erhitzte Rohre geleitet. Dabei polymerisieren 8 bis 10 Prozent des Äthylens. Während man das Polyäthylen in Auffanggefäßen sammelt, führt man das nicht umgesetzte Äthylen im Kreislauf erneut der Reaktion zu.

Polyäthylen ist eine thermoplastische Masse von wachsartigem Griff. Die Molekulargröße kann sehr unterschiedlich sein und 2000 bis



Spritze aus
Polyäthylen

4000 Kohlenstoffatome betragen. Da die Eigenschaften des Materials vom Molekulargewicht und vom Feinbau abhängen, wird das Rohpolyäthylen im allgemeinen im heißen Zustand kräftig durchgeknetet, wobei es zu einer Homogenisierung der Masse kommt. Polyäthylen findet vielseitige Anwendung. Es ist den meisten Chemikalien gegenüber beständig und läßt sich gut verarbeiten, so daß es gerade in der chemischen Industrie und im Laboratorium gern eingesetzt wird. Sehr praktisch sind beispielsweise Spritzflaschen aus Polyäthylen, bei denen man nicht mehr blasen muß, sondern das Wasser durch einfaches Zusammenpressen des elastischen Gefäßes hinausdrückt. Weitere Anwendungen sind Rohre, Verpackungsmaterial, Gefäße, Behälterauskleidungen, Isolierungen usw.

Einen Druck von über 1500 at, wie er zur Herstellung von Polyäthylen benötigt wird, zu erzeugen und zu beherrschen ist gewiß nicht einfach. Man hatte sich mit dieser Tatsache abgefunden, als im Jahre 1955 bekannt wurde, daß es Ziegler und seinen Mitarbeitern im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung gelungen sei, auch ohne Anwendung von Druck Äthylen zu polymerisieren. Natürlich muß man bei diesem Verfahren spezielle Katalysatoren anwenden, die die notwendige Kernbildung ermöglichen. Als gut geeignet erwiesen sich nach Ziegler gewisse *metallorganische Verbindungen*, zum Beispiel Aluminiumtriäthyl $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, das ohne Mühe hergestellt werden kann. Mit Titanetetrachlorid in Benzin oder Dieselöl zusammen ergibt es den hochwirksamen Katalysator.

Nach diesem *Niederdruckverfahren* war es möglich, ohne jeden Druck mit praktisch 100prozentiger Ausbeute Polyäthylen zu erzeugen. Man könnte annehmen, daß damit die Hochdruckpolymerisation nicht mehr angewendet werde. Doch mußte bald festgestellt werden, daß sich die nach dem Niederdruckverfahren erhaltenen Polyäthylenqualitäten in einigen Punkten sehr deutlich von den anderen unterscheiden. Das nach dem Niederdruckverfahren erhaltene Polyäthylen ist zwar härter und elastischer mit einem höheren Erweichungspunkt, aber die Isolationsfähigkeit ist wesentlich geringer, da meist Reste des Katalysators in der Masse enthalten sind, die die Leitfähigkeit heraufsetzen.

Aus diesem Grunde laufen heute beide Verfahren nebeneinander. Auch in der DDR wird Polyäthylen sowohl nach dem Hochdruck- als auch nach dem Niederdruckverfahren hergestellt. Bis 1966 soll in der DDR die Produktion jährlich 27000 t betragen, was ausreicht, um das Polyäthylen seiner Bedeutung entsprechend einzusetzen.

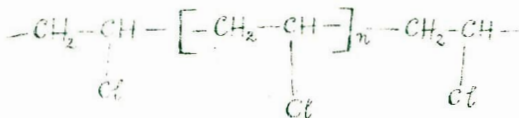
Erst 1932 entdeckt, stellt das Polyäthylen bereits heute einen außerordentlich vielseitigen und begehrten Kunststoff dar. Man braucht deshalb kein Prophet zu sein, wenn man ihm eine große Zukunft voraussagt.

Setzt man Propylen als Ausgangsstoff ein, so kommt man auf analogem Wege zum *Polypropylen*, einem Kunststoff, der sich erst in der Entwicklung befindet. Er weist dem Polyäthylen gegenüber jedoch einige günstigere Eigenschaften auf, so daß man ihn in Zukunft auch in größerem Umfang herstellen dürfte.

Wohl der bekannteste Kunststoff ist das *Polyvinylchlorid*, das unter den verschiedensten Bezeichnungen wie PVC, Vinidur, Igelit, Mipolam, Decelith usw. in den Handel kommt. Die ungesättigte Verbindung als monomeres Ausgangsprodukt dieses Polymerisates ist das *Vinylchlorid* $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Man kann das Vinylchlorid durch katalytische Anlagerung von Chlorwasserstoff an Azetylen erhalten:

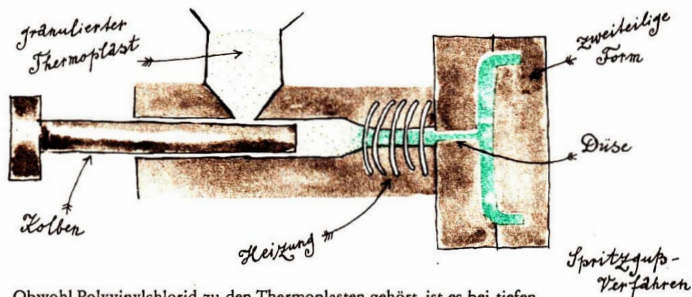


1938 fand man den prinzipiellen Weg zur Polymerisation des Vinylchlorids, das seit 1942 großtechnisch hergestellt wird.



Polyvinylchlorid ist in der DDR Kunststoff Nr. 1. Im Jahre 1956 wurden 46000 t produziert, und für 1965 ist eine Steigerung auf 120000 t vorgesehen. Auch im Weltmaßstab steht PVC 1960 mit etwa 1500000 t noch an der Spitze.

Polyvinylchlorid wird in Form eines weißen bis gelblichen Pulvers erhalten, das bereits bei Temperaturen über 60 °C erweicht und bei über 100 °C durch Pressen, Walzen oder Blasen zu den mannigfachsten Produkten verarbeitet werden kann. Es wird von den meisten Chemikalien nicht angegriffen, ist sehr korrosionsfest und infolge des hohen Gehaltes an gebundenem Chlor, es sind immerhin 57 Prozent, kaum brennbar. Beim Erhitzen über 200 °C zersetzt es sich unter Verkohlungs- und Abgabe von Chlorwasserstoff.



Obwohl Polyvinylchlorid zu den Thermoplasten gehört, ist es bei tiefen Temperaturen, etwa um 0 °C, bereits sehr spröde. Vielleicht war der eine oder andere von uns in den ersten Nachkriegsjahren glücklicher Besitzer eines Regenmantels aus Igelit. In der Sonne waren diese Mäntel

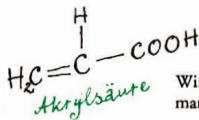
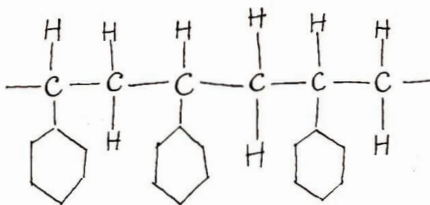
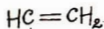


weich und angenehm zu tragen. Bei kaltem Wetter wurden sie jedoch hart und starr und standen von selbst, wenn man sie auf den Boden hinstellte. Will man gleichbleibend weiches Polyvinylchlorid erhalten, so muß man die Plastmasse mit *Weichmachern* gründlich durchkneten. Weichmacher sind hochsiedende Flüssigkeiten, die auf Grund ihrer Konstitution die Fähigkeit besitzen, sich mit schwachen Bindungskräften an die Makromoleküle des Plaststoffes anzulagern, wodurch dem ganzen Komplex ein plastisches Gefüge erteilt wird. Natürlich darf man bei Gegenständen des täglichen Bedarfs nur solche Weichmacher verwenden, die auch physiologisch einwandfrei sind, um Schädigungen des Benutzers auszuschalten. Unterzieht man Polyvinylchlorid einer Nachchlorierung, wobei zusätzlich Chlor bis zu einem Gesamtgehalt von 64 Prozent in die Masse eingeleitet wird, so erhält man mit dem *PeCe* ein Produkt, das wohl Säuren und Laugen gegenüber beständig, in vielen organischen Flüssigkeiten dagegen löslich ist.

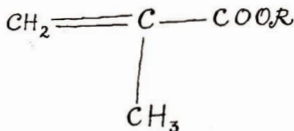
Polyvinylchlorid läßt sich sehr vielseitig einsetzen. Rohre, Auskleidungen, Bälle, Folien, Fußbodenbeläge, Schläuche, Haushaltsgegenstände, Fasern usw. sind Beispiele dafür.

Nicht vergessen werden darf auch das *Polystyrol*, dessen Produktion sehr zunehmen wird. Polystyrol ist glasklar, kann aber nach Belieben angefärbt werden. Es wird zu vielen Dingen verarbeitet, etwa zu Reißverschlüssen, Schallplatten, Gehäusen, Fassungen, Schalen usw. Da Polystyrol ein außerordentlich schlechtes Leitvermögen besitzt, wird es von der Elektroindustrie gern als Isolationsmaterial eingesetzt. Auch bei der Herstellung von Polystyrol geht man vom Äthylen aus, das bekanntlich aus Azetylen oder Erdöl gewonnen wird. Äthylen setzt man mit Benzol über Äthylbenzol zu Vinylbenzol, auch Styrol genannt, um. In der Vinylgruppe ist die Doppelbindung enthalten, die die Polymerisation zu Polystyrol ermöglicht:

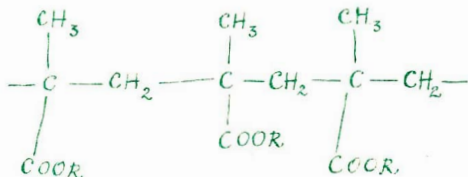
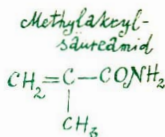
Styrol



Wird die ungesättigte *Akrylsäure* methyliert und verestert, so erhält man Methylakrylsäureester von der allgemeinen Formel



wobei R je nach dem für die Esterbildung verwendeten Alkohol $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ oder $-\text{C}_3\text{H}_7$ sein kann. Die Methylakrylsäureester sind wasserhelle, leichtsiedende und übelriechende Flüssigkeiten, die heute in technischem Maßstab aus Azeton und Blausäure hergestellt werden. Das auf diese Weise zunächst erhaltene Methylakrylsäureamid wird dann durch Umsetzung mit einem Alkohol, zum Beispiel mit Methanol, verestert. Infolge der Doppelbindung im Molekül lassen sich die Methylakrylsäureester leicht zu hochmolekularen Verbindungen polymerisieren:



Im Jahre 1900 wurde dem jungen Chemiker Röhms im Rahmen seiner Doktorarbeit die Aufgabe gestellt, die Polymerisationsprodukte der Methylakrylsäureester näher zu untersuchen. Röhms stellte fest, daß es sich um glasklare plastische Massen handelt, an denen er umfangreiche Studien vornahm. Die Ergebnisse waren so günstig, daß er beschloß, die industrielle Fertigung aufzunehmen. 1928 wurde von ihm erstmalig unter der Bezeichnung *Plexiglas* ein solches Produkt auf den Markt gebracht, das sich bald großer Beliebtheit in aller Welt erfreute.

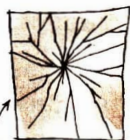
Piacryl, wie das entsprechende Erzeugnis des VEB Stickstoffwerk Piesteritz heißt, ist ein besonders interessanter Plaststoff. Nur halb so schwer wie das anorganische Glas, übertrifft es dieses hinsichtlich der Lichtdurchlässigkeit um das Zehnfache. Besonders ist dabei hervorzuheben: *Piacryl* ist natürlich unzerbrechlich und läßt sich durch Pressen, Zerspanen, Bohren usw. leicht in jede gewünschte Form bringen. Man fertigt aus diesem „organischen Glas“ Flugzeugkanzeln, Schutzgläser, Schutzbrillen, Scheiben, Linsen, Demonstrationsmodelle, Schmuckgegenstände und vieles mehr. Es besitzt allerdings einen Nachteil dem Silikatglas gegenüber. Es ist nicht so hart und wird daher leichter zerkratzt. Aus diesem Grunde ist es zur Herstellung von bruch sicheren Automobilscheiben nicht geeignet. Man kann aber ein Sicherheitsglas für Autos dadurch herstellen, daß man eine Plastfolie zwischen zwei Glasscheiben preßt. Dieses Schichtglas gibt bei Stoß und Schlag keine Splitter, da das Glas gewissermaßen auf dem Plaststoff klebt.

Erwähnt werden müssen auch die *Epoxydharze*, die erst in den letzten Jahren stärker an Bedeutung gewonnen haben. Ausgangsstoff ist das Epichlorhydrin aus dem mit anderen Stoffen auf dem Wege einer verwickelten ablaufenden *Polyaddition* wertvolle hochmolekulare Kunststoffe entstehen. Je nach der Art der Ausgangsprodukte und dem Ablauf des Additionsvorganges lassen sich Anstrichstoffe, Kleber und feste Plaste erzeugen. Besonders wichtig sind die Kleber auf Epoxydharzbasis.

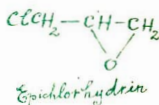
Schlagwirkung:



bei Silikatglas



bei Sicherheitsglas





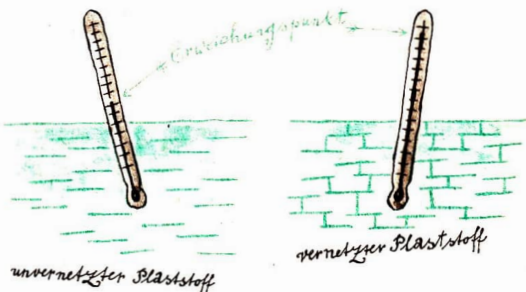
Sie verbinden Metalle, keramische Stoffe, Holz usw. außerordentlich fest miteinander. In manchen Fällen wird bei Metall ein Schweißen oder Nieten überflüssig. Auf diesem Gebiet dürfte in der Zukunft noch mancher wesentliche Fortschritt zu erzielen sein.

Aber auch die festen Epoxydharze sind wertvoll. Sie eignen sich besonders gut als *Gießharze*, aus denen auf einfache Weise selbst große Gußstücke hergestellt werden können. Der Einsatz der festen Epoxydharze liegt vornehmlich in der Elektroindustrie.

Gleichfalls auf dem Wege der Polyaddition entstehen die *Polyurethane*, auf die jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

Mit den hier genannten Plasten ist die Palette der bisher bekannten Kunststoffe keineswegs erschöpft. Es gibt eine ganze Reihe weiterer, die ebenfalls in beachtlichen Mengen hergestellt werden, und es ist auch sicher, daß sich in der Zukunft ihre Zahl noch weiter erhöhen wird. Aber nicht nur die zahlenmäßige Ausweitung ist wichtig. Es kommt genauso darauf an, neue Verarbeitungs- und Einsatzmöglichkeiten zu finden und die Eigenschaften der bereits bekannten Plaste zu verändern und weiter zu verbessern. Besonders die Erhöhung der Erweichungstemperatur ist von entscheidender Bedeutung, da diese oft über die Möglichkeit des Einsatzes entscheidet.

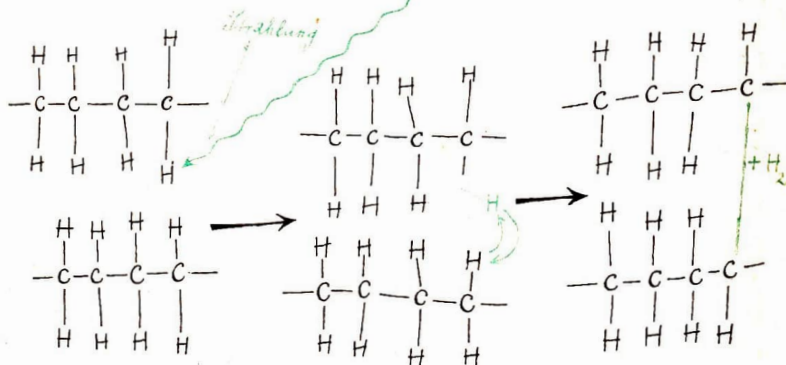
Seit man durch die Entwicklung der Kerntechnik die Möglichkeit besitzt, starke Strahlendosen zu erzeugen und zu beherrschen, hat man auch die Einwirkung sehr energiereicher *Strahlung* auf Plaste untersucht. Es ist verständlich, daß eine derartig intensive und geballte Energie, wie sie vom Kernreaktor, Betatron oder von radioaktiven Isotopen ausgestrahlt wird, das Gefüge, die Struktur der organischen Makromoleküle beeinflusst. Während in vielen Fällen die Strahleneinwirkung zu einer Zersetzung der Substanz und damit zu einer grundsätzlichen Verschlechterung der Eigenschaften führt, ist es bei den Plasten oftmals umgekehrt. Von besonderer Bedeutung war die Feststellung, daß bei der Einwirkung energiereicher Strahlung zuweilen eine Vernetzung der Fadenmoleküle stattfindet. Wie wir bereits wissen, besteht ein so wichtiger Kunststoff wie Polyäthylen überwiegend aus fadenförmigen Molekülen, die nebeneinander liegen und nur sehr wenig miteinander vernetzt



sind. Daraus ergibt sich eine relativ leichte Beweglichkeit der Fadenmoleküle gegeneinander, das Material wird also schon bei niedrigen Temperaturen erweichen und Form und Festigkeit verlieren. Bei einer stärker ausgeprägten Quervernetzung der langgestreckten Moleküle resultiert eine kompaktere Struktur, das Material wird fester und erweicht erst bei höheren Temperaturen.

Wird Polyäthylen bestrahlt, so werden aus den Molekülen Wasserstoffatome herausgeschlagen. Ein solches atomares Wasserstoffatom ist natürlich sehr reaktionsfähig und entreißt dem benachbarten Molekül ein weiteres Wasserstoffatom, mit dem es zu molekularem Wasserstoff zusammentritt, der langsam aus der Masse herausdiffundiert. An Stellen, wo die Wasserstoffatome gesessen haben, bleiben im Molekül freie Wertigkeiten zurück, die sich gegenseitig absättigen können und damit eine bessere Vernetzung hervorrufen.

Schematisch läßt sich der Vorgang folgendermaßen darstellen:



Während unbestrahltes Polyäthylen bei etwa 110°C schmilzt, bleibt es nach starker Bestrahlung infolge der dabei stattgefundenen Vernetzung bis etwa 300°C formbeständig, wobei das thermoplastische Verhalten verlorengeht. Man besitzt also die Möglichkeit, unbestrahltes und thermoplastisches Polyäthylen wie gewohnt zu verformen und anschließend zu bestrahlen, wobei es dann auch bei hohen Temperaturen fest bleibt.

Allerdings spielen sich bei der Einwirkung energiereicher Strahlen noch andere Reaktionen ab, die bisher im einzelnen nicht genau bekannt sind. Außerdem stehen der Anwendung des Verfahrens die zur Zeit noch zu hohen Bestrahlungskosten im Wege. Doch muß gesagt werden, daß man sich bei diesen Arbeiten erst am Anfang befindet. Sie dürften wahrscheinlich in Zukunft erheblich an Bedeutung gewinnen.

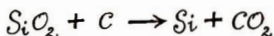
Ein grundsätzlich anderer Weg zur Erhöhung der Erweichungstemperatur besteht darin, von vornherein neue Plaststoffe mit Bestandteilen zu entwickeln, die eine größere Wärmebeständigkeit bedingen. Dies ist durch den Einbau ausgesprochen anorganischer Komponenten möglich. Wir wissen, daß die anorganischen Verbindungen im allgemeinen viel höhere Temperaturen ohne Veränderung ertragen als die organischen Stoffe. Man kann deshalb annehmen, daß eine Kombination von organischen und anorganischen Komponenten die Wärmebeständigkeit verbessert, wobei andererseits die günstigen Eigenschaften der Plaststoffe, wie geringes Gewicht, Korrosionsbeständigkeit und gute Bearbeitbarkeit, erhalten bleiben.

Tatsächlich hat man auch in dieser Richtung sehr schöne Erfolge erzielen können. Und sicherlich wird man zukünftig noch weitere Ergebnisse erhalten, die wahrscheinlich zu entscheidenden Fortschritten in der Darstellung und Anwendung von Plasten führen.

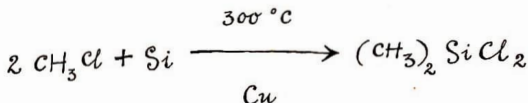
Von besonderem Interesse sind auch die *Silikone*, die seit 1900 von Kipling erforscht, aber erst seit einigen Jahren in größerem Umfang industriell hergestellt werden.

Wie der Kohlenstoff besitzt auch das Siliziumatom vier Wertigkeiten. Es bestand daher schon seit langem die Hoffnung, daß man, vom Silizium ausgehend, zu einer ähnlichen Verbindungsvielfalt gelangen kann, wie wir sie von den organischen Stoffen her kennen. Allerdings mußte man feststellen, daß die Silizium-Silizium-Bindung lange nicht so stabil ist wie die zwischen den Kohlenstoffatomen. Als man jedoch die Siliziumatome über Sauerstoffatome miteinander verknüpfte und die übrigen Valenzen mit Alkylresten, wie zum Beispiel $-\text{CH}_3$, absättigte, erhielt man die hochmolekularen Silikone, die in ihrem Aufbau und Verhalten eine Mittelstellung zwischen anorganischen und organischen Stoffen einnehmen.

Bei der technischen Darstellung geht man vom Silizium aus, das durch Reduktion des in der Natur überreichlich vorhandenen Siliziumdioxids (Sand) mit Kohle erhalten wird:



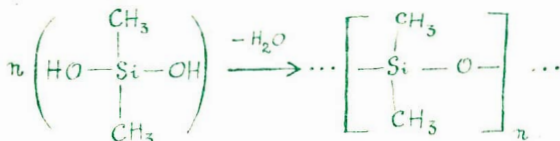
Das elementare Silizium setzt sich mit Methylchlorid in Gegenwart von Kupfer bei 300 °C hauptsächlich zu Dimethylsiliziumdichlorid um:



Mit Wasser hydrolisieren diese *Silane* zu Alkoholen, zu *Silikolen*, die wiederum sofort zu hochpolymeren Silikonen kondensieren:



Silikol



Silikol

Silikon

Da die Vernetzung nicht nur linear, sondern auch über Sauerstoffbrücken zwei- oder dreidimensional erfolgen kann, ergeben sich flüssige bis feste Produkte, die vielseitig eingesetzt werden können.

Silikonöle und -fette sind in ausgeprägtem Maße wasserabweisend und zeigen darüber hinaus auch bei hohen Temperaturen gute Schmiereigenschaften. Die Einführung der Siliziumatome in das Molekül bedingt eine wesentliche Steigerung der Temperaturbeständigkeit. Eine Dauerbeanspruchung bis 200 °C ist meist gegeben. Damit eröffnen sich ganz neue Anwendungsmöglichkeiten. Einbrennlacke können zum Beispiel in vielen Fällen an die Stelle von Email treten. Silikone als elektrisches Isolationsmaterial gestatten eine erheblich höhere Belastung der Aggregate. Kurz und gut, die Silikone sind Kunststoffe, die sich in einigen Punkten grundsätzlich von den bisher genannten Plasten unterscheiden. Wenn auch gegenwärtig ihre Herstellung noch recht umständlich und kostspielig ist, so daß der hohe Preis der Fertigprodukte eine breite Anwendung verhindert, werden die Silikone doch in Zukunft eine immer größere Bedeutung erlangen.

Auch die *Polykarbonate* stehen erst am Anfang ihrer Entwicklung. Durch die Hereinnahme von anorganischen Karbonatgruppen in das Makromolekül erhält man Plaste, die besonders eine sehr ausgeprägte Erhöhung der Wärmebeständigkeit zeigen. Dies gilt auch von den Plasten, die durch Polymerisation von Tetrafluoräthylen $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ oder Trifluorchloräthylen $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}$ gewonnen werden. Polytetrafluoräthylen bzw. Polychlortrifluoräthylen zeigen ähnlich günstige Eigenschaften wie die Silikone. Das erklärt sich durch die große Zahl „anorganischer“ Atome im Molekül. Sie sind bis knapp 300 °C beständig, zeigen hervorragende Isolationseigenschaften und werden von fast allen Chemikalien nicht angegriffen.

Eines soll noch einmal klar herausgestellt werden. Wir befinden uns erst am Beginn der Entwicklung einer Plastchemie. Aus der Fülle der bereits bekannten sowie der noch zu entwickelnden Plaststoffe werden sich diejenigen herauskristallisieren, die den Anforderungen der Technik am besten genügen. Man wird in Zukunft in der Lage sein, für jeden Zweck den wirklich geeignetsten Werkstoff einzusetzen. Das bedeutet nicht, daß damit die traditionellen Werkstoffe wie Holz, Keramik oder Metalle ausgeschaltet werden sollen. Die Kunststoffe erweitern im Gegen-



teil das Angebot an Werkstoffen und geben damit den Konstrukteuren und Ingenieuren neue Möglichkeiten. Dieser Entwicklung trägt man in allen Industriestaaten Rechnung. Auch bei uns in der Deutschen Demokratischen Republik sieht das Chemieprogramm eine erhebliche Steigerung der Produktion an Plasten vor, stehen die Errichtung solcher Werke wie Leuna II oder das Erdölverarbeitungswerk Schwedt an vorderster Stelle im Investitionsplan. Plaste werden in ständig steigendem Maße unser Leben beeinflussen. Sie sind ein Beispiel dafür, wie sich der Mensch durch die Erforschung der Natur sowie ihrer Vorgänge von der Abhängigkeit an natürlichen Werkstoffen immer mehr befreit.

Fasern aus der Retorte

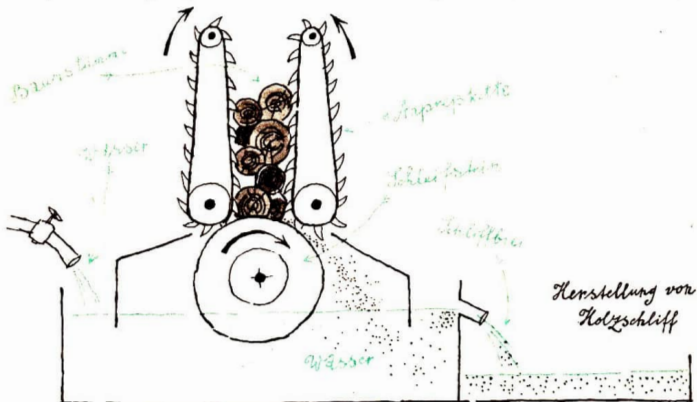


Für Adam und Eva existierten noch keine Kleidersorgen. Ein Feigenblatt genügte, um die Blöße zu bedecken.

Wo es die klimatischen und die gesellschaftlichen Verhältnisse gestatten, etwa in abgelegenen, schwer zugänglichen tropischen Gebieten, gibt es auch in unserer Zeit noch vereinzelt eingeborene Völkerstämme, deren Bekleidung sich nicht wesentlich von dem biblischen Feigenblatt unterscheidet. Doch das sind Ausnahmen, die für den allergrößten Teil der Menschheit nicht mehr zutreffen. Für sie ist heute die Kleidung unumgänglich notwendig, sei es als Schutz den Unbilden des Klimas und der Witterung gegenüber, sei es als moralischer Zwang oder als Schmuck bzw. modisches Attribut. So legte der Mensch das legendäre Feigenblatt beiseite, verarbeitete zunächst Tierhäute und -felle, gewann aus geeigneten Pflanzen Fasern, die man zu Fäden spinnen und zu Stoffen weben konnte. So groß aber auch die Zahl der Ausgangsmaterialien und so mannigfach die Technik ihrer Verarbeitung war, bis vor wenigen Jahrzehnten konnte man nur die Rohstoffe verwenden, die von der Natur in mehr oder weniger fertiger Form angeboten wurden. Durch großzügigen Anbau geeigneter Faserpflanzen, durch Haltung und Züchtung von Schafen oder Seidenraupen versuchte man, die Produktion an natürlichen Faserstoffen der immer stärkeren Nachfrage anzupassen. Doch die schnelle Zunahme der Bevölkerungsziffern, verbunden mit einem ständigen Anwachsen des Lebensstandards und den dadurch gesteigerten Ansprüchen in bezug auf die Menge und Qualität der Bekleidung, machte dies immer schwieriger. Hinzu kam die Tatsache, daß die Produktion der natürlichen Textilausgangssprodukte an bestimmte regionale und klimatische Bedingungen gebunden war und gerade bei den industriell hochentwickelten Staaten ein bedenkliches Mißverhältnis zwischen Verarbeitungskapazität und eigenem Rohstoffaufkommen bestand. Schließlich spielte auch noch ein dritter Punkt eine Rolle. Die natürlichen Fasern liegen in ihren Eigenschaftswerten fest, der Mensch muß sie nehmen, wie die Natur sie anbietet, und muß seine Verarbeitungstechnik und seine Wünsche danach anpassen.

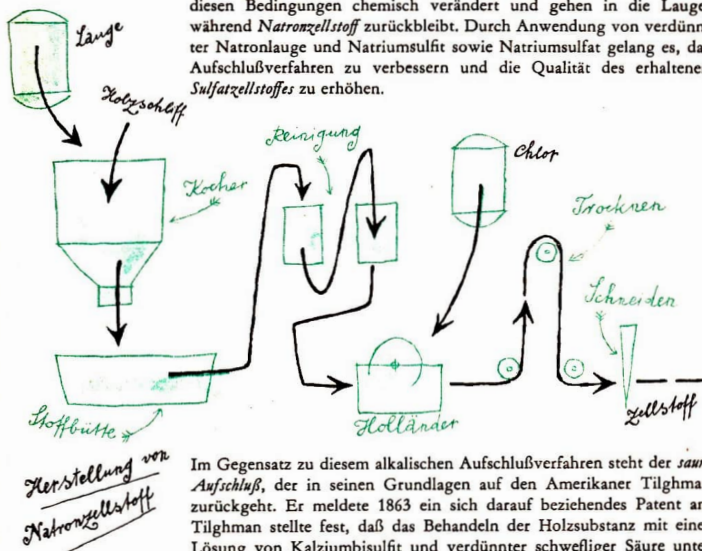
So wie die Einführung der mechanisierten Webstühle und anderer

Maschinen eine Revolution in der Verarbeitungstechnik der Fasern hervorrief, so leitete die Chemie mit der Schaffung der *halb- und voll-synthetischen Fasern* eine Umwälzung auf dem Textilsektor ein, deren Ausmaß heute noch nicht abzusehen ist. Eine Palette völlig neuer Faserstoffe mit völlig neuen und vielfältigen Eigenschaften liegt bereits vor. Einer der bedeutendsten pflanzlichen Faserstoffe war und ist die *Baumwolle*, die bereits seit Jahrtausenden in Ägypten, China und Indien angebaut wird. Es handelt sich bei ihr um die Samenhaare der Baumwollfrucht, die aus fast reiner *Zellulose* bestehen. Zellulose ist eine makromolekulare Verbindung mit einem Molekulargewicht zwischen 300 000 und 500 000. Die Zellulose baut sich aus vielen Glukosemolekülen auf, die nach einem einfachen Schema zusammengefügt sind. Als man sich näher mit der Zusammensetzung und dem Vorkommen der Zellulose beschäftigte, stellte man fest, daß sie in der Natur gar nicht so selten ist, vielmehr einen wesentlichen Bestandteil aller Pflanzen darstellt. Allerdings liegt sie nur ausnahmsweise in so reiner Form vor wie bei den Baumwollhaaren. Meist ist sie mit anderen hochmolekularen Stoffen verunreinigt, wozu besonders das Lignin und die sogenannten Hemicellulosen gezählt werden müssen. Holz besteht wohl zum überwiegenden Teil aus Zellulose, daneben aber bis zu 40 Prozent aus Lignin und weiteren Substanzen. Es war naheliegend, daß man den Gedanken hatte, diese gewaltigen Zellulosemengen zu nutzen, wobei es darauf ankommen mußte, die Zellulose von den Begleitstoffen zu trennen. Dabei interessierte zunächst weniger die weitere Verarbeitung zu Textilien, viel wichtiger war die Zellulose zuerst zur Papierherstellung. Bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts hatte man sich nach einem geeigneten und vor allen Dingen reichlich vorhandenen Rohstoff für die Papierherstellung umgesehen und war auf die Idee gekommen, das



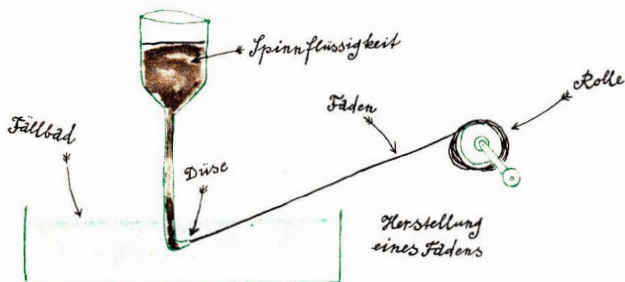
massive Holz zu schleifen, mit Wasser zu einem Brei anzurühren und diesen zu Papier zu verarbeiten. Zur Erzeugung dieses Holzschliffs wurden ganze Baumstämme in immer größeren und leistungsfähigeren Maschinen in kürzester Zeit zerkleinert, mit Wasser angerührt und dann zu Papier oder Pappe verarbeitet. Allerdings erhielt dieser Holzschliff nicht nur die Zellulose, sondern auch die übrigen Bestandteile des Holzes, wodurch die Qualität der Endprodukte sehr beeinträchtigt wurde. Man mußte also versuchen, diese Bestandteile herauszulösen und damit vom Zellstoff abzutrennen. Die ersten Versuche, das Holz mit chemischen Agenzien aufzuschließen, reichen bis in die erste Hälfte des 19. Jahrhunderts zurück. In der zweiten Hälfte wurden zwei Verfahren eingeführt und ausgebaut, die auch heute noch in verbesserter Form zur Zellstoffgewinnung aus Holz dienen.

Zunächst ging man dazu über, zerkleinertes Holz in großen Drehkochern unter Anwendung von Druck mit einer 3prozentigen Natronlauge zu behandeln. Lignin und die anderen Begleitstoffe werden unter diesen Bedingungen chemisch verändert und gehen in die Lauge, während *Natronzellstoff* zurückbleibt. Durch Anwendung von verdünnter Natronlauge und Natriumsulfit sowie Natriumsulfat gelang es, das Aufschlußverfahren zu verbessern und die Qualität des erhaltenen *Sulfatzellstoffes* zu erhöhen.



Im Gegensatz zu diesem alkalischen Aufschlußverfahren steht der *saure Aufschluß*, der in seinen Grundlagen auf den Amerikaner Tilghman zurückgeht. Er meldete 1863 ein sich darauf beziehendes Patent an. Tilghman stellte fest, daß das Behandeln der Holzsubstanz mit einer Lösung von Kalziumbisulfit und verdünnter schwefliger Säure unter Anwendung von Druck und erhöhten Temperaturen einen guten *Sulfizellstoff* ergibt. Der Schwede Ekman war der erste, der dieses Verfahren in die Praxis einführt, während in Deutschland Mitscherlich nach 1877, auf den Arbeiten von Tilghman aufbauend, die technische Entwicklung vorantrieb.

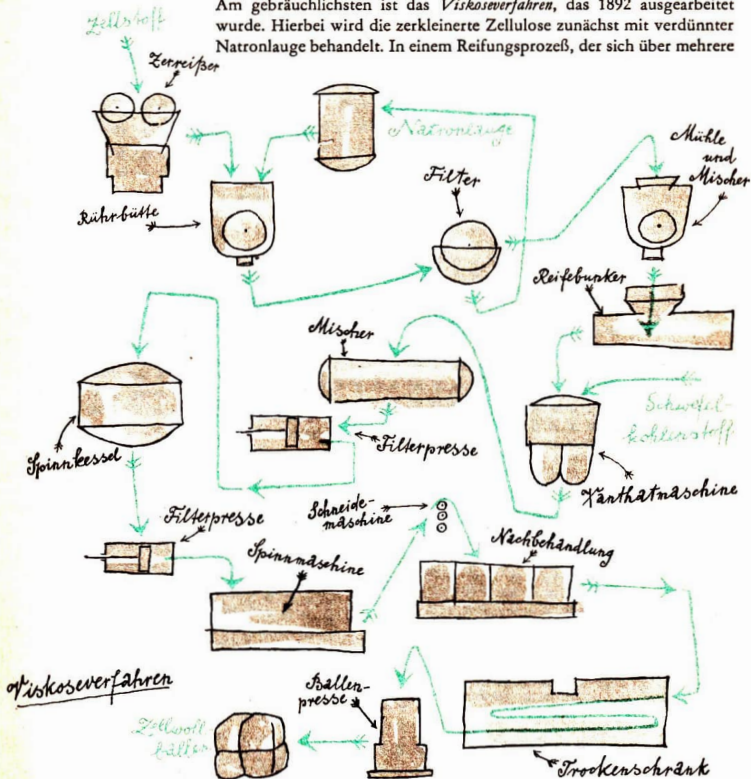
Ganz gleich, woraus und nach welchen Verfahren man Zellstoff herstellte, zuerst wurde er zu Papier und Pappe weiterverarbeitet. Zunächst konnte man wohl Zellulose isolieren, die auch bei der Baumwolle anzutreffen ist, doch bestand die aus dem Holz gewonnene Zellulose nur aus kurzen Fasern, die lediglich eine Verarbeitung zu dem wenig festen Papier zuließen, aber ein Verspinnen der Fäden unmöglich machte. Dies kann man nur erreichen, wenn man es der Spinne oder der Seidenraupe gleichmacht, die eine Lösung zu einer Düse herauspressen, wobei die im Körper flüssige Masse an der Luft zu einem festen Faden erstarrt. Man muß also die Zellulose lösen, in dieser Form zu einem Faden formen und diesen dann zum Erstarren bringen. Wir haben bereits bei der Besprechung der Plaste erfahren, daß man Mittel und Wege gefunden hatte, die anscheinend so unangreifbare Zellulose umzuwandeln, so daß sie sich in verschiedenen Flüssigkeiten löst. Schönbein hatte mit nitrierter Zellulose Erfolg, und Kollodium als auch Zelluloid waren die ersten Produkte. Hier knüpfte 1880 der französische Chemiker Graf Hilaire de Chardonnet an, als er in Alkohol-Äther gelöste Kollodiumwolle aus feinen Düsen unter Druck austreten ließ und dabei einen glänzenden Faden erhielt, der viele Gemeinsamkeiten mit der Naturseide aufwies.



Die *Kunstseide* war gefunden. Die ersten Gewebe, die de Chardonnet 1886 der Öffentlichkeit präsentierte, hatten allerdings den Nachteil, gewissermaßen aus Schießbaumwolle zu bestehen. Der Funke einer Zigarette, ja selbst ein starker Schlag konnten ausreichen, um den Träger eines solchen Kleidungsstückes in eine brennende Fackel zu verwandeln. De Chardonnet fand bald eine Abhilfe. Er ließ die Fäden in ein Fallbad eintreten, das dem Faden die gefährlichen Nitrogruppen entzieht, wobei sich Zellulose zurückbildet. Dabei wurde, ohne daß der Seidencharakter verloren ging, eine Kunstseide erhalten, die sich rasch durchsetzte. 1891 wurden in einer von de Chardonnet errichteten Fabrik täglich 50 kg Kunstseide erzeugt, eine für die damalige Zeit beträchtliche Menge. Heute wird allerdings die *Kollodium-* oder *Chardonnetkunstseide* nicht mehr gefertigt, da in der Folgezeit andere Verfahren entwickelt wurden, die weniger gefährlich sind und einfacher zum gleichen Ziele führen.

Bereits 1857 hatte der Chemiker Schweizer festgestellt, daß sich Zellulose in einer Lösung von Kupferoxydammoniak löst. Diese Tatsache wurde Ende des Jahrhunderts aufgegriffen und ein Verfahren zur Herstellung der *Kupferkunstseide* aufgebaut. Die zähe, tiefdunkelblaue Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak läßt man aus sehr feinen Düsen zunächst in Wasser treten, wo sie zu einem dünnen Faden erstarrt. In einer anschließenden Härteflüssigkeit, die aus 5- bis 10prozentiger Schwefelsäure besteht, werden aus der Faser die Kupferoxydammoniakreste abgeschieden. Nach dem Waschen, Trocknen und Aufwickeln kann der Faden der weiteren Verarbeitung zugeführt werden.

Am gebräuchlichsten ist das *Viskoseverfahren*, das 1892 ausgearbeitet wurde. Hierbei wird die zerkleinerte Zellulose zunächst mit verdünnter Natronlauge behandelt. In einem Reifungsprozeß, der sich über mehrere



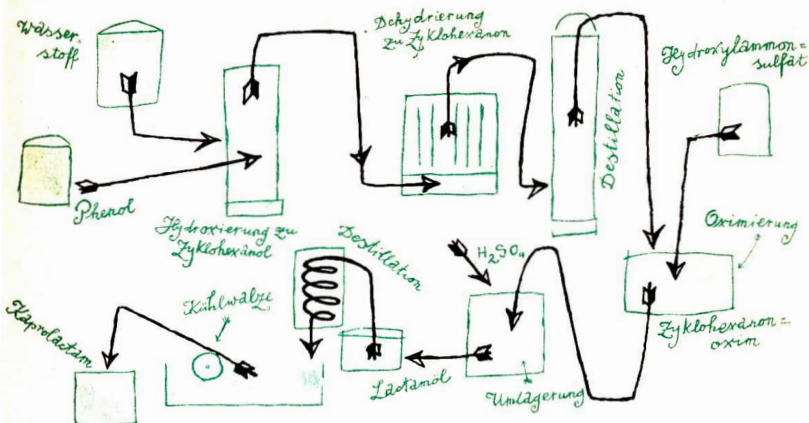
Stunden erstreckt und in dessen Verlaufe es zu einem Zerbrechen der langen Kettenmoleküle, zu einer Depolymerisation kommt, bildet sich schließlich eine weiße, krümelige *Natronzellulose*, die nach dem Abpressen der überschüssigen Natronlauge in große, allseitig verschließbare Rührkessel gefüllt wird. Hier läßt man Schwefelkohlenstoff CS_2 , eine übelriechende, giftige und außerordentlich feuergefährliche Flüssigkeit, auf die Natronzellulose einwirken, wobei sich das teigige, gelborange *Zellulosexanthogenat* bildet, das unter Zusatz von weiterer Lauge in die zähflüssige *Viskose* übergeht. Auch jetzt muß man sich etwas Zeit nehmen und die Viskose in besonderen Vorratsbehältern mehrere Stunden oder gar Tage stehenlassen. Im Verlauf dieses Reifungsprozesses wird die Viskose spinnfähig. Durch Düsen, von denen jede bis zu 15000 feinste Öffnungen von je 0,08 Millimeter besitzt, leitet man die Viskose unter Druck in ein Fällbad, bestehend aus verdünnter Schwefelsäure und Salzen, wo sie unter Abspaltung von Natronlauge und Schwefelkohlenstoff in feinste Zellulosefäden verwandelt wird. Nach mehrmaligem Waschen und Trocknen ist der Prozeß für den Chemiker abgeschlossen, und die weitere Verarbeitung übernimmt der Textilfachmann.

Bei allen diesen Verfahren wurde die Zellulose im Verlaufe des Herstellungsprozesses verändert, doch lag sie schließlich am Ende wieder als reine Zellulose vor, allerdings nun zu Fäden geformt. Die *Azetatkunstseide*, die wegen ihres naturseideähnlichen Glanzes und Griffes besonders geschätzt wird, macht eine Ausnahme. Sie besteht nicht mehr aus Zellulose, sondern aus *Zelluloseazetat*. Wir haben bereits im vorhergehenden Kapitel über die Herstellung von Zelluloseazetat gehört, so daß wir es mit diesen knappen Angaben bewenden lassen wollen.

Bei der Kunstseide liegt wie bei der Naturseide die Faser als langer Faden vor, der in dieser Form weiterverarbeitet wird. Anders ist es bei der *Wolle*. Sie besteht wie die Baumwolle aus mehr oder weniger kurzen, lockeren Fasern, die erst zu einem Faden gesponnen und infolgedessen zu leichten, warmen und saugfähigen Geweben verarbeitet werden. Es lag nahe, auch die Zellulosefasern in diese Form zu bringen, ihr einen wollähnlichen Charakter zu verleihen. Dies war allerdings nicht allein mit einem Zerschneiden der langen Spinnfäden in kurze Stücke getan. Es war viel Arbeit notwendig, ehe man 1920 in Premnitz, dem heutigen Kunstseidenwerk „Friedrich Engels“, ein wollähnliches Produkt erhielt. *Vistra* war sein Warenzeichen, unter dem es schnell bekannt wurde. Trotz anfänglicher Abneigung gegen diese Zellwolle „aus Holz“ setzte sie sich schließlich durch, und nicht nur in Deutschland entstanden in den folgenden Jahren viele Zellwollfabriken. Heute wird in der Welt mehr Zellwolle als Schafwolle produziert, und besonders mit anderen Faserstoffen gemischt, ist sie nicht zu ersetzen. Zellwolle ist heute kein minderwertiger Wollersatz, sondern ein vollwertiger Textilrohstoff, der lediglich eine seinen spezifischen Eigenschaften entsprechende Anwendung verlangt, soll er die in ihn gesetzten Erwartungen voll erfüllen und nicht enttäuschen.

Ob Kunstseide oder Zellwolle, beide gehören zu den *halbsynthetischen Fasern*. Ausgangsstoffe sind in jedem Fall natürliche Rohstoffe, sei es



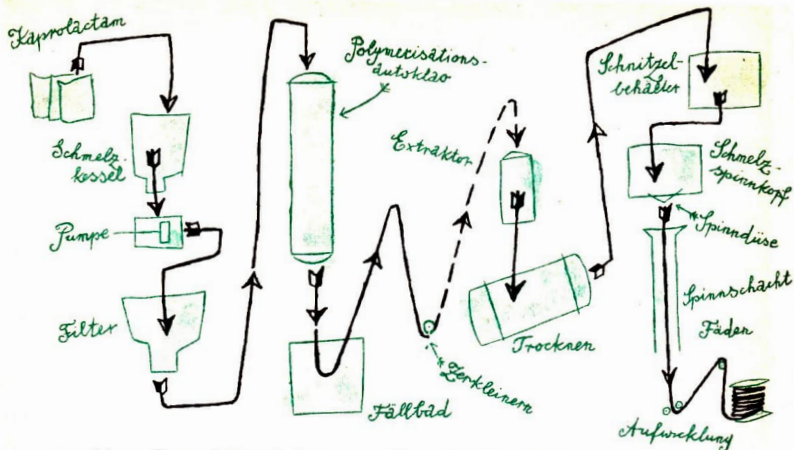


Herstellung von Käprolactam

nun Baumwolle, Holz, Schilf oder Stroh, aus denen Zellwolle zu gewinnen ist. Und eben diese Rohstoffe liegen nicht mehr in unbegrenzter Menge vor. Nicht nur bei uns in Deutschland haben sich die Wälder gelichtet und wachsen langsamer, als Holz benötigt wird, so daß sich eine sparsame und überlegte Verwendung des kostbaren Rohstoffes erforderlich macht. Aus diesem Grunde versuchte man, zu *vollsynthetischen Fasern* zu gelangen.

Die erste vollsynthetische Faser wurde aus dem nachchlorierten Polyvinylchlorid, dem *PeCe*, gewonnen. Es löst sich in Azeton und kann daher leicht mittels Spinnndüsen zu Fäden gesponnen werden. Wie der Kunststoff zeichnet sich auch die Faser durch eine ausgesprochene Beständigkeit Laugen und Säuren gegenüber aus, ist gegen Wasser und Fäulnisbakterien unempfindlich und wasserabweisend. Aus diesen Eigenschaften folgt die Verwendung von *PeCe*-Gewebe für Filtertücher, Berufsbekleidung, Zellteile, Fischereinetze usw. Infolge der guten elektrischen Aufladung sowie der Wärmehaltung dienen *PeCe*-Fasern als Grundlage von Rheumawäsche, die unter der Bezeichnung *Vylanwäsche* bekannt ist. Von erheblich größerer Bedeutung sind die Fasern, die durch Polymerisation von *Aminen* entstehen und unter der Bezeichnung Nylon, Perlon oder Dederon weltbekannt sind.

Um 1930 nahm der Chemiker Carothers in den USA seine grundlegenden Untersuchungen über polymere Substanzen auf. Er führte in deren Verlauf zahlreiche Versuche durch. Dabei erhielt er viele Stoffe, die er analysierte und prüfte. Unter anderem gewann er auch das Polyamid der ϵ -Aminokapronsäure und untersuchte es im Hinblick auf die Eignung zur Faserbildung. Doch da seiner Meinung nach diese Substanz dafür nicht geeignet war, wandte er sich anderen Arbeiten zu, die 1935 zur Herstellung eines Makromoleküls aus Hexamethylendiamin und Adipin-



Herstellung der
Dederonfaser

säure führten. Daraus ließen sich Fasern von außergewöhnlichen Eigenschaften spinnen. Bereits 1940 wurden in Großanlagen nach diesem Verfahren 4000 t Nylon produziert, das bald zu einem weltumspannenden Begriff wurde.

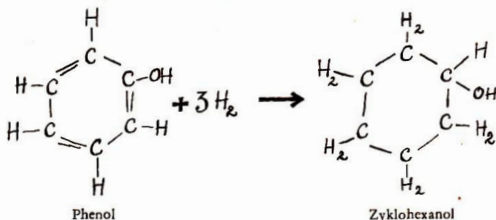
Auch in Deutschland beschäftigte man sich mit dem Problem der Herstellung vollsynthetischer Fasern. Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts hatte man festgestellt, daß sich die ϵ -Kaprönsäure über das Kaprolactam durch Polymerisation in zähe, feste Produkte verwandelte. Dies hatte letzten Endes auch Carothers im Verlaufe seiner großangelegten Untersuchungen bemerkt, war aber zu dem Ergebnis gekommen, daß aus dieser Masse keine Fasern zu erhalten wären.

So war die Entwicklung, als 1936 in Berlin ein Chemiker mit Namen Paul Schlack sich nochmals des Kaprolactams annahm. Eigentlich eine überflüssige Mühe, denn ein negatives Ergebnis lag doch bereits vor. Doch Schlack war von den Feststellungen Carothers nicht restlos überzeugt, er wollte selbst zu Ergebnissen kommen. Auch er polymerisierte das Kaprolactam zu Polykaprolactam, doch gelang es ihm, daraus eine Faser zu erzeugen, die dem Nylon gleichwertig war. 1938 begann in Deutschland die technische Entwicklung zur Herstellung dieser vollsynthetischen *Perlonfaser*, die heute in der DDR die Bezeichnung *Dederon* führt. 1943 wurden im Leunawerk 1000 t Kaprolactam produziert. 1956 waren es bereits 6200 t, eine Zahl, die heute längst überholt ist und sich im Rahmen des Chemieprogramms noch weiter erhöhen wird.

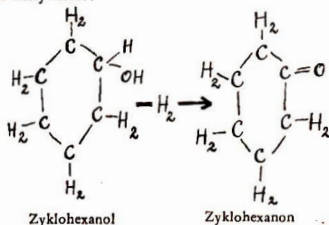
Ausgangsstoff ist gegenwärtig in der DDR die Braunkohle, bei deren Schwelung *Phenol* anfällt, das nach der Reinigung der Kaprolactamfabrik zugeführt wird. Nach der Errichtung des Chemiewerkes Leuna II wird man überwiegend von synthetischem Phenol ausgehen. Dieses

gewinnt man nach dem Cumolverfahren aus Erdöl, das sich besser für die Kaprolactamsynthese eignet.

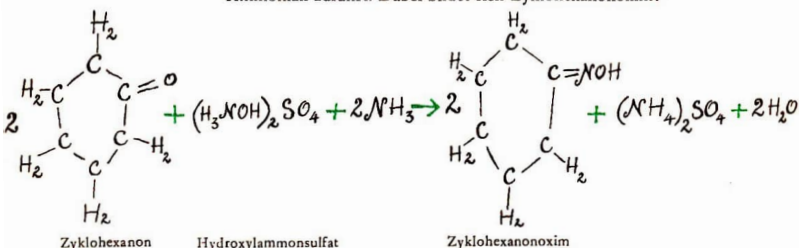
Das Phenol hydriert man nun zunächst mit Wasserstoff, wobei es in den Alkohol Zykhlohexanol übergeht:



Anschließend wird dieses an einem Zink-Eisen-Kontakt zu dem Keton Zykhlohexanon dehydriert:

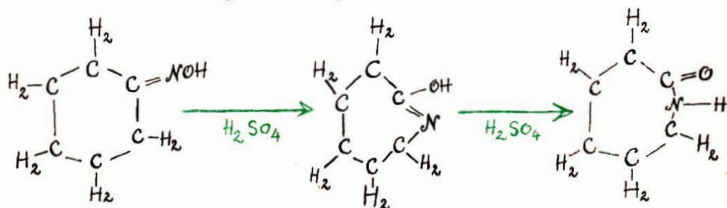


Dieses Zykhlohexanon reagiert mit Hydroxylamin, das man aus technischen Gründen in Form einer Hydroxylammonsulfatlösung mit Ammoniak zuführt. Dabei bildet sich Zykhlohexanonoxim:



Die freiwerdende Reaktionswärme läßt die Temperatur auf etwa 90 °C ansteigen, wobei sich das entstandene Oxim in Form feinsten Tröpfchen abscheidet. Dieses geschmolzene Oxim wird jetzt in Rührwerken mit rauchender Schwefelsäure versetzt. Dabei kommt es zu einer eigentümlichen Umwandlung, die sich innerhalb des Moleküls abspielt und die

nach ihrem Entdecker „Beckmannsche Umlagerung“ genannt wird. Die Schwefelsäure greift in diesen Prozeß lediglich als Katalysator ein. Indem das Stickstoffatom aus der Seitenkette in das Ringsystem eintritt, bildet sich schließlich das gewünschte Kaprolactam.

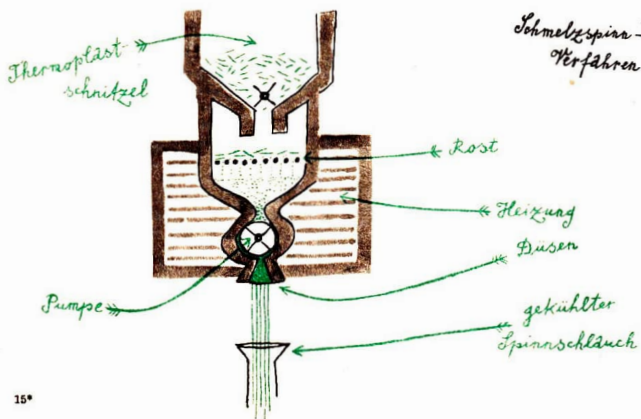


Zyklohexanonoxim

Kaprolactam

In dieser Form wird es vom Leunawerk ausgeliefert und gelangt in die Dederonwerke. Hier wird es erneut geschmolzen und mit katalytisch wirkenden Stoffen versetzt. Dabei kommt es zur Bildung von Polykaprolactam, das unter Druck aus der Spinnndüse austritt und an der Luft zu einem dünnen Faden erstarrt. Nach dem Verstrecken, einem Vorgang, bei dem der Faden auf das 4- bis 5fache seiner ursprünglichen Länge gebracht wird und dabei durch Ausrichten der vorher ungeordneten Moleküle seine sprichwörtliche Festigkeit erhält, ist er zur weiteren Verarbeitung fertig.

Dederon kann einmal in Form eines endlosen Fadens erhalten und aufgespult werden. Man verarbeitet ihn dann wie Naturseide zu hauchdünnen Strümpfen, duftigen Stoffen oder zarter Wäsche. Andererseits kann der Faden auch zerschnitten werden, und diese Stapelfaser wird meist mit Baumwolle, Wolle oder Zellwolle gemischt.

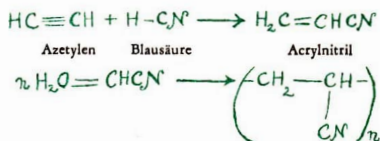




Dederon gehört zu den bekanntesten und wertvollsten Chemiefasern. Der Faden ist leichter als ein entsprechend dünner aus Wolle oder Baumwolle. Textilien aus Dederon sind absolut motten- und fäulnis-sicher, und da die Faser kein Wasser aufnimmt, auch sehr schnell zu trocknen. Letztere Eigenschaft kann allerdings auch nachteilig sein. Für Leute, die stark schwitzen, ist deshalb Dederonwäsche nicht zu empfehlen, da der Schweiß nicht aufgenommen wird. Man hat jedoch nach dem Hydrophilverfahren neuerdings Dederongewebe entwickeln können, die ein besseres Schweißaufnahmevermögen zeigen. Dabei wird der Faden mit einer dünnen Schicht eines hygroskopischen, wasseraufnehmenden Kunststoffes versehen.

Dederon ist außerordentlich fest. Ein Dederonseil von der Stärke einer Wäscheleine kann zum Abschleppen eines großen Autos Verwendung finden, selbst dünne Dederonfäden sind kaum zu zerreißen. Die Scheuerfestigkeit der Faser ist 10- bis 20mal so groß wie die der Baumwolle oder Wolle, und auch hinsichtlich der Biegefestigkeit ist Dederon den natürlichen Faserstoffen weit überlegen.

Eine weitere sehr wichtige Faser wird aus dem *Polyacrylnitril* oder kurz PAN gewonnen. Dieses monomere Acrylnitril leitet sich vom Azetylen ab und wird seit 1942 in Deutschland großtechnisch erzeugt. In der DDR wird im Bunawerk aus Azetylen und Blausäure das Acrylnitril erzeugt, eine giftige, wasserhelle und stechend riechende Flüssigkeit, die jedoch sofort zum weißen, feinpulvrigen Polyacrylnitril polymerisiert wird:



Dieses PAN wird entweder in den VEB Filmfabrik Wolfen geliefert, wo es zu der *Wolcrylonfaser* geformt wird, während man im Kunstseidenwerk Premnitz das Faserprodukt *Prelana* nennt, beides Begriffe, die nicht nur in der DDR gut bekannt sind und die neuerdings zu der einheitlichen Bezeichnung *Wolpryla* zusammengefaßt werden. Allerdings hatte das Verspinnen des PANs viel Kopfzerbrechen bereitet. Polyacrylnitril läßt sich nämlich nicht schmelzen und durch die Spinn Düsen pressen, wie es beim Dederon möglich ist. Andererseits setzte es auch allen Lösungsversuchen hartnäckigen Widerstand entgegen. Erst nach mühevollen Versuchen mit ausgefallenen Flüssigkeiten fand man einige Lösungsmittel, von denen sich das Dimethylformamid als das geeignetste erwies. Die zähflüssige Lösung des PANs in Dimethylformamid wird durch die Spinn Düsen in ein Fällbad gedrückt, wo sich die Fasern bilden, die zu einem Bündel vereinigt, verstreckt, gewaschen, getrocknet und zerschnitten werden. Die weitere Verarbeitung geschieht dann in den Textilwerken.

Die Polyacrylfaser weist eine Reihe von Vorzügen auf, die eine vielseitige Verwendung garantieren. Sie zeichnet sich durch eine hohe Licht-, Wetter-, Hitze- und Chemikalienbeständigkeit aus, ist sehr naßfest und knittert kaum. Ihre Reißfestigkeit liegt höher als bei der Wolle, während sie den gleichen lockeren, geschmeidigen Griff zeigt. Regenbekleidung, Badeanzüge, Strickbekleidung, Schirmstoffe, um nur einige Beispiele zu nennen, können aus Wolcrylon bzw. Prelana allein oder



mit anderen Faserstoffen gemischt hergestellt werden. Die Einsatzmöglichkeiten in der Technik sind dabei überhaupt nicht berücksichtigt. Zum Schluß sei noch ganz kurz auf die *Polyesterfasern* eingegangen. Aus dem Alkohol Äthylenglykol und der Terephthalsäure erhält man über eine Veresterung und Polymerisation die *Lanofaser*, die kochfest ist und eine verblüffende Knitterfestigkeit als besonders positive Eigenschaften zeigt. Ein Anzug oder Rock aus Lanongewebe kann gedrückt und gefaltet werden, er wird auch nach diesen Mißhandlungen wie neu ausschauen. Wenn diese Faser bei uns bisher noch keine so große Rolle spielte, so lag dies in einem Mangel der Ausgangsstoffe begründet, die aber bald in größeren Mengen zur Verfügung stehen werden, so daß auch die Produktion von Polyesterfasern ansteigen wird.

Von der Tierhaut zum Dederongewebe – ein weiter Weg. Gerade in unserer Zeit hat die Chemie die Wünsche nach besseren Textilrohstoffen in einer Weise befriedigen können, wie man es 100 Jahre zuvor nicht für möglich gehalten hätte. Und dies ist sicher, wir werden auch in den nächsten Jahren mit weiteren Überraschungen auf diesem Gebiet rechnen können.

Rückblick und Ausblick

Weniger als 100 Elemente – die künstlich geschaffenen und im allgemeinen nur sehr kurzlebigen Transurane sind in diesem Zusammenhang ohne Belang – bilden die praktisch unbegrenzte Vielfalt chemischer Verbindungen, aus denen die Welt besteht. Diese Stoffe kommen entweder in der Natur vor und sind meist in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung erforscht, oder aber sie wurden ohne natürliches Vor-



bild im Laboratorium des Chemikers geschaffen. Schon seit langem weiß man, daß dazu keine geheimnisvollen, übernatürlichen Lebenskräfte erforderlich sind, sondern „nur“ bestimmte und oft komplizierte Bedingungen eingehalten werden müssen. Alle die vielen chemischen Verbindungen bilden in ihrer unübersehbaren Zahl kein statisches System, sie liegen nicht unveränderlich nebeneinander vor, das heißt verbleiben nicht in ihrer augenblicklichen Form und Zusammensetzung, sondern sind fortwährenden *Umwandlungsprozessen* unterworfen, die sich außerordentlich schnell abspielen können oder über lange Zeiträume, von den menschlichen Sinnen unbemerkt, ablaufen. „Alles fließt“, so charakterisierte bereits vor Jahrtausenden der griechische Philosoph Heraklit das sich fortwährend ändernde Geschehen in der Natur und sprach damit eine Wahrheit aus, die in ihrem vollen Umfang von ihm allenfalls nur geahnt werden konnte. Chemische Stoffe und Reaktionen bedingen das Leben mit seinen vielfältigen und komplizierten Prozessen genauso wie das langsame Verwittern eines anscheinend für die Ewigkeit geschaffenen Granitfelsens. Auf dem Wege mehr oder weniger verwickelter chemischer Umwandlungen stellt der Mensch aus den Bestandteilen des Steinkohlenteers oder den Komponenten des Erdöls heilende Arzneimittel, leuchtende Farben oder andere Stoffe her, um nur einige Beispiele zu nennen.

Muß es unter diesen Umständen noch besonders betont werden, daß diese Mannigfaltigkeit auch nicht im entferntesten auf den wenigen Seiten dieses Buches vollständig erfaßt werden konnte. Gibt es doch heute keinen Menschen mehr, der die Fülle der chemischen Stoffe, Umwandlungen und Probleme auch nur halbwegs umfassend beherrscht. Aus diesem Grunde macht sich eine immer stärker werdende Ausbildung von *Spezialgebieten* innerhalb der Chemie erforderlich. Die Chemie der Hochpolymere, der Arzneimittel, der Riechstoffe oder der Metalle, die Elektrochemie, Radiochemie, Agrikulturchemie usw. sind solche Disziplinen, die das geistige Aufnahmevermögen eines einzelnen Chemikers voll in Anspruch zu nehmen vermögen. Oft macht sich sogar noch eine weitere Spezialisierung erforderlich. Der Chemiker von heute beherrscht nur ein oder zwei spezielle Arbeitsgebiete sowie ein bestimmtes Maß an Grundlagenwissen gründlich. Daneben besitzt er einen mehr oder weniger guten Überblick über die anderen Teile der Chemie sowie die Naturwissenschaften im allgemeinen. Nur aus der eingehenden Kenntnis eines Arbeitsgebietes, aus dem vollen Begreifen der darin enthaltenen Problematik heraus ist es ihm möglich, zu neuen Ergebnissen zu kommen, weitere Stoffe zu synthetisieren, zu analysieren oder zusätzliche Gesetzmäßigkeiten zu erkennen und zu formulieren. Dabei ist allerdings immer leichter die Möglichkeit gegeben, daß selbst der Fachmann den Überblick über die Nachbargebiete verliert. Vor allem der Laie begreift oft die Chemie in ihrem allgemeinen Wesen nicht mehr, er empfindet und gebraucht sie nur noch als Schlagwort und verliert den Einblick in ihre Gesetzmäßigkeiten und ihr Werden. So wurde in diesem Buch der Versuch unternommen, an Hand von allgemeinen oder speziellen Beispielen einen Überblick über die organische Chemie zu geben,

den Begriff organische Chemie mit klaren Vorstellungen zu erfüllen. Es wurde gezeigt, wie vielfältig das Aufgabengebiet des Chemikers ist, wie die organische Chemie in alle Bereiche unseres Lebens eingreift und wie sich chemische Probleme und Entdeckungen entwickelt haben. Denn jede neue Erkenntnis, mag sie nun groß oder gering sein, kommt nicht unvermittelt. So wie das chemische Wissen jeder Epoche sich aus den Kenntnissen der Gegenwart und Vergangenheit zusammensetzt, so steht auch jeder neue Fortschritt nicht isoliert da, sondern besitzt seinen Ursprung in der Geschichte. In mühevoller und unermüdlicher Kleinarbeit müssen von allen Seiten die Bausteine des Wissens herangebracht werden, ehe sie durch die Genialität, durch den Fleiß und vielleicht auch das Glück von einem oder mehreren Menschen zu einer neuen grundlegenden Entdeckung oder Theorie zusammengefügt werden können, die wiederum Ausgangspunkt für weitere Arbeiten ist.

Die Probleme werden ständig komplizierter und sind in immer stärkerem Maße mit den anderen Naturwissenschaften und der Technik verflochten. Konnten noch Liebig, Lavoisier oder Faraday die Chemie und die angrenzenden Fachgebiete annähernd überschauen und auf sich allein gestellt eine beträchtliche Anzahl grundlegender Entdeckungen machen, so reicht dazu heute die Kraft eines einzelnen meist nicht mehr aus. An die Stelle des für sich allein arbeitenden Fachwissenschaftlers tritt ein *Kollektiv* von Experten, die oft den verschiedensten Fachrichtungen angehören. Bei der Entwicklung und Beurteilung von Kunststoffen sind Chemiker, Physiker und Ingenieure in gleicher Weise beteiligt. An der Herstellung von Arzneimitteln arbeiten Chemiker, Physiker, Ärzte, Apotheker, Biologen und Ingenieure im Kollektiv. Diese *Gemeinschaftsarbeit* ist für die heutige wissenschaftliche und technische Arbeit charakteristisch, und grundlegende Leistungen lassen sich ohne sie kaum noch vorstellen. Dabei wird die persönliche Initiative, die Leistung des einzelnen voll anerkannt und durchaus nicht geschmälert. Ein menschliches Hirn reicht jedoch nicht mehr aus, um die verschiedenartigsten Probleme in ihrer Gesamtheit zu erfassen, zu koordinieren und zu lösen. Vielfach nimmt man bereits zur Bearbeitung besonders umständlicher und zeitraubender Aufgaben elektronische Gehirne in Gestalt von Rechenautomaten zu Hilfe.

Diese neue Methodik befähigt den Menschen, Probleme in Angriff zu nehmen, die noch vor wenigen Jahrzehnten als absolut unlösbar erscheinen mochten. Aufgabe der Chemie ist es – oder sollte es wenigstens sein –, die stoffliche Welt in ihrer Zusammensetzung und ihren Reaktionen zu erkennen und aus diesen Erkenntnissen heraus die ständig wachsenden Bedürfnisse der Menschheit zu befriedigen, die Forderungen der Technik zu erfüllen und die Menschen immer mehr von der Natur unabhängig zu machen. Neue Werkstoffe erschließen völlig neue und umwälzende Anwendungsmöglichkeiten, Chemiefasern ersetzen nicht nur die althergebrachten natürlichen Faserstoffe, sondern übertreffen sie bereits in vielen Punkten. Die Kenntnis der Reaktionen im lebenden Organismus schafft die Voraussetzung für Arzneimittel mit spezifischen, Krankheiten lindernden und heilenden Eigenschaften, für eine zweck-



mäßige und dabei wohlschmeckend zusammengestellte Ernährung und für die Erschließung wirksamer Behandlungsmethoden des Arztes. Die Produktion von Mineräldüngern, von speziellen Wuchsstoffen und von Schädlingsbekämpfungsmitteln lassen die Erträge immer stärker ansteigen, erschließen der wachsenden Menschheit immer neue Nahrung und helfen mit, den Hunger zu beseitigen.

Auf allen Gebieten der Chemie ist bisher viel erreicht worden. Sind damit aber alle Probleme erschöpft, stehen vor den Chemikern zukünftig keine interessanten Aufgaben mehr? Dies ist durchaus nicht der Fall. Im Gegenteil, je weiter die Wissenschaft voranschreitet, desto mehr Berührungspunkte ergeben sich mit dem noch Unerforschten. Der immer tiefere Einblick in den Feinbau der Stoffe, das Verständnis der Gesetzmäßigkeiten ihrer Umwandlungen wirken sich günstig auf die weiteren Arbeiten aus. Noch sind wir in vielen Fällen auf die Erzeugnisse angewiesen, die uns die Natur zur Verfügung stellt, müssen wir uns bei der Wahl unserer Werkstoffe nach dem Vorhandenen richten. Durch erfolgreiche Synthesen, durch eine rationelle Überführung der Laboratoriumsergebnisse in die industrielle Praxis werden wir in ständig wachsendem Maße von der Natur unabhängig, schaffen uns *Werkstoffe*, die sich unseren Wünschen optimal anpassen. Sollte es beispielsweise nicht möglich sein, den Vorgang der *Assimilation* auch außerhalb des Pflanzenorganismus durchzuführen? Bekanntlich baut die Pflanze in ihrem Körper aus einfachsten anorganischen Stoffen wie Wasser und Kohlendioxyd unter Mithilfe von Katalysatoren und Sonnenenergie kompliziert zusammengesetzte organische Stoffe auf. Der Chemiker wird heute diese Frage prinzipiell bejahen und auf die vielen wertvollen Vorarbeiten verweisen, ohne sich aber auch hinsichtlich der Schwierigkeit dieses Vorhabens Illusionen zu machen. Doch sicherlich wird einmal der Weg gefunden werden, und vielleicht eröffnen sich daraus früher oder später völlig neue Perspektiven hinsichtlich der Ernährung der Menschheit.

Die *Bekämpfung der Krebskrankheit* ist nicht allein eine Aufgabe des Arztes, sondern beschäftigt in gleicher Weise den Chemiker. Die bereits mögliche *Synthese von Eiweißstoffen* läßt den uralten Menschheits Traum nach einer künstlichen *Erzeugung von Leben* wieder wach und real werden, wenn auch niemand verkennt, daß bis zur Erreichung dieses Zieles noch ein sehr weiter Weg zurückzulegen sein wird.

Aber es stehen nicht nur diese großen, offensichtlichen Fragen im Vordergrund der Arbeit, sondern auch die kleinste Synthese, die unscheinbarste Analyse stellen wertvolle Erkenntnisse dar und vereinigen sich zu dem stetigen Fortschritt der Chemie.

Die Chemie ist weder gut noch böse. Ihre Reaktionen verlaufen gesetzmäßig beim Vorliegen bestimmter Bedingungen, die sich entweder natürlich ergeben oder aber vom Menschen herbeigeführt wurden. Ein Sprengstoff kann zum Bau eines Tunnels dienen und hier wertvolle Hilfe leisten, er kann aber auch Hunderte von Menschen vernichten. Ein Giftgas kann tierische Schädlinge bekämpfen oder aber auch zur grausamen Waffe werden. Es liegt also in der Hand des Menschen, die



Chemie zum Segen oder zum Fluch der Menschheit werden zu lassen. Dieser Verantwortung kann sich heute niemand entziehen, weder der einzelne Chemiker noch die Gesellschaft, der er angehört und für die er arbeitet. Es liegt an jedem einzelnen, also auch an uns, dafür einzutreten, daß die Chemie nicht in der Hand einer verantwortungslosen kapitalistischen Gesellschaftsschicht zur vernichtenden Waffe wird. Wir wissen, daß in unserer sozialistischen Gesellschaftsordnung die Chemie dagegen eine maximale Weiterentwicklung erfährt und ihre Fortschritte zum Wohle der gesamten Menschheit dienen.



Namen- und Sachregister

A

Abbau, oxydativer 193
 Additionsreaktion 30
 Äthan 22, 24, 31
 Äthanol 44f, 199
 Äthen 35
 Äthylen 29f, 35, 78, 89, 209
 Aggregatzustand 67f
 Akrylsäure 212
 — nitril 190f
 Aldehyde 46f
 —, aromatische 118
 Aldol 187f
 Alizarin 126, 133f
 — synthese 134
 Alkane 24
 Alkene 35
 Alkine 39
 Alkohole 44f, 49f, 118
 —, einwertige 46
 —, mehrwertige 46
 Alterungsschutzmittel 195
 Ameisensäure 49
 Aminoplaste 206
 Anhydrid 120
 Anilin 120, 127f
 Anthrazen 121, 137, 158
 Aryl 116
 Atom, Bau des —s 10f
 —, Bestandteile des —s 10f
 —, Bindung der —e 12, 14f
 — bindung 12, 14f
 Aufladung, elektrische 170
 Autooxydation 119
 Auxochrome 160f

Azetatkunstseide 223
 Azetylen 39f, 51, 186f, 211

B

Baeyer, von 31, 135, 204
 Bakeland 204
 Bakelit 204
 Baumwolle 219, 221, 224, 227
 Beckmannsche Umlagerung 227
 Beizenfarbstoffe 144
 Benzaldehyd 118
 Benzin 80f, 93, 98f
 Benzinisierungsprozeß 98
 Benzol 101f, 115f, 156f
 — derivate 115f
 — formel 105f
 — ring 105f, 115f
 — struktur 101f
 Benzopyren 121
 Benzylalkohol 118
 Bergius 93f
 Berzelius 7f, 18, 25
 Bindung, heteropolare 12
 —, homöopolare 12, 42, 45
 Biogas 20
 Biokatalysator 50
 Bleicherden 75
 Bleitetraäthyl 86f
 Bohn 137
 Bouchardat 182
 Buna 189f
 Burtonverfahren 89f
 Butadien 186f
 Butan 23f, 26

Buten 36
 Butlerow 107

C

Caro 133
 Carothers 224
 Cellon 202
 Chardonnet, de 221
 Chardonnetkunstseide 221
 Chemie, Definition 5
 — der Hochmolekularen 199
 — faser 144
 — programm 40, 76, 218
 —, Spezialgebiete der 230
 —, zukünftige Aufgaben der 232
 Chinin 129f
 Chloropren 186
 Chromophore 159f
 Cochenillefarbstoff 126
 Couper 107

D

Dederon 224f, 228
 Destillatbenzin 82, 86
 Destillation 72
 —, Abhängigkeit der — vom
 Luftdruck 69f
 — des Erdöls 72f
 —, trockene 19, 181
 2,3-Dimethylbutadien 185f
 Diphenyl 120, 156
 Dipol 15

Dissoziation 42, 45, 48
 Doppelbindung 29f, 85, 155f,
 160, 183, 208
 —, konjugierte 183
 Drake 56f
 Dreifachbindung 38f, 155
 Druckhydrierung der Kohle 93f,
 101
 Duroplaste 205

E

Edelgaskonfiguration 11, 22, 33
 Eiweißfaser 143f
 Ekman 220
 Elektronen 10f
 — paar, gemeinsames 14, 22, 33,
 155f
 —, π - 33f, 114f
 —, σ - 33f, 113f
 Elemente 6, 42
 Emulgiervermögen der Seife 369
 Entwicklungsfarbstoffe 144
 Epoxydharze 213
 Erdgas 20
 Erdöl 55f
 — als Brennstoff 76
 — als chemischer Rohstoff 76f
 —, Destillation des —s 72f
 —, Entstehung des —s 62f
 —, Fraktionen des —s 72
 —, Förderung des —s 55, 64f
 —, Geschichte des —s 55f
 —, Karbidtheorie des —s 62
 — politik 60f
 —, Raffination des —s 75f
 Essigsäure 47, 49f
 Ester 17, 55, 164f, 173
 — bildung 16

F

Fadenmolekül 184, 190f, 193, 214
 Färben 124, 137, 143f
 Faraday 87, 129
 Farbbindemittel 141
 Farbe 137f, 148
 Farblack 142
 Farbstoffe 122f, 138, 141f, 147f
 —, basische 144

Farbstoffe, Konstitution und
 Farbe der — 158f
 Fasern, halbsynthetische 219, 223
 —, vollsynthetische 146, 173, 219,
 224
 Ferment 50
 Fette 164f, 173
 Fettalkohole 175
 — alkoholsulfonate 175f
 — säuren 164, 169, 175
 — spaltung 165
 Fischer 99
 Fischer-Tropsch-Synthese 96, 99
 Fließbettcracken 91
 — verfahren 91f
 Formaldehyd 47, 189
 Fraktionierkolonne 73
 Frankland 107
 Frequenz 150
 Friedländer 137
 Fritzsche 127
 Füllstoff 195

G

Gleichgewicht, chemisches 54
 Glockenboden 74
 Glycerin 46, 164f
 Goodyear 178, 193
 Graebe 134f
 Grenzflächenkräfte 166f
 Grenzkohlenwasserstoffe 23
 Grenzstruktur, aktive 34
 Gruppe, funktionelle 45
 —, hydrophile 169
 —, hydrophobe 169
 Gummi 193, 195

H

Härte des Wassers 171
 — grad 173
 Harnstoffsynthese 5
 Hayward 178, 193
 Heumann 136
 Hochdruckhydrierung, kataly-
 tische 96f, 189
 — synthese 209
 Hofmann, A. W. von 107, 123f,
 127f

Hofmann, Fr. 185
 Hydrolyse 168, 173

I

Igelit 211
 Ion 11f
 — enbindung 12, 44
 — enreaktion 51
 Indanthren 137
 Indigo 125, 127, 135f, 160
 — synthese 135f
 Isomerie 25f, 36f
 — bei Benzolderivaten 110f,
 117f
 —, cis-trans 38
 —, geometrische 38
 Isopren 148, 182f, 194

K

Kalziumkarbid 39f, 186
 Kaprolactam 225f
 Karbolsäure 116
 Karbonsäuren 48
 Katalysator 21, 47, 50, 91, 97, 99,
 175, 209, 227
 Kautschuk 176f, 199
 —, Geschichte des —s 177f
 —, Gewinnung des —s 177f
 — synthese 181f
 Kekulé 101f, 132
 Kernseife 165
 Kettenabbruch 208
 — bildung 208
 Kier 55f, 75
 Klopfen des Motors 82f
 Klopffestigkeit 82f
 Körperfarben 138, 140f
 Kohle, Entstehung der 94
 — hydrierung, katalytische 93f
 — verflüssigung 93f
 Kohlenstofftetraeder 31f
 Kohlenwasserstoffe 21, 93f
 —, gesättigte 23
 —, Isomerie der 25f
 —, Nomenklatur der 23f
 Kohlenwasserstoffketten, Spal-
 tung von 89
 Kollodium 201, 221

Komplementärfarben 155
 Kondensation 204, 207
 Kopfproduktkondensations-
 anlage 75
 Kracken 88f
 —, katalytisches 91
 Kunstfasern 201
 Kunsthorn 202
 Kunstseide 221, 223
 Kunststoffe 197f
 Küpenfärberei 147
 Küpenfarbstoffe 144, 147
 Kupferammoniak-Verfahren 202
 Kupferkunstseide 222

L

Lackfarben 142
 Lanonfaser 229
 Latex 178
 Lebenskraft 7
 Leimfarben 141
 Leimseife 165
 Leinölfirnis 141
 Leukoverbindungen 147
 Licht und Farbe 148f
 Lichtechtheit von Farben 139
 Lichtquanten 153, 155
 Liebermann 134
 Liebig 102, 128, 135
 Löslichkeit organischer Verbindungen 15f
 Loschmidt 107
 Lycopin 148

M

Makromolekül 184, 191, 199, 212,
 224
 Massenwirkungsgesetz 52f
 Mastifikation 192
 Mauvein 130f
 Melanin 206
 Mesomerie 114
 Methan 19f, 24, 187, 207
 Methanol 46, 53, 213
 Methylalkohol 44
 Methylkautschuk 185
 Mischpolymerisation 190
 Molekül, räumliche Darstellung
 des —s 31, 105

N

Naphthalin 121, 158
 Natronzellstoff 220
 Natronzellulose 223
 Naturstoffe, abgewandelte 199
 Netzvermögen des Wassers 167f,
 175
 Neutralisation 16, 51
 Neutronen 11f
 Nylon 224f

O

Oberflächenspannung des Was-
 sers 166f, 169
 Öle 164f, 169f, 173
 Ölfarben 141
 Oktanzahl 80f, 100
 —, Beziehung zur Molekülstruk-
 tur 84f
 Olefine 35, 77, 85, 89
 Ovalen 122
 Oxalsäure 51

P

Papierherstellung 219f
 Paraffine 24, 67, 175
 Partialvalenzen, Theorie der 32f,
 113
 Pe-Ce-Faser 224
 Perbunan 191f
 Perkin 130f
 Perlon 224f
 Petrochemie 76
 Phenanthren 121
 Phenol 78, 116, 204, 225f
 — atc 116
 Phenoplaste 204f
 Phenylgruppe 116
 Phthalsäure 119
 — anhydrid 120
 Piacyrl 213
 Piatherm 206
 Pier 93, 96
 Pigmente 138, 140
 Pikrinsäure 116
 Planck 151
 Plaste 197f
 Plexiglas 213

Polyacrylnitril 228
 — addition 213
 — äthylen 36, 206, 209f, 214f
 — esterfaser 120, 229
 — esterharze, glasfaserverstärkte
 206f
 — karbonate 217
 — kondensation 207
 Polymerisation 36, 40, 182f, 185f,
 194, 207f
 — sgrad 184, 199
 — skeime 207
 — splaste 207
 Polypropylen 210
 — styrol 212
 Polysulfidkautschuk 192
 — urethane 214
 — vinylchlorid 211f, 224
 Prelana 228
 Propan 22, 24, 27
 Propen 36
 Protonen 11f
 Prüfmotor 84
 Purpur 126, 136

Q

Quantentheorie 152

R

Radikal 26, 29, 116, 144
 Ramsay 133
 Reaktionsdauer 16f
 Reaktionsgeschwindigkeit 52f
 Reforming-Prozeß 77, 92
 Reihe, homologe 23
 Reppe 188
 Resit 205
 Resitol 205
 Resol 204
 Ringsysteme, kondensierte 121f
 Röhm 213
 Röhrenofen 73f, 90
 Rohöl 67
 Rotationsbohrverfahren 65f
 Runge 127

S

Säurefarbstoffe 144
 Schaum 170

Schießbaumwolle 201
 Schlack 225
 Schlagbohrverfahren 64f
 Schmierseife 166
 Schönbein 201
 Schwefel 178, 193f
 Schwingungen, elektromagnetische 149
 Seife 163f, 199
 Sikkative 141
 Silikone 192, 216
 Silikonkautschuk 192
 Silikonöle 217
 Spaltung, hydrierende 89
 Spannungstheorie, Baeyersche 31f
 Spektrum des Lichtes 153
 Steinkohlenteer 124, 185
 Stoffe, grenzflächenaktive 168
 Strahlenwirkung auf Plaste 214f
 Strukturformel 22, 24
 Strukturisomerie 25
 Styrol 190f
 Sulfatzellstoff 220
 Sulfitzellstoff 220
 Summenformel 22
 Sumpfgas 20

T

Teerfarbstoffe 132f
 Textilfasern 143f, 167, 170, 218f

Thermoplaste 206, 211
 Thiele 32f, 113
 Tilden 182
 Tilgham 220
 Tropisch 93, 99
 Türkischrotöl 173

U

Unverdorben 126

V

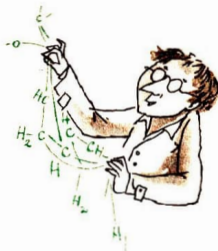
Verbindungen, aliphatische 43
 —, anorganische 6f
 —, aromatische 43, 105
 —, chemische 6, 42
 —, hochmolekulare 198
 —, metallorganische 210
 —, organische 6f, 19, 42
 —, zyklische 43
 Vernetzung 199, 209
 Verseifung 165, 168
 Vinidur 206
 Vinyl 36
 Viskose 202, 223
 — verfahren 202, 222
 Vistra 223
 Vorhydrierung, raffinierende 98
 Vulkanisation 179, 186, 193f
 — sbeschleuniger 195
 — shilfsstoffe 195f

W

Waschmittel, vollsynthetische 173f
 Waschvorgang 167f
 Wasserstoffbrücke 146
 Weichmacher 196, 212
 Wellen, Skala der elektromagnetischen 151
 Wellenlänge des Lichtes 150f
 Wickham 180
 Wirbelschichtverfahren 91f
 Witt 159, 161
 Wöhler 5f, 18
 Wolcrylon 228
 Wolle 223, 227
 Wolpryla 228

Z

Zahlenbuna 189
 Zellglas 202
 Zelluloid 199f
 Zellulose 199f, 219f
 — azetat 202
 — faser 143, 145
 — nitrat 201
 — xanthogenat 223
 Zellwolle 223f, 227
 Ziegler 210
 Zinin 127
 Zwitterionen 35



Inhalt

- 5 Die ersten Schritte
Herr Wöhler schreibt einen Brief / Elemente und Verbindungen / Es geht auch ohne Lebenskraft / Besonderheiten der organischen Verbindungen / Zeitraubende Reaktionen

- 17 Die ersten Stoffe
Vom Nutzen einer Systematik / Der Stammvater der organischen Verbindungen / Äthan und andere Alkane / Isomerie sorgt für Vielfalt

- 28 Doppelt hält nicht besser
Einfache und mehrfache Bindungen / Das dreidimensionale Molekül / Elektronen geben eine Erklärung / Ein weiterer Fall von Isomerie / Azetylen und die Alkine

- 41 Auf die Endung kommt es an
Ordnung muß sein / Alkohol einmal anders / Vom Alkohol zum Aldehyd / Essig und andere Karbonsäuren / Esterbildung exakt betrachtet

- 55 Der Weg zum Erdöl
Titusville: 27. August 1859 / Erdöl in Deutschland / Erdöl macht Politik / Der Ursprung des Öls / Die Gewinnung des Erdöls / Erdöl in der Geschichte

- 67 Stoff der Vielfalt
Am Anfang steht das Rohöl / Die Hintergründe der Destillation / Die Fraktionen des Erdöls / Die Technik der Destillation / Raffiniertes Erdöl / Erdöl und Chemieprogramm

- 80 Oktanzahl 80
Kraftstoff Benzin / Die Ursachen des Klopfens / Die Oktanzahl ist entscheidend / Kleine Zusätze – große Wirkung / Kracken setzt sich durch / Reformieren schafft neue Möglichkeiten

- 93 Treibstoffe aus Kohle
Kohleverflüssigung im Prinzip / Bergius weist den Weg / Die Durchführung der Druckhydrierung / Das Fischer-Tropsch-Verfahren / Hydrierung von Öl
- 101 Der Ring des Benzols
Professor Kekulé kommt ins Träumen / Das Benzol bietet Probleme / Kekulé findet die Lösung / Beweise helfen weiter / Wichtige Regeln / Mesomerie und Benzolformel
- 115 Die ersten Aromaten
Das Phenylradikal / Derivate des Benzols / Phenol nicht nur in der Klinik / Benzolkerne vereinigen sich
- 123 Farbe aus Kohle
Die Sensation einer Weltausstellung / Natürliche Farbstoffe bestimmen den Ton / Versuche mit Indigo / Hofmann und das Anilin / Perkin sucht Chinin / Der erste Anilinfarbstoff / Anilinfarbstoffe erobern die Welt / Synthetisches Alizarin / Der natürliche Indigo wird bezwungen
- 137 Farben und Färben
Farben und Farbstoffe / Vielseitige Körperfarben / Farblacke und Lackfarben / Die Kunst des Färbens
- 147 Warum ist die Tomate rot?
Eine unbefriedigende Antwort / Licht und Strahlung / Plancks Quanten / Komplementärfarben helfen weiter / Elektronen werden angeregt / Doppelbindungen und Farbe / Chromophore und Auxochrome
- 163 Ein Kapitel Sauberkeit
Seife in der Geschichte / Die Zusammensetzung der Seife / Die Praxis des Seifensieders / Grenzflächenkräfte / Der komplizierte Waschprozess / Hartes und weiches Wasser / Es geht auch ohne Seife / Fettsäuresulfonate bieten Vorteile
- 176 Kautschuk und Buna
Blutiger Kautschuk / Brasilien büßt ein Monopol ein / Ein wichtiger Baustoff / Polymerisation schafft Riesenmoleküle / Hofmann ergreift die Initiative / Unbefriedigende Ergebnisse / Butadien schafft neue Möglichkeiten / Der Weg zum Buna / Viel Erfolg mit Mischpolymerisation / Buna besitzt viele Geschwister / Die Vulkanisation
- 197 Plaste im Vormarsch
Nur ein paar Zahlen / Plaste überall / Werkstoffe nach Maß / Von der Zellulose zum Zelluloid / Zellglas und Kunsthorn / Die Pheno-

plaste / Weitere Kunststoffe / Durch Polymerisation zu Plasten / Polyäthylen mit großer Zukunft / Überall PVC / Organisches Glas / Radioaktive Strahlen verbessern Plaste / Silikone – Grenzstoffe zwischen organischer und anorganischer Chemie

218 Fasern aus der Retorte

Natürliche Fasern reichen nicht aus / Die Zellulose muß helfen / Künstliche Seide / „Wolle“ aus Holz / Nylon und Perlon bringen die Wende / Der Weg zur Dederonfaser / PAN ersetzt Schafwolle

229 Rückblick und Ausblick

Chemie um uns / Spezialisierung schafft Übersicht / Gemeinschaftsarbeit unumgänglich / Große Aufgaben

234 Namen- und Sachregister