



# DIE DEUTSCHE FERNSCHULE

LEHRBRIEFE FÜR FERN- UND SELBSTUNTERRICHT

VOLK UND WISSEN VERLAG · BERLIN / LEIPZIG

## 106. Kapitel: Strukturmodell und Strukturformel – Isomerie und Stereoisomerie

### A. Lehrgang

### B. Kurzfassung

[781] Die Tetraederstruktur des Kohlenstoffs. Die Struktur des Methanmoleküls  $\text{CH}_4$  haben wir uns bis-

her durch die Strukturformel  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  veranschau-

licht. Mit dem Fortschreiten der chemischen Forschung zeigte es sich, daß dieses anschauliche Strukturbild nicht alle Erscheinungen bei den Kohlenstoffverbindungen zu erklären vermag. So kamen die Forscher Le Bel (1874) und besonders van't Hoff (1875) zu der Ansicht, daß sich die vier Valenzen des Kohlenstoffs nicht in einer Ebene betätigen, sondern nach den vier Ecken eines Tetraeders gerichtet sind, in dessen Mittelpunkt sich das Kohlenstoffatom befindet (Abb. 202 u. 203).

Van't Hoff und Le Bel stellten die Theorie der Tetraederstruktur des Kohlenstoffs auf. Nach ihr sind die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms nach den vier Ecken eines Tetraeders gerichtet, in dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom liegt. Das Tetraeder hat je nach der Kohlenstoffbindung verschiedene Gestalt, doch befinden sich gleiche Substituenten stets in dem gleichen Abstand vom Kohlenstoffatom.

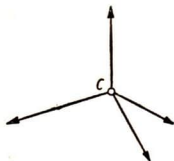


Abb. 202  
Die Bindungskräfte des C-Atoms

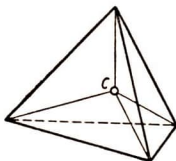


Abb. 203  
Das Tetraedermodell

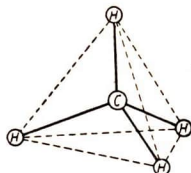


Abb. 204  
Das Strukturmodell des Methans

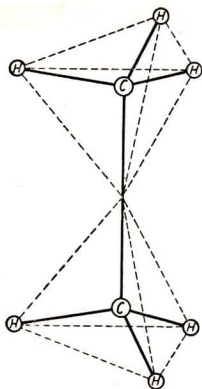


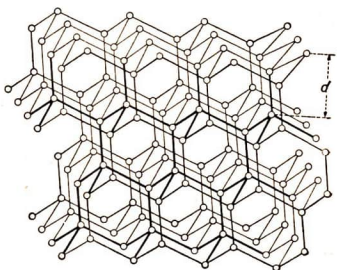
Abb. 205  
Das Strukturmodell des Äthans

Nur bei dieser Anordnung sind alle vier Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms vollkommen gleichartig denkbar. (Die mathematische Form des Tetraeders ist namentlich bei komplizierteren Verbindungen nicht immer genau erfüllt. Manchmal treten Verzerrungen auf.) Wir müssen nur die Annahme machen, daß gleichen Substituenten eine gleiche Entfernung vom zentralen Kohlenstoff zukommt. Nach der Tetraederstruktur-Theorie van't Hoff's erhalten wir für das Methan und Äthan die Strukturbilder der Abb. 204 und 205.

[782] **Die Bewährung der Tetraederstruktur-Theorie in der Praxis.** In den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen ist die ursprüngliche Grundrichtung der Valenzen verändert. Daher herrscht in allen Molekülen mit Doppelbindung bzw. Dreifachbindung ein innerer Spannungszustand, wodurch der leichte Übergang der ungesättigten in gesättigte Verbindungen seine ungezwungene Erklärung findet.

Die Tetraederstruktur-Theorie fand eine glänzende Bestätigung durch die Untersuchungen Braggs über den Aufbau des Diamanten (1913), der aus reinem C besteht. Wenn Röntgenstrahlen durch Kristalle hindurchgehen, kann man aus den auftretenden Beugungserscheinungen die räumliche Anordnung der Atome im Kristall ableiten. Die Untersuchungen am Diamanten ergaben, daß jedes Kohlenstoffatom im Zentrum eines regulären Tetraeders steht, dessen Eckpunkte von vier anderen Kohlenstoffatomen besetzt sind (Abb. 206). Zu dem gleichen

Abb. 206. Der Kristallbau des Diamanten

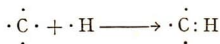


Bei Verbindungen mit Mehrfachbindungen im Molekül entstehen durch Richtungsverlagerung der Valenzen Spannungszustände, die zur Lösung drängen. Das Additionsvermögen und das Bestreben, in gesättigte Verbindungen überzugehen, finden in diesen Spannungszuständen ihre zwanglose Erklärung.

Bautypus gehört die Zinkblende (ZnS), bei der in den Schwerpunkten der Tetraeder je ein Schwefelatom steht, während sich in den Eckpunkten Zinkatome befinden.

Die röntgenologische Untersuchung des Diamanten ergab eine Bestätigung der Tetraederstruktur des Kohlenstoffs.

[783] **Die Kohlenstoffverbindungen nach der Elektronentheorie.** Die Elektronentheorie unterscheidet zwischen den Außenelektronen oder Valenzelektronen ([504] bis [506]) und den fester gebundenen Elektronen der inneren Schalen. Nach der Wellenmechanik müssen wir uns vorstellen, daß die Bindung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Wasserstoffatom durch eine Art von Resonanzwirkung zustande kommt, wobei sich das Valenzelektron des Wasserstoffs mit einem Valenzelektron des Kohlenstoffs zu einem Elektronenpaar vereinigt, das nunmehr beiden Kernen angehört:



Diese Art der Bindung, welche man als Atombindung bezeichnet [513], ist charakteristisch für Atome, die sich in ihrer Elektronennegativität nicht sehr erheblich unterscheiden. Bei wesentlichen Unterschieden erfolgt Ionenbindung, wobei Elektronen von einem Atom an das andere abgegeben werden. In diesem Falle entstehen entgegengesetzt geladene Ionen, die sich nach dem Coulombschen Gesetz anziehen. Gelangen derartige Verbindungen (NaCl) in ein Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante (z. B. in Wasser), so wird die Anziehung der Ionen untereinander derart vermindert, daß sich die Ionen trennen (Dissoziation).

Bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung wird der Valenzstrich der älteren Chemie in modernen Darstellungen durch den Doppelpunkt des gemeinsamen Elektronenpaares ersetzt. Der Vorgang der Wasserstoffanlagerung kann sich beim Kohlenstoffatom viermal wiederholen. Wir erhalten dann folgende Elektronenformel des Methans:

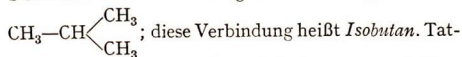


Das Kohlenstoffatom ist von acht Elektronen umgeben. Diese Achtergruppe, die man auch als Oktett bezeichnet, entspricht der maximalen Besetzungszahl der

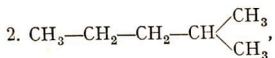
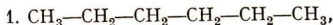
Die Bindung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff erfolgt nach der Wellenmechanik durch eine Art von Resonanzwirkung, wobei sich das Valenzelektron des Wasserstoffs mit einem Valenzelektron des Kohlenstoffs zu einem Elektronenpaar vereinigt, das beiden Kernen gemeinsam ist. Diese Atombindung kann sich beim vierwertigen Kohlenstoff viermal wiederholen. Hierbei entsteht ein Elektronenoktett, das dem Edelgaszustand ähnelt und die auffallende chemische Beständigkeit des Methans bedingt.

äußersten Elektronenschale in der ersten Periode des Periodensystems (Abb. 159 in Lehrbrief 14). Mit dieser Elektronenverteilung, die dem Edelgaszustand weitgehend ähnelt, hat man die auffallende chemische Beständigkeit des Methans in Zusammenhang gebracht.

[784] Die Erscheinung der Isomerie. Die Formeln für Methan  $\text{CH}_4$ , Äthan  $\text{C}_2\text{H}_6$  und Propan  $\text{C}_3\text{H}_8$  ergeben einen strukturell eindeutigen Aufbau des Moleküls. Anders verhält es sich mit den Formeln der Kohlenwasserstoffe, die eine Verkettung von vier oder mehr Kohlenstoffatomen aufweisen. So ergeben sich für die Kohlenwasserstoffe der Formel  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  zwei verschiedene Möglichkeiten räumlicher Anordnung innerhalb des Moleküls. Es ist eine Verbindung mit unverzweigter Kohlenstoffkette denkbar, welche die Strukturformel  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$  aufweist und als *normales Butan* oder *n-Butan* bezeichnet wird. Außerdem ist eine Strukturformel mit verzweigter Kette denkbar:



sächlich kennen wir auch zwei Verbindungen gleicher prozentualer Zusammensetzung, welche beide die Summenformel  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  tragen, aber in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften stark voneinander abweichen. Derartige Verbindungen, die aus gleichen Atomzahlen zusammengesetzt sind, bezeichnet man als *Isomere*<sup>1)</sup> und das Vorhandensein mehrerer Verbindungen der gleichen Zusammensetzung als *Isomerie*. Isomere Verbindungen haben also bei gleicher Summenformel eine gleiche prozentuale Zusammensetzung, aber verschiedenen Molekülbau und, hierdurch bedingt, verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften. Mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome steigt auch die Zahl der möglichen Isomeren. Vom Pentan  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  kennt man drei, vom Hexan  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  bereits fünf Isomere, nämlich

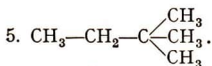
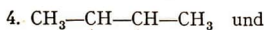
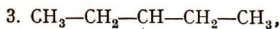


Bei Kohlenstoffketten aus vier und mehr Kohlenstoffatomen zeigt sich die Erscheinung der Isomerie. Bei gleicher prozentualer Zusammensetzung können die Atome innerhalb des Moleküls räumlich verschieden angeordnet sein, so daß Verbindungen mit verschiedenartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften entstehen. So kennen wir zwei Isomere der Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , das normale Butan mit unverzweigter Kette und das Isobutan mit verzweigter Kette. Alle Verbindungstypen der organischen Kettenchemie zeigen die Erscheinungen der Isomerie, wodurch die Zahl der möglichen Kohlenstoffverbindungen eine wesentliche Erhöhung erfährt.

Von den verschiedenen Isomeren hat die n-Verbindung den höchsten Siedepunkt und die Verbindung mit der meistverzweigten Kohlenstoffkette im allgemeinen den höchsten Schmelzpunkt.

<sup>1)</sup> isos (griech.) = gleich; méros (griech.) = Teil; sprich: Isomére



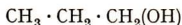


Für das Dodekan  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  lassen sich 355, für die Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  bereits 366 319 verschiedene Isomere aufstellen. Neben den vielen Möglichkeiten verschiedener Zusammensetzung trägt auch die Erscheinung der Isomerie zu der Vielgestaltigkeit und der hohen Zahl der Kohlenstoffverbindungen wesentlich bei. Von den verschiedenen Isomeren hat die normale Verbindung (mit unverzweigter Kette) den höchsten Siedepunkt, während der höchste Schmelzpunkt meist bei der Verbindung mit der am stärksten verzweigten Kohlenstoffkette auftritt.

[785] **Die Isomerie in der Alkoholreihe.** Alle Verbindungstypen der organischen Kettenchemie zeigen die Erscheinungen der Isomerie. Durch sie wird die Vielheit der organischen Verbindungen mitbedingt. So treten bei den Alkoholen Isomere auf

- durch die Möglichkeit der Bildung verzweigter Ketten und
- durch die verschiedene Stellung der Hydroxylgruppe innerhalb des Moleküls.

Der *Propylalkohol*  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  bildet zwei isomere Verbindungen, die sich durch die Stellung der Hydroxylgruppe innerhalb des Moleküls unterscheiden. Beim primären Propylalkohol befindet sich die Hydroxylgruppe an einem endständigen Kohlenstoffatom:



*Primäre Alkohole* sind stets durch den Besitz der Charaktergruppe  $\text{—CH}_2(\text{OH})$  ausgezeichnet. Beim sekundären Propylalkohol befindet sich die Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom, das mit zwei Alkylen verbunden ist:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . Alle *sekundären Alkohole* besitzen die Charaktergruppe  $\text{—CH}(\text{OH})\text{—}$ .

Bei den Alkoholen wird Isomerie durch die Möglichkeit der Bildung verzweigter Ketten und durch die verschiedenen Stellungsmöglichkeiten der Hydroxylgruppe an der Kette bedingt.

*Primäre Alkohole* tragen die Hydroxylgruppe an einem endständigen Kohlenstoffatom und haben die Charaktergruppe  $\text{—CH}_2(\text{OH})$ .

*Sekundäre Alkohole* tragen die Hydroxylgruppe an einem mittleren Kohlenstoffatom und zeichnen sich durch die Charaktergruppe  $\text{—CH}(\text{OH})\text{—}$  aus.

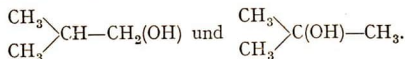
*Tertiäre Alkohole* tragen die Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom, das mit drei anderen

Das *n*-Butan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  kann zwei Butylalkohole bilden. Der normale Butylalkohol, ein primärer Alkohol, hat die Formel

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ . Der sekundäre Butylalkohol trägt die Hydroxylgruppe an einem mittleren Kohlenstoffatom:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . Das Iso-

butan  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$  bildet ebenfalls zwei isomere

Butylalkohole, indem die Hydroxylgruppe ein Wasserstoffatom einer der drei Methylgruppen, die untereinander gleichwertig sind, oder das einzeln stehende Wasserstoffatom substituieren kann. Es entstehen die beiden Formen



Alkohole, bei denen die Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom hängt, das mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, werden als *tertiäre Alkohole* bezeichnet. Sie haben die Charaktergruppe  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{OH}) \\ \diagdown \end{array}$ .

Kohlenstoffatomen zusammenhängt. Sie besitzen die Charaktergruppe



|                   | Primäre Alkohole                                                                                           | Sekundäre Alkohole                                                                               | Tertiäre Alkohole                                                                                                 |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Allgemeine Formel | $\text{R}-\text{CH}_2(\text{OH})$                                                                          | $\text{R}_1-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}_2$                                                     | $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH})-\text{R}_3 \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$ |
| Charaktergruppe   | $-\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$                                 |

[786] **Die Oxydation der Alkohole.** Die Oxydation der Alkohole erfolgt durch Aufnahme eines O und anschließenden Austritt von  $\text{H}_2\text{O}$  aus den Molekülen. Hierbei verhalten sich die Alkohole entsprechend ihrem uneinheitlichen Molekülaufbau verschieden. Bei den primären Alkoholen werden der Endgruppe  $-\text{CH}_2(\text{OH})$  zwei Wasserstoffatome entzogen; die Endgruppe geht

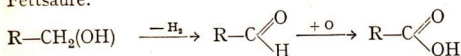
in die Aldehydgruppe  $-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$  über, welche die charakteristische Doppelbindung zwischen Kohlenstoffkette und Sauerstoffatom trägt. Hierdurch äußert sich bei den Aldehyden ein starkes Additionsvermögen, bei dessen Betätigung die Doppelbindung in zwei einfache Bindungen übergeht.

Bei der Oxydation der Alkohole werden zwei Wasserstoffatome aus dem Alkoholmolekül abgespalten. Die Abspaltung erfolgt an der Stelle des Moleküls, an der die Hydroxylgruppe sitzt. Bei der Oxydation primärer Alkohole entsteht aus der endständigen  $-\text{CH}_2(\text{OH})$ -Gruppe die

Aldehydgruppe  $-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ ,

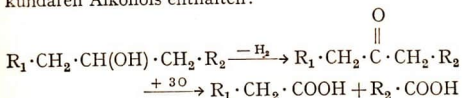
die bei weiterer Oxydation in die Carboxylgruppe  $-\text{COOH}$  übergeht. Die

Bei der weiteren Oxydation geht die Aldehydgruppe durch Sauerstoffaufnahme in die Karboxylgruppe  $\text{—COOH}$  über; aus dem Aldehyd wird eine gesättigte Fettsäure.



Bei der Oxydation der sekundären Alkohole werden zwei Wasserstoffatome von dem Kohlenstoff abgespalten, welcher die Hydroxylgruppe trägt. Aus der Gruppe  $\text{—CH(OH)—}$  bildet sich die Ketongruppe oder Kar-

bonylgruppe  $\text{—C—}$ ; der sekundäre Alkohol geht in ein *Keton* über. Auch das Keton ist durch eine Doppelbindung ausgezeichnet und hat ein starkes Additionsvermögen. Bei der Oxydation des Ketons wird die Kohlenstoffkette gesprengt; das Keton geht in zwei Säuren über, welche die unveränderten Alkylgruppen des sekundären Alkohols enthalten:



Bei der Oxydation unsymmetrisch gebauter Ketone können vier verschiedene Säuren entstehen, je nachdem die Aufspaltung rechts oder links von der Karbonylgruppe erfolgt.

Bei der Oxydation der Ketone ist eine Sprengung des Moleküls unvermeidlich, weil die Oxydation stets an der Stelle einsetzt, wo bereits Sauerstoff vorhanden ist und die Karbonylgruppe keinen Wasserstoff mehr besitzt. Aus dem gleichen Grunde können tertiäre Alkohole ohne Sprengung des Moleküls nicht weiter oxydiert werden, da bei ihnen an dem hydroxyltragenden Kohlenstoffatom kein Wasserstoff mehr sitzt.

[787] **Die Isomerie beim Amylalkohol.** Vom Pentan  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  kennen wir drei Isomere. Jede dieser isomeren Formen bildet Amylalkohole, die sich untereinander a) durch die Struktur der Ausgangsverbindung (n-Verbindung, Iso-Verbindung) und b) durch die Stellung der Hydroxylgruppe innerhalb des Moleküls (primärer, sekundärer, tertiärer Alkohol) unterscheiden.

Oxydation sekundärer Alkohole führt zur Bildung von Ketonen mit der Karbonylgruppe

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$ . Sollen die Ketone weiter oxydiert werden, so ist eine Sprengung des Moleküls in zwei Fettsäuren unvermeidlich, da an der Karbonylgruppe kein Wasserstoff mehr vorhanden ist. Auch die tertiären Alkohole besitzen an dem hydroxyltragenden Kohlenstoff keinen Wasserstoff mehr und können daher ohne Sprengung des Moleküls nicht weiter oxydiert werden.

Das Pentan hat drei Isomere, von denen sich insgesamt acht isomere Amylalkohole ableiten lassen, die sich durch Kettenverzweigung und durch die Stellung der Hydroxylgruppe unterscheiden.

| Die Isomeren des Pentans                                                                                                              | Die Isomeren des Amylalkohols                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$                                              | a) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$<br>b) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$<br>c) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 2. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | d) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$<br>e) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$<br>f) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$<br>g) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array}$ |
| 3. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$                        | h) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |

Tabelle 24. Die Isomerie beim Amylalkohol

Außer den acht in der Tabelle 24 enthaltenen isomeren Amylalkoholen sind insgesamt drei Amylalkohole bekannt, denen nach sorgfältigen Untersuchungen die

gleiche Strukturformel  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array}$  zu-

erkannt werden mußte. Alle drei Verbindungen zeigen in ihrem chemischen Verhalten völlige Übereinstimmung und weisen auch die gleichen physikalischen Konstanten auf. Nur in einer physikalischen Eigenschaft unterscheiden sie sich grundlegend. Wenn ein geradlinig polarisierter Lichtstrahl [789] durch die Substanz hindurchtritt, so wird seine Schwingungsebene durch die eine Verbindung nach links und durch die zweite um den gleichen Betrag nach rechts gedreht, während die Schwingungsebene beim Durchtritt durch die dritte Verbindung nicht verändert wird. Die beiden ersten Isomeren bezeichnet man daher als *optisch aktiv*.

Die Verschiedenheit im optischen Verhalten kann nicht durch verschiedene Anordnung der Moleküle erklärt werden, da im oben erwähnten Beispiel die optische Aktivität in einer flüssigen Verbindung auftritt und in anderen Fällen sich selbst bei gasförmigen Verbindun-

Bei einer Anzahl von Verbindungen treten Isomere auf, welche die gleiche Strukturformel und gleiche physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Sie unterscheiden sich lediglich in einer physikalischen Eigenschaft, indem sie nämlich die Schwingungsebene eines durchtretenden geradlinig polarisierten Lichtstrahles z. T. nach links, z. T. nach rechts drehen und z. T. nicht beeinflussen. Die beiden ersten nennt man optisch aktiv, die letztere optisch inaktiv.

gen zeigt. Flüssigkeiten und Gase können keine feste Molekulanordnung aufweisen. Die Ursache der optischen Aktivität liegt also im Bau des Moleküls selbst begründet.

[788] **Das asymmetrische Kohlenstoffatom.** Wenn vier verschiedene Atome oder Atomgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, so sind in bezug auf die Anordnung der einzelnen Gruppen zwei spiegelbildlich gleiche Formen denkbar, die sich nicht miteinander zur Deckung bringen lassen, sondern sich wie linke und rechte Hand verhalten (Abb. 207).

Durch ein solches Molekül kann man keine Symmetrieebene legen. Man bezeichnet daher Kohlenstoffatome, die mit vier verschiedenen Gruppen verbunden sind, als *asymmetrische Kohlenstoffatome*. Sind hingegen zwei der am Kohlenstoffatom hängenden Gruppen gleich, so läßt sich eine Symmetrieebene durch das Molekül legen (Abb. 208). Man hat herausgefunden, daß optische Aktivität immer an das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms gebunden ist.

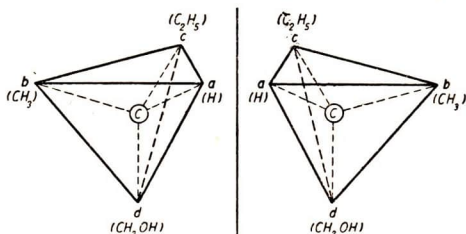


Abb. 207. Stereoisomerie bei asymmetrischen Kohlenstoffatomen

Optische Aktivität ist immer an das Vorhandensein eines Kohlenstoffatoms gebunden, das mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist. Derartige Kohlenstoffatome nennt man *asymmetrisch*.

Durch Moleküle mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen lassen sich keine Symmetrieebenen legen.

[789] **Die Polarisation.** Lichtwellen sind Transversalwellen, d. h. sie schwingen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung. Ein gewöhnlicher Lichtstrahl schwingt in allen möglichen Richtungen (in Abb. 209 durch die Pfeilbüschel angedeutet). Geht dieses Licht durch ein Gitter, dessen Stäbe einen geringeren Abstand haben als die Schwingungsweite der Wellen beträgt, dann wird nur noch das Licht hindurchgelassen, das in der Richtung der Stäbe schwingt. Solches Licht nennt man *polarisiertes Licht* (Abb. 209). Für unser Auge ist der Unterschied nicht wahrnehmbar. Wir können aber mit Hilfe eines zweiten Gitters das Licht daraufhin prüfen. Stehen die Stäbe des zweiten Gitters senkrecht zu denen des ersten, so muß alles Licht ausgelöscht werden (Abb. 211). Gitter von der nötigen Fein-

Das polarisierte Licht unterscheidet sich vom gewöhnlichen Licht dadurch, daß die Schwingungen nur in einer Ebene, der Schwingungsebene, liegen. Im Nicolischen Prisma wird der durch Doppelbrechung verursachte ordentliche Strahl seitlich weggespiegelt und nur der außerordentliche Strahl ziemlich geradlinig durchgeleitet.



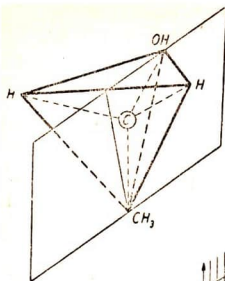


Abb. 208. Molekül mit zwei gleichartigen Gruppen und einer Symmetrieebene

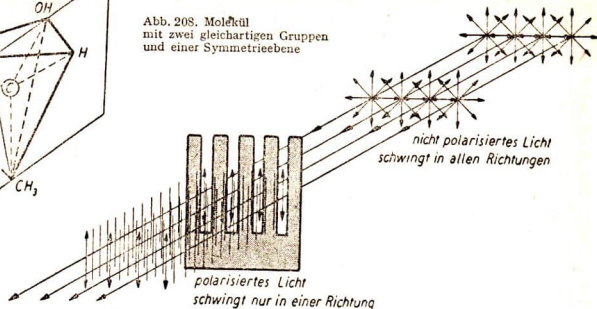


Abb. 209 Lichtschwingungen

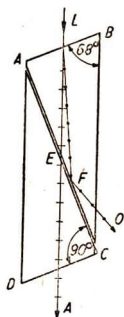


Abb. 210 Strahlengang im Nicolschen Prisma

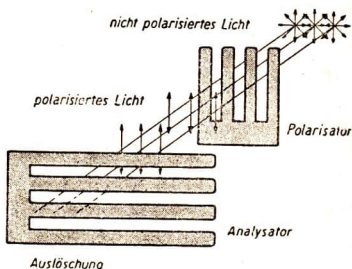


Abb. 211. Die Wirkung des Nicolschen Prismas

heit liefert uns die Natur in Form gewisser Kristalle. Besonders geeignet ist durchsichtiger Kalkspat, der durch bestimmte Bearbeitung dazu gebracht wird, polarisiertes Licht einer bestimmten Schwingungsrichtung zu liefern (Nicolsches Prisma Abb. 210). Geht Licht durch einen Kalkspatkristall, so wird es in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl zerlegt (O und A; Doppelbrechung). Beide sind polarisiert. Ihre Schwingungsrichtungen stehen senkrecht aufeinander. Durch eine Schnittfläche AC wird erreicht, daß der Strahl O durch Totalreflexion seitlich weggespiegelt wird.

Schaltet man zwei Nicolsche Prismen hintereinander, so geht Licht hindurch, wenn beide Prismen, der Po-

Schaltet man zwei Nicolsche Prismen hintereinander, so geht der Lichtstrahl nur bei parallelgeschalteten Nicols hindurch. Bei gekreuzten Nicols tritt eine Verdunkelung des Beobachtungsfeldes ein.

Im Polarisationsapparat wird zwischen zwei gekreuzte Nicols eine Röhre mit einer Untersuchungsflüssigkeit eingeschaltet. Zeigt sich hierbei eine Aufhellung des Gesichtsfeldes, so ist die

Irisator und der Analysator, parallel stehen. Sind dagegen beide gekreuzt, so geht kein Licht mehr durch das zweite Prisma, und der Beobachter stellt Verdunklung fest (Abb. 211). Bringt man eine Röhre, z. B. mit Zuckerlösung, zwischen die gekreuzten Nicols, so tritt Licht durch das System hindurch. Der Beobachter blickt durch den Analysator nach einer hinter dem Polarisator befindlichen Lichtquelle und sieht wieder Helligkeit. Er muß den Analysator nach links drehen, damit wieder Verdunklung des Gesichtsfeldes eintritt (linksdrehende Verbindung). Die Abb. 212 zeigt einen einfachen Polarisationsapparat (a). Zwischen dem um seine Längsachse drehbaren Analysator und dem Polarisator befindet sich die Untersuchungsflüssigkeit in einer Röhre. Vor der Untersuchung wird der Apparat auf Dunkelheit eingestellt (gekreuzte Nicols).

Wenn sich eine optisch aktive Substanz in der Röhre befindet, muß man den Analysator drehen, um das Beobachtungsfeld wieder zu verdunkeln (c). Der Winkel, um welchen der Analysator gedreht werden muß, ist abhängig von der Länge der Röhre und von der Konzentration der Lösung. Auf dieser Tatsache beruht die

Bestimmung des Zuckergehaltes einer Lösung mit Hilfe des Saccharimeters. Da in diesem Falle immer die gleiche Röhre und die gleiche Substanz verwendet werden, hängt der Drehwinkel nur von der Konzentration ab.

Bestimmung des Zuckergehaltes einer Lösung mit Hilfe des Saccharimeters. Da in diesem Falle immer die gleiche Röhre und die gleiche Substanz verwendet werden, hängt der Drehwinkel nur von der Konzentration ab.

Substanz optisch aktiv. Dreht man den Analysator um seine Längsachse, so ist der durch Rechtsdrehung eingestellte Winkel bei Verdunklung des Gesichtsfeldes ein Maß für die Konzentration der Untersuchungsflüssigkeit (Verwendung im Saccharimeter).

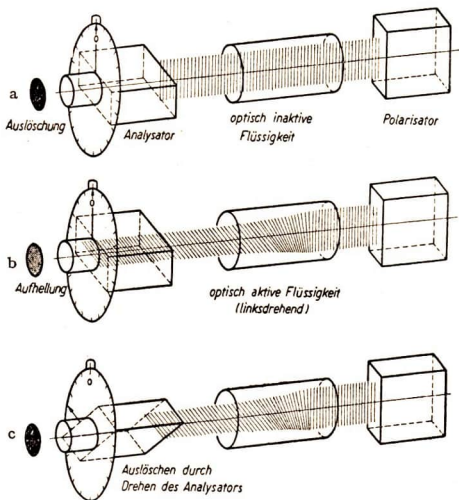


Abb. 212. Schema eines Polarisationsapparates. Zwischen dem feststehenden Polarisator und dem drehbaren Analysator ist eine Röhre mit der Untersuchungsflüssigkeit eingeschaltet.

- In der Röhre befindet sich eine inaktive Substanz, welche die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nicht verändert. Die Nicols sind gekreuzt. Dunkelstellung.
- Eine optisch aktive Substanz dreht die Schwingungsebene und bewirkt Aufhellung.
- Der Analysator wird bis zur Dunkelstellung gedreht.

[790] **Optisch aktive Verbindungen.** Von den drei Isomeren des Amylalkohols in [787] ruft die erste Verbindung eine Rechtsdrehung hervor. Man bezeichnet sie durch ein vorgesetztes „d“<sup>(1)</sup>. Die zweite Verbindung erzeugt eine Linksdrehung; man bezeichnet sie durch ein vorgesetztes „l“<sup>(2)</sup>. Die dritte Verbindung, die d,l-Verbindung, stellt ein Gemenge gleicher Teile der d-Verbindung und der l-Verbindung dar, wodurch sich die Drehung aufhebt und eine optische Inaktivität eintritt. Im Gegensatz zu der in [784] besprochenen einfachen Isomerie bezeichnet man diese Erscheinung als *Raumisomerie* oder *Stereoisomerie*. Sie erhöht abermals die Zahl der möglichen Kohlenstoffverbindungen beträchtlich. Nicht immer ist die Namengebung bei den optisch aktiven Verbindungen so einfach. In der Praxis hat es sich gezeigt, daß Verbindungen mit dem gleichen räumlichen Molekülbau durchaus nicht immer das gleiche Drehungsvermögen besitzen. Da es aber erwünscht ist, einen gleichartigen Aufbau auch im Namen der Verbindung zum Ausdruck zu bringen, ging E. Fischer als erster dazu über, die Bezeichnung d- und l-Verbindung ohne Rücksicht auf die tatsächliche Drehung des polarisierten Lichtes zur Kennzeichnung eines bestimmten Aufbaues zu verwenden.

So erhielt unter den Zuckern der rechtsdrehende Traubenzucker willkürlich die Bezeichnung d-Glukose. Alle Verbindungen, die sich von der d-Glukose ableiten lassen und mit dieser den gleichen Aufbau haben, werden ebenfalls als „d“-Verbindungen bezeichnet. So trägt z. B. der gewöhnliche Fruchtzucker, obwohl er linksdrehend ist, die Bezeichnung „d“-Fruktose, weil er aus der d-Glukose erhalten werden kann.

Man bezeichnet die optisch aktiven Verbindungen durch Vorsetzen eines „d“ bei Rechtsdrehung und Vorsetzen eines „l“ bei Linksdrehung. Im Gegensatz zur einfachen Isomerie nennt man die Erscheinung Stereoisomerie. Nach dem Vorschlag Fischers werden die Bezeichnungen d- und l-Verbindungen heute ohne Rücksicht auf die Art der Drehung zur Kennzeichnung eines bestimmten Molekülaufbaues verwendet.

## 107. Kapitel: Der Aufbau der Kohlenhydrate

### A. Lehrgang

[791] **Der Begriff der Kohlenhydrate.** Unter dem Sammelnamen „Kohlenhydrate“ faßt man seit langem schon eine große Anzahl von Verbindungen zusammen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut sind. Diese Verbindungen enthalten die Elemente

### B. Kurzfassung

Die Kohlenhydrate bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar sind H und O im gleichen Mengenverhältnis in ihnen

<sup>1)</sup> dexter (lat.) = rechts

<sup>2)</sup> laevus (lat.) = links

Wasserstoff und Sauerstoff in dem gleichen Mengenverhältnis, wie sie im Wasser vorkommen, also im Verhältnis 2:1. Ihre allgemeine Formel lautet  $C_xH_{2y}O_y$ , wobei  $y = x$  oder  $y = x - 1$  ist.

Im Formaldehyd  $HCHO$  haben wir bereits eine Verbindung kennengelernt, deren Formel in dieser Art zusammengesetzt ist. Die Summenformel des Formaldehyds heißt  $CH_2O$ . Die Zusammensetzung des Formaldehyds entspricht der Definition der Kohlenhydrate; sein Molekül besteht aus einem Atom Kohlenstoff und einem Molekül Wasser:

$1C + 1H_2O \longrightarrow CH_2O$  (Formaldehyd). Somit ist Formaldehyd die Grundverbindung der Kohlenhydrate.

[792] Das Einmaleins der Kohlenhydrate. Der Formaldehyd besitzt in seiner Aldehydgruppe  $\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C \\ | \\ H \end{array}$  eine

Doppelbindung, die ihn zur Polymerisation, zur Zusammenlagerung mit seinesgleichen, befähigt [727]. Diesen theoretischen Erwägungen folgend, gelang es dem Chemiker Emil Fischer, durch Polymerisation von Formaldehyd einige Kohlenhydrate synthetisch aufzubauen. Mehr als diese theoretisch sehr wichtigen Synthesen interessiert uns das Einmaleins der Kohlenhydrate, das uns mit dem Grundaufbau dieser Verbindungen bekannt macht.

|                                                                                        |                                          |                                                                                                 |                                 |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| $1C + 1H_2O = CH_2O$<br>$2C + 2H_2O = C_2H_4O_2$<br>$3C + 3H_2O = C_3H_6O_3$           | Formaldehyd<br>Glykolyse<br>Glycerose    | die Ausgangsverbindung<br>der einfachste Zucker<br>reagiert wie echter Zucker;<br>gärt mit Hefe | gasförmig<br>flüssig<br>flüssig |
| $4C + 4H_2O = C_4H_8O_4$<br>$5C + 5H_2O = C_5H_{10}O_5$<br>$6C + 6H_2O = C_6H_{12}O_6$ | Erythrose<br>Holzzucker<br>Traubenzucker | einer der verbreitetsten<br>Zucker im Pflanzenreich                                             | fest<br>fest<br>fest            |

Tabelle 25. Der Aufbau der Kohlenhydrate

Mit dem Traubenzucker schließt die Reihe der einfachen Kohlenhydrate ab. Die Namen der Verbindungen sind für uns unwesentlich. Uns interessiert nur der gesetzmäßige Aufbau aus der Grundverbindung Formaldehyd. Wieder erkennen wir, daß mit steigendem Molekulargewicht der Aggregatzustand der Verbindungen fester wird.

zu finden wie im Wasser (2:1).

Der Formaldehyd mit der Summenformel  $CH_2O$  ist seiner Zusammensetzung nach das denkbar einfachste Kohlenhydrat. Er ist die Grundverbindung der Kohlenhydrate. Diese bauen sich aus dem Formaldehyd als Ausgangsverbindung auf.

Formaldehyd  $HCHO$  besitzt in seiner Aldehydgruppe eine Doppelbindung, die ihn zur Polymerisation mit seinesgleichen befähigt.



[793] **Die Kohlenhydrate als Kohlenstoffverbindungen.** Eine Frage wird sich mancher von Ihnen stellen: Wie kann in dem weißen, süß schmeckenden Traubenzucker der schwarze Kohlenstoff verborgen sein? Erinnern Sie sich daher noch einmal der Tatsache, daß bei der Erzeugung von Verbindungen die Eigenschaften der Grundstoffe verschwinden und sich neue Stoffe mit völlig neuen Eigenschaften bilden [16]. Durch zwei Versuche können Sie sich sofort von der Zusammensetzung des Zuckers überzeugen:

● Versuch 287: Einfache Analyse des Zuckers. *Erhitzen Sie etwas Traubenzucker im Schmelzlöffel oder auf der Ofenplatte! Die Zuckermoleküle zerfallen in Wasser und Kohlenstoff. Das Wasser entweicht als Wasserdampf; der Kohlenstoff bleibt als schwarzer Rückstand übrig.<sup>1)</sup>*

● Versuch 288: Verkohlung des Zuckers. *Übergießen Sie Zucker mit konzentrierter Schwefelsäure! Beim Erwärmen der Mischung entzieht die hygroskopische Schwefelsäure dem Zuckermolekül die Elemente des Wassers im Verhältnis 2:1, wodurch reiner Kohlenstoff als schwarze, poröse Masse übrigbleibt.*

[794] **Aufbau der höheren Zucker.** Die höheren Zucker bilden sich durch Verkettung von einfachen Zuckermolekülen der Formel  $C_6H_{12}O_6$ . Diese Verkettung erfolgt unter Wasseraustritt:



Bei den höheren Zuckern ist die Länge der Kohlenstoffketten durch eine Vielzahl von  $C_6$  gegeben; sie beträgt  $C_6$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{18}$  oder  $C_{24}$ . Man bezeichnet die Grundverbindungen von der Formel  $C_6H_{12}O_6$  als *Monosaccharide*<sup>2)</sup>. Ihr bekanntester Vertreter ist der Traubenzucker. Durch Verkettung zweier Monosaccharid-Moleküle unter Wasseraustritt entstehen die *Disaccharide* (Zweifachzucker) von der allgemeinen Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , zu denen der Rohrzucker gehört, der uns aus der Zuckerrübe bekannt ist. Aus drei Zuckermolekülen baut sich die Raffinose auf, die ebenfalls in der Zuckerrübe vorkommt und zu den *Trisacchariden* gehört, und aus vier Zuckermolekülen besteht ein Zucker in der Manna-

Durch Zersetzung des Zuckers bei großer Hitze oder durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure werden Wasserstoff und Sauerstoff als Wasserdampf ausgetrieben; reiner Kohlenstoff, die Zuckerkohle, bleibt zurück.

Die höheren Zucker bilden sich durch Verkettung von einfachen Zuckermolekülen der Formel  $C_6H_{12}O_6$  unter Wasseraustritt.

Die einfachen Zucker von der Formel  $C_6H_{12}O_6$  bezeichnet man als Monosaccharide. Durch Zusammenritt zweier Monosaccharidmoleküle unter Wasseraustritt entstehen die Disaccharide  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Drei Moleküle Monosaccharid bauen die Trisaccharide, vier Moleküle die Tetrasaccharide auf.

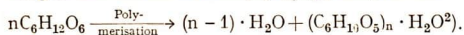
<sup>1)</sup> Ein Teil der Zuckermoleküle zerfällt hierbei auch unter Bildung brennlich riechender, flüchtiger Zersetzungsprodukte.

<sup>2)</sup> saccharum (lat.) = Zucker



frucht aus der Gruppe der *Tetrasaccharide*. Damit erreicht die Kette der Zucker ihr Ende. Mit steigendem Molekulargewicht werden die Moleküle endlich zu schwer und zu träge, um echte Lösungen bilden zu können; es entstehen kolloide Stoffe. Diese können nicht mehr durch die Zellwände wandern; sie können auch keine ausgeprägten Geschmacksempfindungen mehr hervorrufen und schmecken daher nicht mehr süß.

[795] **Die Stärke-Zellulose-Gruppe.** Wie die Disaccharide durch Verkettung zweier Monosaccharid-Moleküle unter Wasseraustritt entstehen, so vollzieht sich der Aufbau des Stärkemoleküls durch Verkettung vieler Monosaccharid-Moleküle unter Wasseraustritt. Es entstehen Riesenmoleküle, die man auch als Makromoleküle<sup>1)</sup> bezeichnet und die in ihrer Zusammensetzung annähernd der Formel  $(C_6H_{10}O_5)_n$  entsprechen:



Entsprechend ihrer Zusammensetzung aus zahlreichen Monosaccharid-Resten bezeichnet man Stärke, Dextrin und Zellulose als *Polysaccharide*<sup>3)</sup>. Sie haben die gleiche prozentuale Zusammensetzung, hingegen nicht den gleichen Molekülbau. Die Moleküle der Stärke und der Zellulose sind aus etwa 2000 Monosaccharid-Resten aufgebaut, während die Moleküle der Dextrine kleiner sind. Daher sind die Dextrine noch wasserlöslich (Verwendung als Klebstoff), während die Makromoleküle der Stärke und der Zellulose nicht mehr in Wasser gelöst werden können.

[796] **Die Stärkespaltung.** Kauen Sie eine trockene Brotkruste sehr lange im Munde, so tritt allmählich ein süßer Geschmack auf. Das Speichelferment Ptyalin verwandelt die Stärke in Malzzucker, ein Disaccharid von der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Das Bauchspeichelferment Maltase führt im Darne die hydrolytische Spaltung des Malzzuckers in Traubenzucker  $C_6H_{12}O_6$  durch, der die Darmwand passiert und von den Blutbahnen aufgenommen wird.

Durch Verkettung zahlreicher Monosaccharid-Moleküle (etwa 2000) unter Wasseraustritt bauen sich die Stärke und die Zellulose auf.

Ihre Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel

$(C_6H_{10}O_5)_n$ . Man faßt sie in der Gruppe der Polysaccharide zusammen. Die gleiche prozentuale Zusammensetzung haben die Dextrine, deren Moleküle aber kleiner sind. Daher sind die Dextrine noch wasserlöslich, während die Makromoleküle der Stärke und der Zellulose in Wasser unlöslich sind.

Stärke wird durch das Speichelferment Ptyalin in Malzzucker aufgespalten, der durch die Maltase des Bauchspeichels in Traubenzucker verwandelt wird. Diese Zersetzung der Polysaccharid-Moleküle unter Wasseraufnahme nennt man Hydrolyse. Werden die

<sup>1)</sup> makros (griech.) = groß

<sup>2)</sup> Es ist also ein Molekül Wasser weniger abgespalten worden, als dem Werte von n entspricht. Da n aber eine sehr große Zahl ist, entspricht die quantitative Zusammensetzung der Stärke ziemlich genau der Formel  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

<sup>3)</sup> polys (griech.) = viel

Bei diesem unter Wasseraufnahme erfolgenden Abbau der Stärke, den man auch als Hydrolyse bezeichnet<sup>1)</sup>, entstehen zunächst als Zwischenprodukte die *Dextrine*. Sie bilden sich auch beim Backen des Brotes und verkleben die Brotkruste. Die gleiche Stärkespaltung zu Malzzucker wird von der Diastase des Malzes durchgeführt. Kochen wir Stärke mit verdünnter Säure, so wird die Stärke über das Zwischenprodukt Dextrin hinweg hydrolytisch zu Traubenzucker, einem Monosaccharid, aufgespalten. Spalten wir die Monosaccharide weiter auf, so erhalten wir Verbindungen, die nicht mehr alle Eigenschaften der Kohlenhydrate besitzen, und kommen schließlich wieder zur Ausgangsverbindung unserer Betrachtung, zum Formaldehyd.

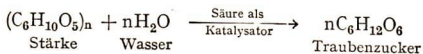
Monosaccharide weiter aufgespalten, so entsteht schließlich wieder das Ausgangsprodukt aller Kohlenhydrate, der Formaldehyd.

## 108. Kapitel: Traubenzucker und Rohrzucker

### A. Lehrgang

[797] Der Traubenzucker  $C_6H_{12}O_6$ . Der Traubenzucker erhielt seinen Namen von seinem Vorkommen im Saft der Weintrauben. Auch in den anderen süß schmeckenden Früchten ist er in mehr oder weniger großer Menge zu finden. Der Traubenzucker ist auch ein Bestandteil des Bienenhonigs, aus dem er sich oft körnig ausscheidet.

Wir können den Traubenzucker im großen durch Kochen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gewinnen, wie wir bei der Besprechung der Stärke noch genauer sehen werden.



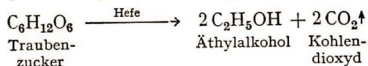
Der reine Traubenzucker ist weiß und kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser aus:  $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ . Der Traubenzucker ist in geringer Menge im Blute des Menschen enthalten (etwa 0,05%). Treten Stoffwechselstörungen auf (Zuckerkrankheit, Diabetes), so enthält der Harn größere Mengen von Traubenzucker (bis 10 %) gelöst.

### B. Kurzfassung

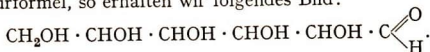
Der Traubenzucker hat die Formel  $C_6H_{12}O_6$ . Er kommt in fast allen süßen Früchten, besonders im Saft der Trauben, ferner auch im Bienenhonig vor. Traubenzucker wird durch Kochen von Stärke mit verdünnten Säuren gewonnen, wobei sich das Stärkemolekül in Traubenzuckermoleküle aufspaltet. Traubenzucker ist weiß und kristallin. Traubenzucker findet sich in geringer Menge im Blute. Bei Zuckerkranken tritt er auch im Harn auf. Traubenzucker wird durch Hefe zu Äthylalkohol und Kohlensäure vergoren.

<sup>1)</sup> Nicht zu verwechseln mit der Hydrolyse der Salze in wässriger Lösung [495]!

Unter der Einwirkung von Hefe gärt der Traubenzucker und verwandelt sich über verschiedene Zwischenstufen in Äthylalkohol und Kohlendioxyd:



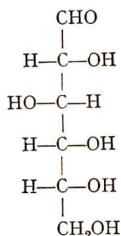
[798] **Die chemische Struktur des Traubenzuckers.** Untersuchen wir den Traubenzucker auf seine Strukturformel, so erhalten wir folgendes Bild:



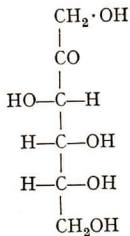
Das Traubenzuckermolekül stellt eine sechsgliedrige Kohlenstoffkette dar; fünf Kohlenstoffatome besitzen je eine Hydroxylgruppe; das endständige Kohlenstoffatom bildet die Aldehydgruppe. Traubenzucker ist also Alkohol und Aldehyd zugleich.

Das Traubenzuckermolekül besitzt also eine sechsgliedrige Kohlenstoffkette. An fünf Kohlenstoffatomen hängt je eine Hydroxylgruppe —OH, während das letzte Kohlenstoffatom die Aldehydgruppe  $\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$

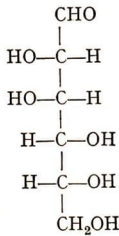
bildet. Der Traubenzucker ist also Alkohol und Aldehyd zugleich. Die OH-Gruppen lassen sich durch Esterbildung [717] nachweisen. Die oxydierbare Aldehydgruppe reduziert Fehlingsche Lösung [729] und ammoniakalische Silberlösung [729]. Sie verstehen jetzt, warum man mit Fehlingscher Lösung die Zuckerkrankheit nachweisen kann [797]. Der im Harn enthaltene Traubenzucker wirkt dann reduzierend auf die Fehlingsche Lösung ein. Weil die Wasserstoffatome und die Hydroxylgruppen räumlich sehr verschiedenartig um die Kohlenstoffatome gruppiert sein können, gibt es nicht weniger als 16 stereoisomere Verbindungen der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , von denen die wichtigsten folgende Strukturbilder aufweisen:



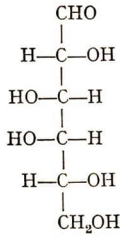
d-Glukose =  
Traubenzucker



d-Fruktose =  
Fruchtzucker



d-Mannose



d-Galaktose

[799] **Der Fruchtzucker  $C_6H_{12}O_6$ .** Der Fruchtzucker weist die gleiche Formel  $C_6H_{12}O_6$  auf, obwohl seine sechsgliedrige Kohlenstoffkette nicht mit einer Aldehydgruppe endet. Ihm kommt die Formel  $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_2OH$  zu. Das Besondere am Molekül des Fruchtzuckers ist die



Ketongruppe oder Karbonylgruppe —C—, die nun inmitten der Kohlenstoffkette steht.

Der Fruchtzucker findet sich neben dem Traubenzucker in den meisten süßen Früchten und ist ebenfalls ein Bestandteil des Honigs. Dieser ist ein Gemisch aus Traubenzucker und Fruchtzucker und enthält außerdem noch kleinere Mengen von Wachs, Eiweiß, Farb- und Riechstoffen, Säuren und Salzen. Die Eigenschaften des Fruchtzuckers ähneln denen des Traubenzuckers.

Der Fruchtzucker hat die gleiche Summenformel wie der Traubenzucker und ähnelt diesem in seinem Verhalten weitgehend. Der Fruchtzucker besitzt aber keine Aldehydgruppe, sondern hat die Ketongruppe



—C— inmitten der Kohlenstoffkette. Der Fruchtzucker findet sich neben Traubenzucker in vielen Früchten und außerdem im Bienenhonig, der ein Gemisch beider Zuckerarten ist.

[800] **Der Rohrzucker  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .** Der im Haushalt allgemein verwendete Zucker ist der Rohrzucker, der früher ausschließlich aus dem Zuckerrohr gewonnen wurde. In Deutschland wird er in großer Menge aus den Zuckerrüben hergestellt.

Rohrzucker hat die Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Er schmeckt viel süßer als Traubenzucker. Der Rohrzucker ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels aus. Bei starkem Erhitzen und nachfolgendem, schnellem Abkühlen bildet der Rohrzucker eine glasig-amorphe Masse, den Bonbonzucker. Bei noch stärkerem Erhitzen wird der Zucker zersetzt; es bleibt zuletzt nur Zuckerkohle als fester Rückstand übrig.

● Versuch 289: Geschmacksprobe. *Kosten Sie zuerst Traubenzucker und dann Rohrzucker! Welchen Geschmacksunterschied stellen Sie fest?*

● Versuch 290: Kristallisation des Zuckers. *Lösen Sie viel Zucker in Wasser auf! Lassen Sie die konzentrierte Zuckerlösung an einem staubfreien Platz stehen! Der Zucker bildet dann schöne, große Kristalle aus.*

● Versuch 291: Herstellung von Bonbonzucker. *Erhitzen Sie angefeuchteten Zucker mit wenig Wasser in einem Porzellanschälchen, bis die Masse oben gelb wird! Gießen Sie die Masse dann in eine größere Porzellanschale aus!*

● Versuch 292: Herstellung von Karamelzucker und Zuckerfarbe. *Erhitzen Sie Zucker vorsichtig in einem Reagenzglas! Es entweichen stark riechende Gase. Die Zuckermasse färbt sich dunkelbraun.*

● Versuch 293: Herstellung von Zuckerkohle. *Erhitzen Sie die Probe des Versuchs 292 weiter mit kräftiger Flamme! Es bleibt schwarze Zuckerkohle zurück.*

Versuch 289 zeigt Ihnen, daß Rohrzucker viel süßer als Traubenzucker schmeckt. Wie Sie aus der Erfahrung wissen, löst sich Rohrzucker sehr leicht und ausgiebig



in Wasser. Wenn das Wasser verdunstet, kristallisiert der Zucker aus (Versuch 290). Erhitzt man hingegen Zucker längere Zeit, so entsteht ein Zuckersirup, der beim Abkühlen nicht kristallisiert.

Bei 160° C schmilzt Zucker zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim schnellen Erkalten zu einer durchscheinenden, glasigen Masse erstarrt (Bonbonzucker). Nach dieser Methode können Sie sich also selbst Zuckerwaren herstellen (Versuch 291), die aber nach einiger Zeit undurchsichtig und kristallinisch werden. Bei stärkerem Erhitzen wird der Zucker zersetzt; er wird braun (Karamelzucker; Versuch 292), stößt übelriechende Gase aus und verliert seinen süßen Geschmack. Schließlich wird er schwarzbraun und löst sich in Wasser mit tiefbrauner Farbe auf (Zuckerfarbe zum Färben von Soßen und Kaffeeersatzmitteln). Zuletzt geht der Zucker in Zuckerkohle über (Versuch 293).

**[801] Rohrzucker und die Fehlingsche Probe.** Wie verhält sich der Rohrzucker zur Fehlingschen Lösung?

● Versuch 294: *Versetzen Sie Rohrzuckerlösung mit Fehlingscher Lösung! Prüfen Sie, ob eine Reduktion eintritt!*

● Versuch 295: *Kochen Sie eine Rohrzuckerlösung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure! Geben Sie dann Natronlauge bis zum Eintritt alkalischer Reaktion zu! Prüfen Sie, ob zugesetzte Fehlingsche Lösung reduziert wird!*

Die Fehlingsche Probe fällt bei der Prüfung des Rohrzuckers negativ aus (Versuch 294). Rohrzucker hat also kein Reduktionsvermögen. Dies legt den Schluß nahe, daß Doppelbindungen in seinem Molekül nicht vorkommen. Tatsächlich ist im Rohrzuckermolekül weder

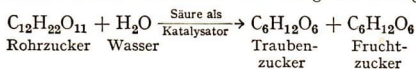
die  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ -Gruppe, noch die  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ -Gruppe vorhanden.

Die Doppelbindungen sind durch Zusammenfügen zweier Moleküle eines einfachen Zuckers in Einfachbindungen übergegangen. Beim Eindampfen der mit verdünnten Säuren behandelten Rohrzuckerlösung erhalten wir einen Stoff, der auch süß schmeckt, aber nicht mehr dem Rohrzucker gleicht, wie die Fehlingsche Probe beweist, die nun positiv ausfällt (Versuch 295).

Fehlingsche Lösung wird durch Rohrzucker nicht reduziert; das Rohrzuckermolekül besitzt also keine Gruppen mit Doppelbindung mehr. Die Doppelbindungen sind durch das Zusammenfügen zweier Zuckermoleküle in Einfachbindungen übergegangen.



[802] **Die Inversion des Rohrzuckers.** Unter der katalytischen Wirkung der Säuren ist das Rohrzuckermolekül durch Wasseraufnahme in zwei einfache Zuckermoleküle aufgespalten worden, und zwar in ein Molekül Traubenzucker und ein Molekül Fruchtzucker. Diese beiden Zuckerarten reduzieren die Fehlingsche Lösung.



Rohrzuckerlösung dreht polarisiertes Licht stark nach rechts. Das durch Hydrolyse aus dem Rohrzucker entstehende Gemisch von Glukose und Fruktose ist linksdrehend, da die Fruktose bei gewöhnlicher Temperatur stärker nach links dreht als die gleiche Menge Glukose nach rechts. Wegen dieser Umkehr des Drehungsvermögens wird die Hydrolyse des Rohrzuckers als Inversion<sup>1)</sup> bezeichnet. Das Reaktionsprodukt trägt den Namen „Invertzucker“. Bei der *Honigbildung* in der Natur läuft der gleiche Prozeß ab. Die Bienen nehmen aus den Blüten den Nektar auf, welcher rohrzuckerhaltig ist. Im Honigmagen der Bienen wird der Rohrzucker des Nektars unter Mitwirkung von Fermenten in Fruchtzucker und Traubenzucker gespalten (invertiert), deren Gemisch von den Bienen als Honig in den Waben gespeichert wird. Der Honig ist natürlich vorkommender Invertzucker.

Bei der Herstellung von *Kunsthonig* geht man den gleichen Weg, indem man Rohrzucker durch Säuren in seine beiden Bestandteile aufspaltet. Der Kunsthonig besitzt den gleichen Nährwert wie der Bienenhonig.

### [803] **Die Gewinnung von Rübenzucker** (Abb. 213).

Während man in Europa früher den Bienenhonig zum Süßen der Speisen verwendete, gewann man in SO-Asien den „Rohrzucker“ aus dem Zuckersafte des Zuckerrohres. Erst im 18. Jahrhundert entdeckte man in Europa den Zuckergehalt der Runkelrübe und begann durch systematische Pflanzenzucht deren Zuckergehalt zu steigern. So entstand aus der Runkelrübe die Zuckerrübe mit einem Zuckergehalt bis zu 17%. Heute wird neben dem Zuckerrohr die Zuckerrübe in großem Maßstabe zur Herstellung von Rübenzucker verwendet, der chemisch mit dem Rohrzucker übereinstimmt.

Die Zuckerrüben werden gewaschen und durch einen

Unter der katalytischen Wirkung der Säuren wird das Molekül des Rohrzuckers unter Wasseraufnahme in ein Molekül Traubenzucker und ein Molekül Fruchtzucker zerlegt.

In der gleichen Weise wird der Rohrzucker des Nektars im Honigmagen der Bienen durch Fermente in Frucht- und Traubenzucker gespalten, die zusammen den Honig bilden.

Kunsthonig wird durch Spaltung des Rohrzuckers mit Säuren gewonnen und besteht ebenfalls aus Traubenzucker und Fruchtzucker.

Die Zuckerrüben werden gewaschen, geschnitzelt und die Rübenschnitzel durch warmes Wasser ausgelaugt.

Der Zuckersaft wird von Beimengungen (Farbstoffen, Eiweißverbindungen, Salzen und organischen Säuren) durch Versetzen mit Kalkmilch gereinigt.

Der klare Zuckersaft wird in Vakuumapparaten eingedickt, bis durch

<sup>1)</sup> invertere (lat.) = umkehren

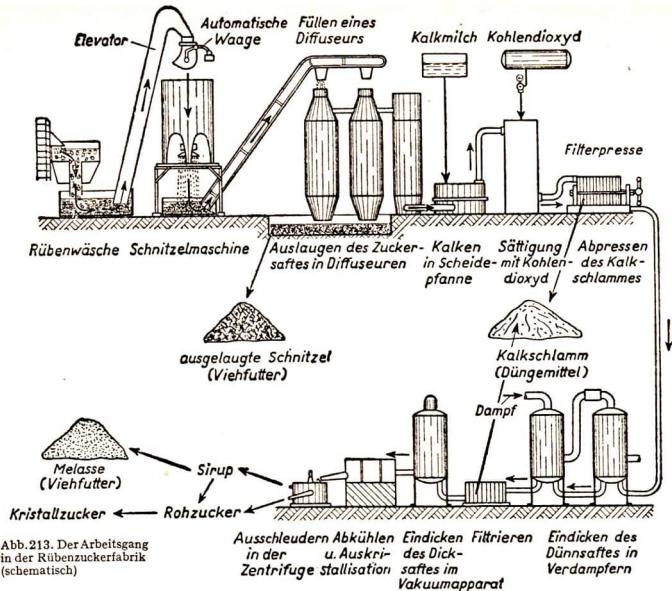


Abb. 213. Der Arbeitsgang in der Rübenzuckerfabrik (schematisch)

Elevator über eine automatische Waage in die Schnitzelmaschine gebracht, in der sie zu Rübenschnitzeln zerkleinert werden. In eisernen Zylindern (den Diffuseuren) werden die Schnitzel mit warmem Wasser ausgelaugt, welches ständig langsam hindurchfließt. Eine Reihe von Diffuseuren ist hintereinandergeschaltet. Zu den fast völlig ausgelaugten Schnitzeln im letzten Diffuseur strömt das frische Wasser zu, das die letzten Zuckerreste herauslöst. Diese schwache Zuckerlösung durchläuft nacheinander die übrigen Diffuseure und kommt mit immer zuckerhaltigeren Schnitzeln und zuletzt mit frischen Rübenschnitzeln in Berührung (Gegenstromprinzip). Die Zuckerlösung erreicht eine Konzentration bis zu 17%. Die ausgelaugten Schnitzel werden abgepreßt und frisch oder getrocknet als Viehfutter verwendet.

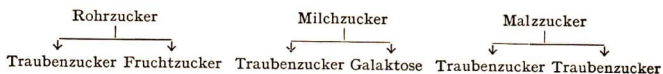
Der Zuckersaft enthält außer dem Zucker noch Salze, freie organische Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure u. a.), Eiweißstoffe und Farbstoffe. Um

Übersättigung der Lösung der Zucker beim Abkühlen auskristallisiert. Durch Schleudern werden die Zuckerkrystalle vom Sirup geschieden und der entstandene Rohzucker durch Umkristallisation (Raffination) gereinigt.

ihn von diesen Beimengungen zu befreien, versetzt man den Zuckersaft mit Kalkmilch<sup>1)</sup>. Hierdurch werden die Farbstoffe niedergeschlagen, das Eiweiß gerinnt und die freien Fettsäuren werden in unlösliche Kalksalze verwandelt. Ein Teil der Kalkmilch bildet aber gleichzeitig mit Zucker eine wasserlösliche Verbindung, das Kalziumsaccharat. Dies ist eine Alkoholatbildung [715], die uns die Anwesenheit von Hydroxylgruppen im Zuckermolekül verrät [798]. Damit der gebundene Zucker nicht verlorenggeht, wird durch Sättigen der Lösung mit Kohlensäure das Kalzium vom Zucker getrennt und als unlösliches Kalziumkarbonat gefällt. Der reine Zuckersaft wird in Filterpressen vom Kalkschlamm abgepreßt, der als Düngemittel Verwendung findet.

Nunmehr dickt man den klaren „Dünnsaft“ in Vakuumapparaten ein. Der verminderte Druck gestattet es, die Siedetemperatur niedrig zu halten, so daß der Zucker nicht zersetzt wird. Nach erneutem Filtrieren wird der Dicksaft in Vakuumapparaten weiter eingekocht, bis durch Übersättigung der Lösung der Zucker beim Abkühlen auskristallisiert. Der Kristallbrei wird durch Schleudern in Zentrifugen in Rohzucker und Sirup geschieden. Durch wiederholtes Verkochen, Auskristallisieren und Abschleudern scheidet sich aus dem Sirup noch mehrmals Zucker ab, bis ein dunkler Saft, die Melasse<sup>2)</sup>, übrigbleibt, die als Viehfutter Verwendung findet. Der Rohzucker wird durch Raffination gereinigt. Man wäscht den äußerlich an den Zuckerkristallen haften den gelben Sirup mit einer gesättigten, reinen Zuckerlösung ab, löst die Kristalle in heißem Wasser auf, filtriert mit Knochenkohle (Entfärbungsfilter; [315]), läßt den Zucker wieder auskristallisieren und schleudert nochmals die entstandenen Kristalle in der Zentrifuge ab. Das Endprodukt wird zu Hutzucker, Würfelzucker oder Kristallzucker verarbeitet.

Andere Disaccharide sind *Milchzucker* und *Malzzucker*. Auch sie haben, wie der Rohrzucker, die Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , alle drei sind also isomer. Sie unterscheiden sich aber durch ihre Süße, ihr optisches Verhalten und spalten verschieden auf:



<sup>1)</sup> Kalkmilch ist eine Aufschwemmung von  $Ca(OH)_2$  in Wasser

<sup>2)</sup> melas (griech.) = schwarz

## 109. Kapitel: Die Polysaccharide: Stärke und Zellulose

### A. Lehrgang

[804] **Die Stärke.** Durch Assimilation ([56]; Abb. 24) wird die Stärke im Pflanzenkörper gebildet und findet sich in den verschiedensten Geweben und Organen der Pflanzen. Besonders reich an Stärke sind die Speicherorgane, wie z. B. die Knollen (Abb. 214) und Wurzelstöcke und das Nährgewebe der Samen (Abb. 215). Die Abbildungen 214 und 215 vermitteln uns einen Einblick in diese Speicherorgane der Pflanzen bei mikro-

### B. Kurzfassung

Die Stärke wird von den Pflanzen im Assimilationsprozeß gebildet. In den Zellen vieler Speicherorgane der Pflanzen ist die Stärke in Form geschichteter Körnchen zu finden, deren Form und Größe für die einzelnen

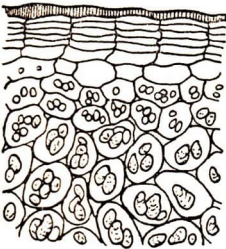


Abb. 214. Querschnitt durch eine Kartoffelknolle (äußerer Teil). Die einzelnen Zellen sind von Stärkekörnern erfüllt.

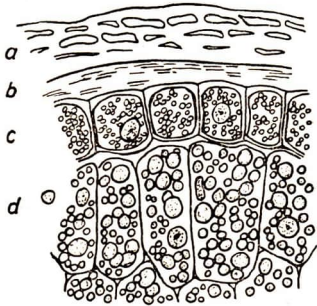


Abb. 215. Querschnitt durch ein Weizenkorn (äußerer Teil). Außen wird das Weizenkorn von einer Fruchthülle (a) und einer Samenhaut (b) umschlossen. Dann folgt als äußerste Zellschicht die Aleuronschicht (c), deren Zellen mit Aleuronkörnern erfüllt sind. Die anschließenden Zellschichten (d) bilden den Mehlkern und sind dicht mit Stärkekörnern angefüllt.

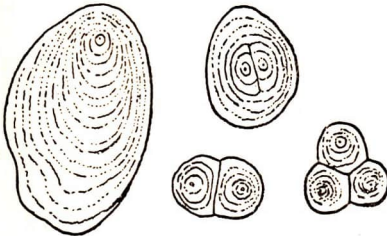


Abb. 216. Stärkekörner aus der Kartoffelknolle bei stärkerer Vergrößerung. Teils sind die Stärkekörnern einheitlich aufgebaut, teils aus mehreren Teilkörnern zusammengewachsen. Ihre Länge beträgt im Durchschnitt 0,09 mm.



skopischer Vergrößerung. In den Zellen sehen wir die zierlichen Stärkekörnchen liegen. Bei noch stärkerer Vergrößerung (Abb. 216) erscheinen uns die Stärkekörnchen als geschichtete Körper, die sich durch Ansatz immer neuer Schichten um einen Bildungskern herum vergrößert haben. Die Stärkekörnchen der einzelnen Pflanzenarten haben verschiedene Formen und voneinander abweichende Größen. Die Stärke macht bei der Kartoffelknolle bis 20% und beim Weizenkorn bis 70% des Gesamtgewichtes aus.

● Versuch 296: Gewinnung von Kartoffelstärke. *Reiben Sie eine rohe Kartoffel! Verdünnen Sie den Kartoffelbrei mit Wasser und gießen Sie ihn in ein Haarsieb! Das Wasser mit der Stärke läuft durch und die Zellbestandteile werden zurückgehalten. Aus dem Wasser setzt sich allmählich die Stärke als weiße Masse zu Boden. Nach Abgießen des Wassers wird sie an der Luft getrocknet.*

In ähnlicher Weise wird die Stärke auch in der Praxis aus Kartoffeln, Weizen, Reis und Mais gewonnen. Durch mehrmaliges Wiederaufschlännen und Absetzen wird hierbei die Stärke von Fremdbestandteilen gereinigt.

[805] Die Eigenschaften der Stärke. Im Gegensatz zu den Zuckern kristallisiert die Stärke nicht in großen Kristallen aus, sondern bildet ein geruch- und geschmackloses weißes Pulver.

● Versuch 297: Verhalten der Stärke in kaltem Wasser. *Versuchen Sie, die Stärke in kaltem Wasser zu lösen!*

● Versuch 298: Verhalten der Stärke in heißem Wasser. *Schwimmen Sie etwas Stärke in kaltem Wasser auf! Gießen Sie diese Aufschwemmung unter Rühren in kochendes Wasser!*

In kaltem Wasser ist die Stärke unlöslich. Auch in heißem Wasser wird sie nicht gelöst, quillt aber unter Bildung einer kleisterartigen Masse stark auf (Bildung von Stärkekleister). Der entstehende Stärkekleister besitzt eine starke Klebfähigkeit und erstarrt in der Kälte zu einer steifen Gallerte. Daher dient die Stärke bei Buchbinder- und Tapeziererarbeiten als Kleister. Sie wird zu Pudding verarbeitet und dient zum Dicken von Soßen. Man verwendet sie zum Steifen der Wäsche, der Leinen- und Baumwollstoffe (Appretur).

Pflanzen charakteristisch ist. In der Kartoffelknolle ist bis 20%, im Weizenkorn bis 70% des Gesamtgewichtes Stärke enthalten.

Stärke wird durch mechanische Zerstörung der Zellwände und nachfolgendes Herausspülen der Stärkekörnchen durch Wasser gewonnen.

Stärke ist ein geschmack- und geruchloses weißes Pulver, das in kaltem und heißem Wasser unlöslich ist, in heißem aber zu einem klebfähigen Stärkekleister aufquillt.

Erkennungsmittel für Stärke: Jodlösung färbt Stärke intensiv blau.

● Versuch 299: Erkennungsmittel für Stärke. *Versetzen Sie Stärke mit Jodlösung! Sofort zeigt sich eine intensive Blaufärbung (Erkennungsmittel für Stärke).*

[806] **Die Stärkespaltung.** Bei Besprechung der Zuckerverbindungen fiel uns das verschiedene Verhalten der einzelnen Zucker gegenüber Fehlingscher Lösung auf. Monosaccharide reduzieren Fehlingsche Lösung, Disaccharide nicht. Besitzt die Stärke Reduktionsvermögen oder nicht?

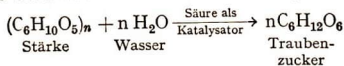
● Versuch 300: Reduziert die Stärke Fehlingsche Lösung? *Prüfen Sie das Verhalten der Stärke gegenüber Fehlingscher Lösung!*

● Versuch 301: Stärkespaltung durch Säuren. *Erhitzen Sie Stärke längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und führen Sie dann die Fehlingsche Probe durch!*

● Versuch 302: Stärkespaltung durch Ptyalin des Speichels. *Versetzen Sie eine kleine Stärkemenge mit Speichel! Lassen Sie die Probe längere Zeit stehen und prüfen Sie dann mit Fehlingscher Lösung!*

● Versuch 303: Stärkespaltung durch Diastase. *Lassen Sie Getreidekörner zwischen feucht gehaltenem Filtrierpapier keimen! Zerdrücken Sie die gekeimten Körner sorgfältig und stellen Sie einen wässerigen Auszug her! Gießen Sie den wässerigen Auszug zu einer kleinen Menge Stärkekleister! Prüfen Sie die Probe mit Fehlingscher Lösung, nachdem sie längere Zeit gestanden hat!*

Die Stärke reduziert Fehlingsche Lösung nicht (Versuch 300). Also sind in ihr keine Gruppen mit Doppelbindung enthalten [801]. Beim Erhitzen mit verdünnter Säure (Versuch 301) findet unter Wasseraufnahme eine Spaltung des Stärkemoleküls statt, wobei die Stärke schließlich zu Traubenzucker abgebaut wird:



Daher gibt die Probe des Versuchs 301 nach dem Kochen mit Säure die Fehlingsche Reaktion.

Die Stärke wird auch durch Fermente des pflanzlichen und tierischen Körpers zerlegt. Derartige Fermente sind das *Ptyalin* des Mundspeichels und die *Diastase* der keimenden Getreidekörner [706]. Beide gehören zur Gruppe der stärkespaltenden Fermente, sind also *Amy-*

Die Stärke reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Durch Kochen mit verdünnten Säuren werden die Stärkemoleküle in Traubenzucker aufgespalten, der die Fehlingsche Reaktion gibt.

Im Tier- und Pflanzenkörper führen stärkespaltende Fermente (Amylasen) die Aufspaltung von Stärke in Malzzucker durch, der ein Disaccharid mit der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  ist. Zu ihnen gehören das Ptyalin des Mundspeichels und die Diastase keimender Getreidekörner.

lasen. Die Amylasen spalten allerdings die Stärke nicht in Traubenzuckermoleküle auf, sondern führen nur zur Bildung von Malzzucker von der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Der Malzzucker ist wie der Rohrzucker ein Disaccharid. Daher geben die Proben der Versuche 302 und 303 keinen positiven Ausfall der Fehlingschen Reaktion. In der Praxis spielt die Stärkespaltung durch Säuren eine erhebliche Rolle. Sie dient zur technischen Gewinnung von Traubenzucker.

[807] **Die Dextrinbildung.** Wenn wir die Stärke mit verdünnten Säuren erhitzen, vollzieht sich der Abbau des Stärkemoleküls in mehreren Etappen. Die Säuren wirken katalytisch und führen zunächst einen Zerfall des Stärkemoleküls in *Dextrine* herbei. Dextrine sind die ersten Zwischenprodukte der Stärkespaltung. Es sind gummiartige, wasserlösliche Polysaccharide, deren Molekulargewicht kleiner als das der Stärke ist. Die zähen Dextrinlösungen dienen als Klebstoff. Bei längerer Einwirkung der Säuren zerfallen die Dextrine weiter in Traubenzucker.

Dextrine entstehen auch beim Bügeln gestärkter Wäsche. Durch die Hitze des Bügeleisens zerfallen die Stärkemoleküle in Dextrin, das sich in der Hitze verflüssigt, die Poren der Wäsche verklebt und ihr nach dem Erkalten Steifheit und einen firnisartigen Glanz verleiht. Auch die Stärke des Mehls spaltet sich in der Hitze des Backofens an der Oberfläche des Brotes in Dextrin. Wenn nach dem Backen das Brot mit Wasser gebürstet wird, löst sich das Dextrin, verteilt sich in den Poren und verklebt die Brotoberfläche mit einer braunglänzenden Leimkruste. Auf der Brotunterseite, wo der Bäcker nicht mit Wasser bürstet, bleibt die Rinde hingegen glanzlos und porig.

[808] **Der Aufbau der Stärke durch die Pflanzen.** Durch die Spaltöffnungen der Blätter nehmen die Pflanzen das Kohlendioxyd der Luft auf, welches vom Tier ausgeatmet wird (Abb. 24 im Lehrbrief 2 [56]). Das Kohlendioxyd gelangt in die Oberflächenzellen, in denen sich die Blattgrünkörnchen = Chlorophyllkörnchen finden. In den Blattgrünkörnchen vollzieht sich unter Mitwirkung der Energie des Sonnenlichtes die Spaltung der Kohlendioxydmoleküle in Kohlenstoff und Sauerstoff. Wenngleich ein Chlorophyllkörnchen mikroskopisch klein ist, vermag die ungeheure Zahl

Bei der Einwirkung von Säuren auf Stärke vollzieht sich die Stärkespaltung in mehreren Etappen. Zunächst wird das Stärkemolekül in Dextrine aufgespalten. Dies sind Polysaccharide mit kleinerem Molekulargewicht. Sie bilden gummiartige, klebrige Massen, sind leicht in Wasser löslich und werden als Klebemittel verwendet. Bei längerer Behandlung mit Säuren zerfallen sie weiter in Traubenzucker.

Tierischer und pflanzlicher Gasstoffwechsel ergänzen einander. Während das Tier Sauerstoff verbraucht und Kohlendioxyd abgibt, spaltet die Pflanze das Kohlendioxyd in den Chlorophyllkörnchen unter Mitwirkung der Sonnenenergie in Kohlenstoff und Sauerstoff. Den Sauerstoff gibt sie durch die

dieser Blattgrünkörnchen riesige Leistungen zu vollbringen. 1 m<sup>3</sup> Blattfläche enthält etwa 50 Milliarden Chlorophyllkörner, die gerade so viel Kohlendioxyd spalten, wie ein Mensch im gleichen Zeitraum ausatmet. Bei dieser Spaltung entsteht Sauerstoff, der von der Pflanze ausgeschieden wird und dem Menschen und den Tieren wieder die Atmung ermöglicht. Ein Quadratmeter arbeitende Blattfläche und ein Mensch ergänzen sich in den entgegengesetzt gerichteten Prozessen der Atmung und der Assimilation.

Während die Pflanze den Sauerstoff aus dem Kohlendioxyd abspaltet, hält sie den Kohlenstoff zurück und bildet aus ihm und dem Bodenwasser, das sie mit ihren Wurzeln dem Boden entzieht, als erste Stufe des Stärkeaufbaues den Formaldehyd CH<sub>2</sub>O. Aus diesem baut die Pflanze die Zucker auf und durch Polymerisation von Zuckermolekülen als höchste Stufen der Kohlenhydrate die Stärke und die Zellulosen.

**[809] Vom Formaldehyd zur Zellulose.** Im tierischen Stoffwechsel spielt die Stärke die Rolle eines wichtigen Nahrungsmittels, im pflanzlichen Stoffwechsel hingegen die Rolle eines wichtigen Reservestoffes. Welche Aufgabe fällt nun der Zellulose zu? Während viele Tiere ihr inneres oder äußeres Gerüst (Skelett) aus Kalkverbindungen aufbauen (Schneckenhaus – Wirbeltierknochen), bildet die Pflanze ihr Stützgewebe aus Zellulose. Holz, Kork und Baumwolle stellen pflanzliche Zellulosen dar. Den Aufbau der Zellulosen können Sie leicht bei der Fruchtreife verfolgen (Abb. 217). Zunächst bilden sich grüne Früchte, z. B. Äpfel, am Baume. Diese grünen Äpfel assimilieren in ihren äußeren Zellenschichten wie jedes andere grüne Pflanzenorgan. Kosten Sie einen solchen unreifen Apfel, so schmeckt er sehr sauer. Es überwiegen in ihm die gebildeten Säuren, und die Kohlenhydrate sind in den unreifen Früchten noch in der Minderzahl.

Bei der Obstreife haben sich die mittleren Kohlenhydrate, die Zucker, gebildet. Die Früchte schmecken nun süß; sie sind reif. Läßt man sie noch länger am Baume hängen, so werden sie „überreif“. Ihr „Geschmack“ läßt nach; sie schmecken nicht mehr aromatisch und süß, sondern sind „mehlig“ geworden. Aus den süßen Zuckern sind die höheren Kohlenhydrate, die Stärken, hervorgegangen. Doch auch dann ist die Entwicklung noch nicht abgeschlossen. Allmählich

Spaltöffnungen wieder an die Luft ab. Aus dem Kohlenstoff bildet sie unter Hinzufügung des Bodenwassers als erstes Zwischenprodukt des Stärkeaufbaues den Formaldehyd H·CHO. Aus Formaldehyd baut die Pflanze die Zucker auf und aus ihnen durch Polymerisation die Stärke und die Zellulosen.

Für das Tier ist die Stärke ein Nahrungsmittel, für die Pflanze ein Reservestoff. Außerdem baut die Pflanze aus Stärke die Zellulosen auf, welche das Gerüstwerk der Pflanze bilden. Die Fruchtreife zeigt uns den Weg des Zelluloseaufbaues. Zunächst sind die Früchte sauer (Säurestadium), werden bei der Reife süß (Zuckerstadium) und gehen über eine mehlig Zwischenstufe (Stärkestadium) in den holzigen Zustand über (Zellulosestadium). Den gleichen Reifeprozess machen fast alle anderen Pflanzengewebe ebenfalls durch.

Für die menschliche Ernährung ist das Zuckerstadium durch seinen Wohlgeschmack ausgezeichnet, das Stärkestadium durch seine Nahrunghaftigkeit, das Zellulosestadium hingegen durch seine Unverdaulichkeit.



überwindet die Frucht den mehligem Zustand; sie wird hart und schrumpft zusammen. Die Frucht wird „holz-ig“; aus der Stärke haben sich die Zellulosen aufgebaut; Holz, Kork und Gummistoffe sind an die Stelle der Stärke getreten.

Die Zellulosen gehören zu den Stoffen, die chemischen Angriffen am besten widerstehen. Die holzigen Früchte kann man nicht einmal mehr durch Kochen genießbar machen; sie sind für den Menschen ungenießbar geworden. Der gleiche „Reifevorgang“ vollzieht sich in fast allen Pflanzenteilen. Junge Erbsen sind zart, süß, zuckerhaltig und leicht verdaulich (Zuckererbsen). Dann gehen sie allmählich in ein mehliges

Zwischenstadium über; es bilden sich die halb ausgereiften, mehligem, nahrhaften Erbsen. In der Vollreife sind die Erbsen hart und schwer verdaulich geworden; nun können sie im menschlichen Verdauungskanal nur noch wenig ausgenutzt werden. Die Kohlrabi des Gartens sind als Junggemüse saftig und wohl schmeckend; dann machen sie einen mehligem Zustand durch und werden schließlich so holzig, daß niemand sie mehr essen mag.

[810] Die Stärke als Speicherform der Kohlenhydrate im pflanzlichen und tierischen Stoffwechsel. Für die Zeiten der Not und vor allem für die Zeiten ausgeprägten Wachstums wird Stärke im Pflanzenkörper und in geringerem Grade auch im Tierkörper gespeichert. Im Herbst sammelt die Pflanze in den Getreidekörnern, in den Kartoffelknollen usw. die Stärke

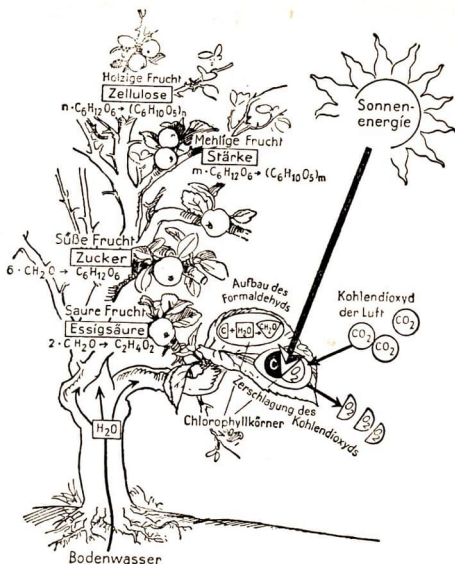


Abb. 217. Aufbau der Polysaccharide durch die Pflanzen

Die Pflanze speichert die Stärke als Reservestoff für Zeiten ausgeprägten Wachstums auf. Bei der Keimung der Samen wird die Stärke des Nährgewebes durch Fermente (Diastase) zu Zuk-



Abb. 218. In Auflösung begriffene (korrodierte) Stärkekörner aus keimender Gerste

als Wintervorrat an, damit bei der Keimung im Frühjahr genügend Nährstoffe für die junge Pflanze zur Verfügung stehen (Abb. 214 und 215). Die Stärkeablagerung erfolgt bei der Pflanze langsam, so daß sich wohlgeschichtete Stärkekörner ausbilden (Abb. 216). Am Beispiel der Gerstenkeimung [706] sahen wir, daß im Frühjahr die Stärke durch das Ferment Diastase in lösliche Zucker übergeführt wird, die dann in den Leitungsbahnen der Pflanze zu den Stellen des Bedarfs befördert werden; dies sind vor allem die Vegetationspunkte der Stengel und Wurzeln. Abbildung 218 zeigt solche in Auflösung befindliche Stärkekörner während der Keimung der Gerste.

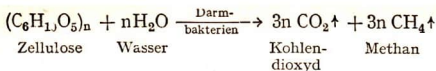
Das Tier speichert die Kohlenhydrate in Form der tierischen Stärke, des *Glykogens* (sprich: Glykógen). So sind die Eizellen von formlosen Glykogenschollen erfüllt, die dem wachsenden Keim als Nährstoff zum Aufbau des Körpers dienen. Das Glykogen wird im tierischen Körper meist nur für kurze Zeit gespeichert; daher ist es auch etwas löslicher als die pflanzliche Stärke. Die leichtere Löslichkeit deutet darauf hin, daß das Glykogenmolekül kleiner ist als das Stärkemolekül. Das Hauptspeicherorgan des Glykogens ist die Leber.

ker abgebaut und in dieser löslichen Form den Vegetationspunkten als den Stellen des hauptsächlichsten Längenwachstums zugeführt.

Im tierischen Stoffwechsel wird das Glykogen meist nur für kurze Zeit aufgespeichert; das Hauptspeicherorgan für Glykogen ist die Leber. Es findet sich außerdem in den Eizellen als Nährstoff für den heranwachsenden Keim.

[811] **Die Stärke als Nahrungsmittel im tierischen Stoffwechsel.** Die Kohlenhydrate stellen die zweite Gruppe tierischer Nahrungsmittel dar, denen wir in unserem Lehrgang begegnen (erste Gruppe: die Fette [764 ff]). Ihre Hauptvertreter sind die Zucker und die Stärke. Wie die Abbildungen 214 und 215 zeigen, sind die Stärkekörner fest von den schützenden Zellulosewänden der Pflanzenzellen umschlossen. Durch das Kauen im Munde wird nur ein kleiner Teil dieser Zellwände zerstört, so daß die Verdauungssäfte die Stärke aus den aufgebrochenen Zellen herauslösen können. Erst die Darmbakterien machen den Weg zu der noch eingeschlossenen Stärke frei, indem sie die Zellulosehüllen sprengen und in Kohlendioxyd und Methan zersetzen, die als Gase den Körper verlassen:

Die Stärke ist von festen Zellulosehüllen, den Zellwänden, umschlossen, die der Verdauungstätigkeit des Darmkanals widerstehen. Diese Zellulosehüllen müssen erst von Darmbakterien zersetzt werden, die in der sogen. Zellulosegärung die Zellulose zu Kohlendioxyd und Methan abbauen. Dann erst ist der Weg zur Verdauung der pflanzlichen Stärke frei. Beim Kauprozeß in der Mundhöhle wird der Bissen gleichzeitig gut ein-



Diese Zersetzung bezeichnet man als Zellulosegärung. Erst nach der Zersetzung der Zellwände kann die Verdauung der Nahrungsstoffe, die in den Zellen eingeschlossen sind, beginnen.

Schon in der Mundhöhle setzt die Verdauung freigelegter Stärke ein, wie folgender Versuch deutlich zeigt.

● Versuch 304: Stärkeverdauung durch Speichel.  
*Kauen Sie eine trockene Brotkruste lange und ausgiebig und beobachten Sie die hierbei auftretenden geschmacklichen Veränderungen!*

Zunächst hat die trockene Brotkruste überhaupt keinen Geschmack; wir erinnern uns, daß die Stärke als kolloider Stoff geschmacklos ist. Bei gründlichem Durchkauen mit Speichel wird die Stärke durch das Ptyalin des Mundspeichels in Dextrin aufgespalten. Die Brotkruste bildet eine klebrige, kleisterartige Masse. Kaut man sie weiter, so werden die Dextrinmoleküle in Zuckermoleküle gespalten; die Masse schmeckt nunmehr süß. Durch gutes Kauen und Einspeicheln der Speisen im Munde wird schon ein großer Teil der freiliegenden Stärke zu Zucker abgebaut und dem Magen als Zuckerwasser zugeführt. Schluckt man die Bissen grob zerkleinert hinunter, so bleibt die Stärke im Magen ungelöst und wird erst im Darm durch Fermente der Bauchspeicheldrüse und der Darmschleimhaut zerlegt.

Nachdem die Stärke über die Zwischenstufen Dextrin und Malzzucker zu Traubenzucker abgebaut ist, wandern die gelösten Traubenzuckermoleküle durch die Darmwand in die Blutbahnen und werden in die Leber transportiert. Dort werden sie zu tierischer Stärke, dem Glykogen, aufgebaut und gespeichert. Bei Nahrungsbedarf des Körpers wird das Glykogen der Leber wieder zu Traubenzucker abgebaut, durch das Blut zu den Muskeln gebracht und dort nochmals in den Zellen zu Glykogen aufgebaut. Bei der Muskelarbeit endlich erfolgt ein letzter Abbau des Glykogens zu Traubenzucker, der zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt wird. Die beim Aufbau des Zuckers in den Chlorophyllkörnern verbrauchte Sonnenenergie wird hierbei als Verbrennungswärme wieder frei und liefert die notwendige Energie zur Durchführung der Lebensprozesse.

gespeichert. Das Ptyalin des Mundspeichels löst die Stärke und baut sie zu Zucker ab. Die im Munde noch unverdaute Stärke wird später durch den Bauchspeichel aufgespalten.

Als Endprodukt der Stärkespaltung begegnen wir dem Traubenzucker, der vom Blut aufgenommen und in die Leber transportiert wird.

In der Leber wird der Zucker vorübergehend als Glykogen gespeichert, bei Bedarf wieder zu Traubenzucker abgebaut und den Geweben zugeführt. Dort wird der Zucker zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt, wobei die beim Zuckeraufbau gebundene Sonnenenergie wieder frei wird.

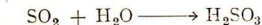
[812] **Die Zellulose.** Die Zellulose bildet das Pflanzengerüst; sie stellt den Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwandungen dar. Sie ist ein Polysaccharid von sehr hohem Molekulargewicht, das mit etwa 300 000 angenommen wird.

Fast reine Zellulose liegt in der Baumwollfaser (Watte) und in der Leinenfaser vor. Das Holz besteht zu mehr als 50% aus Zellulose und enthält außerdem Lignin, Hemizellulosen<sup>1)</sup> (Abarten der Zellulose mit kleineren Molekülen, aber der gleichen Gesamtformel), Harze und andere Stoffe. Wir gewinnen den Zellstoff in großen Mengen aus Buchenholz, Kiefernholz, Fichtenholz, ja selbst aus geringwertigen Pflanzenteilen, wie Kartoffelkraut und Stroh.

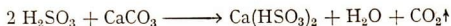
Die Zellulose bildet den Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwandungen. Sie ist ein Polysaccharid von sehr hohem Molekulargewicht; ihr Molekül baut sich aus etwa 2000 Traubenzucker-Molekülresten auf. Fast reine Zellulose liegt in der Baumwollfaser und in der Leinenfaser vor. Das Holz besteht zu mehr als 50% aus Zellulose und enthält außerdem Lignin, Hemizellulosen und Harze.

[813] **In der Zellstofffabrik. I. Vorbereitende Arbeiten.** Die erste Aufgabe der Zellstofffabriken ist es, alle Holzbestandteile außer der Zellulose in wasserlösliche Form überzuführen. Hierzu dient vor allem die Kalziumbisulfitlauge. In hohen Betontürmen, dem Wahrzeichen der Zellstofffabriken, wird diese Kochlauge hergestellt. Die Türme sind mit Kalkstücken beschickt, die von oben her mit Wasser berieselt werden, während unten reines Schwefeldioxyd Zutritt, das durch Abrösten von Pyrit gewonnen wird [180]. Das Schwefeldioxydgas bildet mit dem herabrieselnden Wasser schweflige Säure [146], die sich mit dem Kalk zu Kalziumbisulfit  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  umsetzt.

Zum Lösen der Nebenbestandteile des Holzes wird in den Zellstoffwerken zunächst die Kochlauge hergestellt, die aus Kalziumbisulfit besteht. Man röstet Pyrit und setzt das sich bildende Schwefeldioxyd mit Wasser zu schwefliger Säure und diese mit Kalk zu Kalziumbisulfit um.



Schwefel-  
dioxyd      Wasser



Schweflige  
Säure      Kalk

Kalzium-  
bisulfit      Wasser      Kohlen-  
dioxyd

[814] **In der Zellstofffabrik. II. Zellulosegewinnung.** Das sorgfältig entrindete Holz wird in Hackmaschinen (Abb. 219) durch schnell rotierende Messer in schräg geschnittene Scheiben zerlegt, die durch Quetschung in zahllose, feine Holzspäne von annähernd glei-

Dann zerkleinert man das Holz mechanisch und kocht die erhaltenen Holzstückchen mit Kalziumbisulfitlauge. Die Nebenbestandteile des

<sup>1)</sup> hémi (griech.) = halb



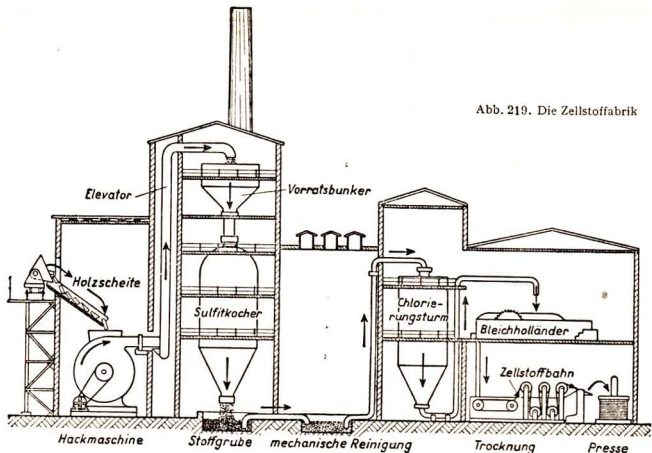


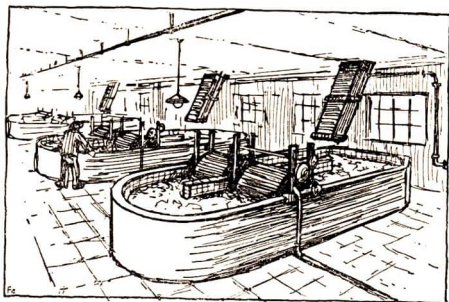
Abb. 219. Die Zellstofffabrik

cher Größe zerfallen. Transportbänder und Elevatoren heben das zerkleinerte Holz in einen hochgelegenen Bunker über den Zellstoffkochern. Die aus hochwertigem Stahl hergestellten Kocher werden mit Holz beschickt, das unter Druck mit Sulfitlauge etwa 20 Stunden lang gekocht wird. Die Kocher werden hierbei innen durch Heizschlangen erhitzt, durch die Wasserdampf strömt. In der Kalziumbisulfitlauge erfährt das Holz tiefgreifende Veränderungen. Alle Harze und das Lignin gehen in Lösung, ebenso die unerwünschten Hemizellulosen.

Nach dem Ablassen der Lauge gelangt der lockere Faserbrei in die Stoffgrube, wird durch einen kräftigen Wasserstrahl zerteilt und weiter in die Sortierung geschwemmt. Dort werden letzte unerwünschte Beimengungen (Sand, Steine, Aststücke) zurückgehalten, ehe der feinfaserige Zell-

Holzes gehen hierbei in Lösung. Reiner Zellstoff bleibt zurück, der nach ausgiebiger Bleiche und Wäsche als endlose Faserbahn die Trockenmaschinen durchläuft und diese in Form reinweißer Zellulose tafeln verläßt.

Abb. 220. Holländer



stoff in die Chlorierung kommt. Hier und in den Bleichholländern (Abb. 220) wird der Zellstoff der bleichenden Einwirkung von Chlorverbindungen ausgesetzt [127], wodurch der braunrote Zellstoff in eine reinweiße Faser-masse verwandelt wird. Die Masse gelangt auf Schüttel-siebe und Filzbänder, die sie auf beheizte Trommeln übertragen. Das endlose Zellstoffband trocknet an und wird zuletzt in weiße Papptafeln aus reiner Zellu-lose zerteilt, die den zellstoffverarbeitenden Industrien zugeführt werden. Die Ablauge aus den Zellstoffkochern enthält 1–1,5% vergärbaren Zucker. Dieser wird durch zugesetzte Hefe vergoren und liefert den Sulfitalkohol [704], der als Motorentreibstoff Verwendung findet.

Die Ablauge enthält ge-ringe Mengen vergärba-ren Zuckers, die zu Äthyl-alkohol vergoren werden (Treibstoff).

**[1815] Die Rohstoffe der Papierherstellung.** Der wich-tigste Rohstoff für die Papierherstellung ist heute der Zellstoff. Für geringwertige Druck- und Packpapiere wird dem Zellstoff ein mehr oder weniger hoher Pro-zentsatz Holzschliff beigemischt. Man gewinnt den Holzschliff, indem man entrindete Stämme gegen einen mit Wasser bespülten und sich drehenden Schleifstein preßt. Hierdurch wird das Holz in einen Faserbrei ver-wandelt. Im Holzschliff ist außer dem Zellstoff auch das Lignin des Holzes enthalten. Lignin erweist sich gegen die Einwirkungen von Chemikalien, von Licht und Luft sehr wenig widerstandsfähig; daher werden die ligninhaltigen, geringwertigen Papiersorten an der Luft bald gelb und brüchig (Zeitungspapier). Holzschliff-haltige Papiere werden daher vorwiegend für Pack-papiere und zum Zeitungsdruck verwendet.

Neuerdings verwendet man als Rohstoff für die Papier-herstellung auch das Altpapier, das nach entsprechen-der Aufbereitung zu Pappen und Packpapier weiter-verarbeitet wird. – Die Lumpen, die früher den allei-nigen Rohstoff zur Papierbereitung stellten, werden heute nur noch zu teuren Spezialpapieren verarbeitet, spielen aber in bezug auf die Gesamtpapiererzeugung eine untergeordnete Rolle.

**[1816] In der Papierfabrik.** Zunächst gelangt der Zell-stoff in ovale Bottiche, die Holländer, die durch eine nicht ganz durchgehende mittlere Scheidewand geteilt sind (Abb. 220 und 221). Auf der einen Seite dreht sich um eine waagrechte Achse eine mit Messern besetzte Walze gegen einen Sattel mit stehenden Messern in der Bodenfläche. Zwischen den Messern wird der Zellstoff

Der wichtigste Rohstoff für die Papierfabrikation ist der Zellstoff. Ihm wird bei der Herstellung ge-ringwertiger Druck- und Packpapiere Holzschliff beigemengt. Das im Holz-schliff enthaltene Lignin ist gegen Chemikalien, Licht und Luft wenig beständig. Ligninhalti-ges Papier vergilbt am Lichte und wird brüchig. Auch Altpapier wird als Rohstoff zur Herstellung von Packpapier und Pap-pen verwendet. Lumpen dienen zur Fabrikation teurer Spezialpapiere.

Der Zellstoff wird in Hol-ländern aufs feinste zer-fasert und mit Füllstof-fen, Beschwerungsstof-fen und Farbstoffen ge-mischt. Die Füllstoffe versetzen die Poren, so daß eine glatte Papier-

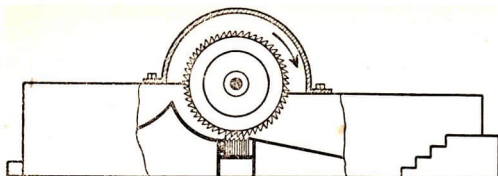


Abb. 221  
Schnitt durch einen  
Holländer

zu einem Faserbrei zerkleinert. In einem zweiten Holländer wird der Brei so fein zerfasert, daß die einzelnen Fasern mit bloßem Auge nicht mehr zu erkennen sind. Dann werden dem Papierbrei Farbstoffe und Beschwemmungsmittel zugesetzt. Die Füllstoffe verleihen dem fertigen Papier eine glatte Oberfläche, indem sie die Poren zufüllen. Durch Zusatz von Harzseifen und Alaun wird das Papier geleimt und das Durchschlagen der Tinte verhindert. Nicht geleimte Papiere sind porös und saugfähig, wie z. B. Löss- und Fließpapier. Durch das Leimen werden die Poren verklebt, so daß eine wenig saugende Oberfläche entsteht.

Der gut verrührte Faserstoff gelangt in große, etwa 100 m lange Papiermaschinen (Abb. 222). Auf einem endlosen, waagrecht liegenden Metallsiebband wird das Wasser durch Saugkästen abgesaugt. Es bildet sich ein feuchtes Faserband aus, das von einem Filzband aufgenommen und durch leichtes Anpressen weiter entwässert wird. Schließlich schlingt sich das Faserband um viele, mit Dampf beheizte Trommeln und wird getrocknet und geglättet. Es durchläuft die Papiermaschine mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 m/s, d. h. 432 km werden am Tage erzeugt. Zieht man ungeleimtes Papier durch Schwefelsäure, preßt es anschließend, wäscht es gründlich aus und trocknet es, so entsteht das dichte *Pergamentpapier*.

fläche entsteht, während durch das Leimen die Poren auch äußerlich verklebt werden und ein Durchschlagen der Tinte durch das Papier verhindert wird.

Die fertige Fasermasse gelangt in der Papiermaschine auf Metallsiebänder, wo sie einen großen Teil ihres Wassergehaltes verliert. Dann wird das Faserband von Filzbändern aufgenommen und zuletzt zwischen dampfbeheizten Walzen getrocknet.

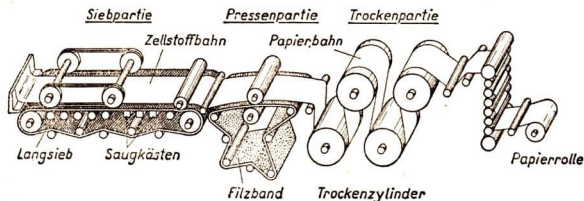


Abb. 222. Papiermaschine

*106. Kapitel: Strukturmodell und Strukturformel – Isomerie und Stereoisomerie*

Van't Hoff stellte die Theorie von der Tetraederstruktur des Kohlenstoffs auf. Nach ihm befinden sich die Kohlenstoffatome im Schwerpunkt von Tetraedern und betätigen ihre vier Valenzen nach den vier Ecken der Tetraeder. Nach der Elektronentheorie entstehen die Moleküle der Kohlenwasserstoffe durch Atombindung, indem Kohlenstoff und Wasserstoff gemeinsame Elektronenpaare ausbilden. Hierbei strebt das Kohlenstoffatom die Bildung eines Elektronenoktetts an (stabiler Charakter der Methankohlenwasserstoffe).

Die verschiedene Anordnungsmöglichkeit der einzelnen Teile innerhalb des Moleküls führt bei gleicher Bruttoformel zu Verbindungen, die völlig verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften haben. Diese Erscheinung nennt man Isomerie und die verschiedenen Verbindungen mit gleicher Bruttoformel Isomere. In der Alkoholreihe ist die Isomerie durch die verschiedene Struktur der Ausgangsverbindungen und durch die verschiedene Stellung der Hydroxylgruppe innerhalb des Moleküls bedingt. Beim Auftreten asymmetrischer Kohlenstoffatome (= C-Atome, die mit 4 verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden sind) zeigt sich Stereoisomerie. Die Raumisomerie äußert sich in einer optischen Aktivität der Verbindungen, wobei die Schwingungsebene eines polarisierten Lichtstrahls nach rechts oder nach links gedreht wird.

*107. Kapitel: Der Aufbau der Kohlenhydrate*

Die Gruppe der Kohlenhydrate umfaßt eine große Zahl organischer Verbindungen, deren Moleküle Kohlenstoffketten wechselnder Länge enthalten, an welche die Elemente H und O stets im Mengenverhältnis 2 : 1 (wie im Wasser) angelagert sind. Ihre allgemeine Formel heißt

$$C_xH_{2y}O_y, \text{ wobei } y = x \text{ oder } y = x - 1 \text{ ist.}$$

Die Ausgangsverbindung der Kohlenhydrate ist der Formaldehyd  $CH_2O$ . Durch Polymerisation von Formaldehydmolekülen kann man sich die einfachen Zucker entstanden denken, die Monosaccharide  $C_6H_{12}O_{11}$ .

Aus Monosacchariden bauen sich die höheren Zucker auf, zu denen die Disaccharide  $C_{12}H_{22}O_{11}$  gehören. Die Polysaccharide umfassen Verbindungen, die wegen ihrer Molekülgröße zu den Kolloiden zählen und daher auch im Wasser unlöslich und geschmacklos sind. Zu ihnen gehören Stärke, Glykogen und Zellulose.

*108. Kapitel: Traubenzucker und Rohrzucker*

Der Traubenzucker  $C_6H_{12}O_6$  kommt zusammen mit dem ihm isomeren Fruchtzucker  $C_6H_{12}O_6$  in vielen süßen Früchten vor. Ein Gemisch beider ist der Honig.



Der Traubenzucker besitzt eine sechsgliedrige Kohlenstoffkette, von der fünf C-Atome je eine Hydroxylgruppe tragen und das Endglied eine Aldehydgruppe

$\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$ 
 darstellt. Der Fruchtzucker besitzt statt der endständigen Aldehydgruppe eine mittelständige  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$  -Gruppe. Beide Zucker besitzen also Doppel-

bindungen im Molekül und reduzieren Fehlingsche Lösung. Beide sind durch Hefe zu Äthylalkohol und Kohlendioxyd vergärbbar.

Viel süßer sind die Disaccharide  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , zu denen Rohrzucker, Milchzucker und Malzzucker gehören. Unter der katalytischen Einwirkung von Säuren werden die Moleküle der Disaccharide unter Wasseraufnahme in Monosaccharide aufgespalten, wobei aus dem Rohrzuckermolekül je ein Molekül Traubenzucker und ein Molekül Fruchtzucker hervorgehen. Die gleiche Spaltung von Rohrzucker findet im Honigmagen der Bienen durch Fermentwirkung statt. Der Rohrzucker wird großtechnisch durch Auslaugung von Zuckerrübenschnitteln und anschließende Eindickung des Rübensaftes gewonnen. Der Traubenzucker wird durch Stärkespaltung mit Hilfe von Säuren hergestellt.

### 109. Kapitel: Die Polysaccharide Stärke und Zellulose

Stärke ist in Wasser unlöslich und quillt in heißem Wasser zu kleisterartigen Massen auf. Durch katalytische Säureeinwirkung wird sie unter Wasseraufnahme in Traubenzucker gespalten. Die gleiche Spaltung findet während der Verdauung durch das Ptyalin des Mundspeichels und während der Keimung durch die Diastase statt. Der Zerfall des Stärkemoleküls vollzieht sich über das Zwischenstadium des Dextrins.

Die Pflanzen bilden aus dem Kohlenstoff des aufgenommenen Kohlendioxyds und aus dem Bodenwasser unter Mitwirkung von Sonnenenergie in den Chlorophyllkörnern Formaldehyd als Ausgangsverbindung zum Aufbau der Monosaccharide, der Disaccharide, der Stärke und der Zellulose. Während die Zellulose die wichtigste Gerüstsubstanz der Pflanze ist, stellt die Stärke einen ihrer wichtigsten Reservestoffe dar. Dem pflanzlichen Reservestoff Stärke entspricht das tierische Glykogen.

### 110. Kapitel: Die Zellstoffindustrie

In der Zellstoffindustrie werden die Nebenbestandteile des Holzes durch Kalziumbisulfitleuge in Lösung gebracht, so daß die Zellulose allein ungelöst bleibt. Der feinfaserige Zellstoff wird in Bleichholländern gebleicht und auf endlosen Metalldrahtsieben zu einem Faserband zusammengefügt, das nach dem Trocknen in reinweiße Zellstofftafeln zerschnitten wird.



# DIE DEUTSCHE FERNSCHULE

LEHRBRIEFE FÜR FERN- UND SELBSTUNTERRICHT

VOLK UND WISSEN VERLAG · BERLIN / LEIPZIG

## 111. Kapitel: Die Erzeugung künstlicher Faserstoffe

### A. Lehrgang

### B. Kurzfassung

[817] **Die Kunstseide als Erfindung Chardonnets.** Erfinder der Kunstseide ist der Franzose de Chardonnet (1884), der die erste Kunstseidenfabrik der Welt errichtete. Er löste nitrierte Zellulose (= Zellulose, die in ihrem Molekül Säurereste der Salpetersäure enthält) in einem Äther-Alkohol-Gemisch auf und spritzte die Lösung durch feinste Öffnungen. An der Luft erhärteten die Flüssigkeitsfäden durch Verdunsten des Lösungsmittels. Die fest gewordenen Fäden aus Zellulosenitrat wurden dann wieder rückläufig in Zellulose verwandelt, um ihnen ihre Brennbarkeit zu nehmen, und als denitrierte Zellulose versponnen.

Auf gleicher Basis bauen heute bestimmte Zweige unserer Lackindustrie auf. So sind die viel verwendeten *Nitrozelluloselacke* Lösungen von nitrierter Zellulose in Azeton, Amylacetat und anderen Speziallösungsmitteln, denen als Verdünnungsmittel Leichtbenzin, Toluol oder Xylol zugesetzt wird. Der grundsätzliche Unterschied zwischen Öllacken [768] und Nitrolacken besteht darin, daß beim Festwerden der Öllackschicht ein chemischer Prozeß abläuft, ein Polymerisationsvorgang unter Aufnahme von Luftsauerstoff, während bei den Nitrolacken die Filmbildung durch Verdunsten des flüchtigen Lösungsmittels erfolgt (physikalischer Vorgang). Die Nitrolacke haben im Automobilbau die Öllacke vollkommen verdrängt und werden im Spritzverfahren verarbeitet. Sie zeichnen sich durch sehr schnelle Trocknung aus, besitzen eine unübertroffene Härte

Erfinder der Kunstseide ist der Franzose de Chardonnet. Er spritzte aufgelöstes Zellulosenitrat durch feine Düsen. Die entstehenden Flüssigkeitsfäden erhärten durch Verdunsten des Lösungsmittels. Die Fäden aus Zellulosenitrat wurden vor der Verwendung wieder denitriert, um ihnen ihre Feuergefährlichkeit zu nehmen. Nitrozelluloselacke sind Lösungen von nitrierter Zellulose, denen Verdünnungsmittel zugesetzt sind. Während bei der Erhärtung der Öllacke ein Polymerisationsvorgang abläuft, kommt die Filmbildung der Nitrolacke durch Verdunsten des Lösungsmittels zustande (Autoindustrie).

und sind unempfindlich gegen Hitze, Kälte, Feuchtigkeit und chemische Einwirkungen.

[818] **Zelluloid, der erste Kunststoff.** Wird nitrierte Zellulose mit einer alkoholischen Lösung von Kampfer gründlich durchgeknetet, gewalzt und gepreßt, so erhält man einen hornähnlichen, in der Wärme bildsamen Kunststoff, das Zelluloid. Dieser erste Kunststoff der chemischen Industrie läßt sich leicht schneiden, drehen und in der Wärme vielseitig verformen. Nachteilig wirkt nur seine Feuergefährlichkeit, da er sich schon bei nicht sehr hohen Temperaturen unter Entwicklung leicht entzündlicher, flüchtiger Stoffe zersetzt und mit heißen Stichflammen abbrennt. Die Bekämpfung von Zelluloidbränden wird besonders dadurch erschwert, daß bei der thermischen Zersetzung des Zelluloids außerdem Giftgase entstehen, so vor allem das Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$ , das zur Verätzung der Lungen führt. Das Zelluloid wurde zur Herstellung von Filmen, Kämmen, Zahnbürsten, Seifendosen und vielen anderen Gebrauchsgegenständen verwendet. Erst in neuester Zeit trat es durch die Entwicklung zahlreicher neuartiger Kunststoffe (Galalith usw.) wieder in den Hintergrund.

Gelöstes Zellulosenitrat, mit Kampfer durchgewalzt, ergibt das Zelluloid, das als erster Kunststoff **größtenteils** hergestellt wurde. Zelluloid läßt sich leicht schneiden, drehen und in der Wärme gut verformen. Deshalb stellte man aus ihm früher sehr viele Gebrauchsgegenstände her. Es wird aber jetzt wegen seiner Feuergefährlichkeit durch neuartige Kunststoffe ersetzt.

[819] **Die Kupferkunstseide.** Wichtiger für die chemische Industrie wurde die Herstellung der Kupferkunstseide, die Ende des vorigen Jahrhunderts aufgenommen wurde. Als Ausgangsmaterial dienen kurzfasrige Baumwollabfälle, die nicht mehr versponnen werden können. Man löst sie unter Verwendung von Natronlauge, Kupfersulfat und Ammoniak zu einer zähflüssigen Masse auf und drückt diese durch Spinnbrausen in ein Fällungsbad. In ihm wird zunächst das Ammoniak abgespalten, wodurch die Flüssigkeitsstränge zu zarten Kunstseidenfäden erstarren, die durch Schwefelsäure entkuppert werden. Durch Zusammendrehen zahlreicher Fäden erhält man einen Kunstseidenfaden von seidenähnlicher Weichheit. Die bekannte Bemberg-Seide ist Kupferkunstseide.

Bei der Herstellung von Kupferkunstseide wird Zellulose durch ammoniakalische Kupferverbindungen gelöst und die Lösung durch Spinnbrausen in ein Fällungsbad gepreßt, in dem sie zu Kunstseidenfäden erstarrt.

[820] **Azetatkunstseide und Cellon.** Bei der Herstellung der Chardonnet-Kunstseide und der Kupferkunstseide wird die Zellulose in eine lösliche Form gebracht und während des Spinnvorganges wieder von den Lösungsmitteln abgetrennt. Die im ersten Verfahren er-

Chardonnetkunstseide und Kupferkunstseide bestehen beim Verspinnen wieder aus reiner Zellulose. Die Azetatkunstseide ist dagegen

folgte chemische Veränderung, die Nitrierung, wird dann rückgängig gemacht, so daß die verspinnbare Kunstseidenfaser wieder eine reine Zellulose wie das Ausgangsmaterial darstellt. Im Gegensatz hierzu wird beim Azetatverfahren die Zellulose chemisch verändert und in eine neue Verbindung übergeführt. Die Zellulose wird durch Essigsäureanhydrid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$  azetiert, wobei Eisessig als Lösungsmittel dient und geringe Mengen Schwefelsäure die Reaktion katalytisch beschleunigen. Der Säurerest der Essigsäure bildet mit der Zellulose einen Ester, das Zelluloseazetat, das als feste Verbindung in einem Azeton-Alkohol-Gemisch löslich ist.

Das gelöste Zelluloseazetat wird durch Spinnbrausen gepreßt (Abb. 223) und erhärtet in entgegenströmender Heißluft beim Verdunsten des Lösungsgemisches. Die Einzel-fäden laufen mit einer Geschwindigkeit von 120–200 m/min aus und werden anschließend sofort zu einem Kunstseidenfaden gewirnt. Azetatkunstseide zeichnet sich durch ihre große Elastizität und besondere Schönheit aus, ist aber in der Herstellung teurer als die Viskosekunstseide [821].

Gelöstes Zelluloseazetat wird in ähnlicher Weise wie das Zellulosenitrat [818] mit Weichmachungsmitteln (statt Kampfer in diesem Falle Trikresylphosphat) verarbeitet und liefert hierbei das Cellon<sup>1)</sup>. Es ist durchsichtig wie Zelluloid, aber im Gegensatz zu ihm nicht brennbar. Man verwendet es zur Herstellung der nicht brennbaren Sicherheitsfilme, als splittersicheres, unzerbrechliches „Glas“ und zur Bereitung von Cellonlacken [817]. Bei der Filmherstellung wird das gelöste Zelluloseazetat durch enge Schlitze gepreßt. Das sich bildende Flüssigkeitsband erstarrt ebenso wie die zarten Seidenfäden.

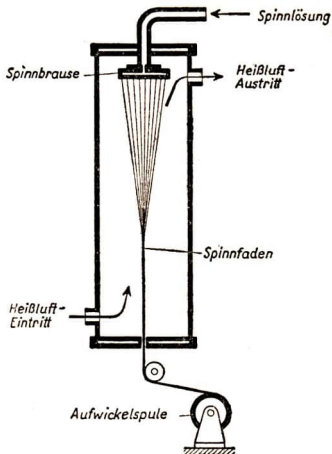
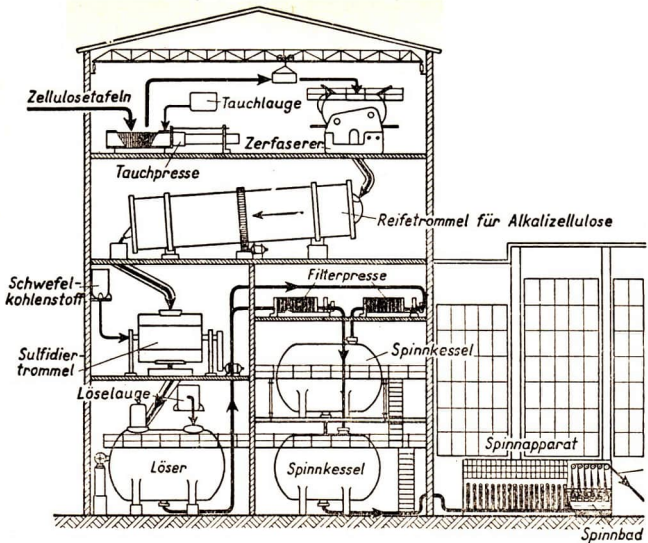


Abb. 223  
Die Azetatkunstseide wird im Trockenspinnverfahren gewonnen.

ein Ester: Zelluloseazetat. Dieses wird in Azeton und Alkohol gelöst, dann durch Spinnbrausen gedrückt und erhärtet an der Luft beim Verdunsten des Lösungsmittels. Wird Zelluloseazetat mit Weichmachungsmitteln durchgearbeitet, so bildet sich das Cellon. Im Gegensatz zum Zelluloid ist Cellon nicht brennbar und wird, da es glasartig durchsichtig ist, zur Herstellung von Sicherheitsfilmen, splittersicherem „Glas“ und zur Bereitung der Cellonlacke verwendet.

<sup>1)</sup> Die abweichende Rechtschreibung ist darauf zurückzuführen, daß die Namen Cellon und Cellophan als geschützte Warenzeichen behandelt werden.





[821] **Die Viskose-Kunstseide.** Die Herstellung der Viskose-Kunstseide<sup>1)</sup> ist das neueste technische Verfahren der Kunstseidengewinnung; es hat eine starke und stürmische Aufwärtsentwicklung genommen. Heute werden 90% der Kunstseide nach dem Viskose-Verfahren hergestellt, während sich die Kupferkunstseide und die Azetatkunstseide in die restlichen 10% der Produktion teilen. Chardonnet-Kunstseide wird heute technisch nicht mehr hergestellt.

Das Verfahren geht vom Holzzellstoff als Rohstoff aus und stützt sich auf die Entdeckung der Engländer Cross, Bevan und Beadle (1892), daß Zellstoff durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Natronlauge

einen Ester der Thiokohlensäure  $S = C \begin{matrix} SH \\ OH \end{matrix}$  bildet,

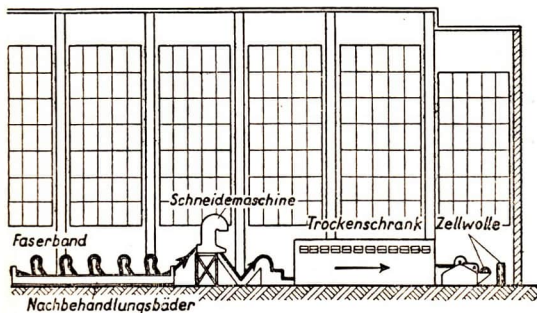
der den Namen Zellulosexanthogenat<sup>2)</sup> führt. Diese rotgelbe, zähe, klebrige Masse wird mit Natronlauge verdünnt und die entstehende Spinnlösung, die Viskose, versponnen.

90% der Weltkunstseidenerzeugung ist Viskosekunstseide. Als Rohstoff dieses Verfahrens dient der Holzzellstoff. Dieser wird durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Natronlauge in Xanthogenat verwandelt, das mit Natronlauge verdünnt die Spinnflüssigkeit Viskose liefert.

<sup>1)</sup> viscum (lat.) = Vogelleim (aus Mistelbeeren)

<sup>2)</sup> xanthos (griech.) = gelb

Abb. 224. Die Herstellung der Viskosekunstseide



[822] Die Herstellung der Viskose. Die Zellstofftafeln werden in Tauchpressen mit 18%iger Natronlauge behandelt (Abb. 224). Die entstehende Alkalizellulose wird von der überschüssigen Lauge abgepreßt und im Zerfaserer zerkleinert. Die zerfaserte Masse macht einen Reifeprozess durch. Dann wird die ausgereifte Alkalizellulose in großen Kesseln mit Schwefelkohlenstoff behandelt, wodurch sie in Xanthogenat verwandelt wird. Beim Verdünnen mit Natronlauge und Wasser entsteht aus dem Xanthogenat die dünnflüssige Viskose, die nach sorgfältiger Reinigung, Filtrierung und Reifung die Ausgangslösung für den Spinnvorgang bildet.

[823] Das Verspinnen der Viskose – Zellglas – Cellophan. Die Viskose wird durch Pumpen in die Spinnmaschine gebracht und durch die Spinnbrausen gedrückt. Diese bestanden früher aus zerbrechlichem Glas, dann aus dem teuren Gold; heute werden sie aus Tantalmetall (bzw. Hartporzellan) hergestellt. Die Böden der Spinnbrausen tragen bis 2000 Bohrungen

Zur Herstellung der Viskose werden die Zellstofftafeln mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff in Reaktion gebracht, wobei sich als Ester das Xanthogenat bildet. Dieses wird mit Natronlauge verdünnt und als Viskoselösung versponnen.

Die Spinnbrausen bestehen aus Tantal und sind von zahllosen Bohrungen durchbrochen. Durch sie wird die Viskose in ein Fällungsbad gepreßt, in dem sie zu Kunstseidenfäden erhärtet. Diese

deren Durchmesser etwa 0,01 mm beträgt (Abb. 225). Durch diese überaus feinen Löcher wird die Viskose in ein Fällungsbad hineingepreßt (Abb. 226), erhärtet sofort und wird in einen schnell umlaufenden Spinntopf abgezogen. Dann erfolgt die Vereinigung der Einzelfäden zu einem Gesamtfaden, die Verzwirnung. Zur Reinigung von Fällbadresten werden die Fäden durch eine Waschanlage geführt, entschwefelt, gebleicht, für das Färben vorbereitet und getrocknet.

Man kann die Viskose auch durch enge Schlitze in das Fällungsbad pressen und erhält dann statt Einzelfäden eine zusammenhängende, durchsichtige Bahn, das bekannte Zellglas oder Cellophan. Dieses wird als durchsichtiger Verschuß für Einweckgläser und als glasartig durchsichtiges, luftundurchlässiges Verpackungsmaterial für Lebensmittel und viele andere Gegenstände verwendet. Durchläuft die Viskose lösung ringförmige Schlitze, so erhält man Zellglasschläuche, die an Stelle von Tierdärmen zur Wurstbereitung Verwendung finden.

[824] **Die Zellwolle.** Durch ihre rasche Verbreitung wurde die Kunstseide zur Schrittmacherin der Zellwolle. Die Zellwolleherstellung und die Gewinnung der Viskosekunstseide geschieht in gleicher Weise; nur

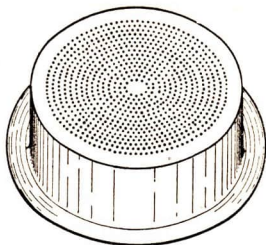


Abb. 225. Spinnbrause für Viskose-Kunstseide

werden entschwefelt, gebleicht, getrocknet und verzwirnt. Beim Hindurchpressen durch enge Schlitze entstehen durchsichtige Blätter, Cellophan, beim Durchfließen ringartiger Schlitze Zellglasschläuche (Ersatz für Tierdärme bei der Wurstfabrikation).

Bei der Zellwollengewinnung geht man wie bei der Herstellung von Viskosekunstseide vom Holzzellstoff aus. Dieser wird in Xanthogenat und Viskose umgewandelt und diese in der gleichen Weise wie bei der Kunstseidengewinnung in einem Fällungsbad ausgefällt. Die gewonnenen Fäden vereinigt man zu einem Faserband, das in Stapel von wenigen Zen-

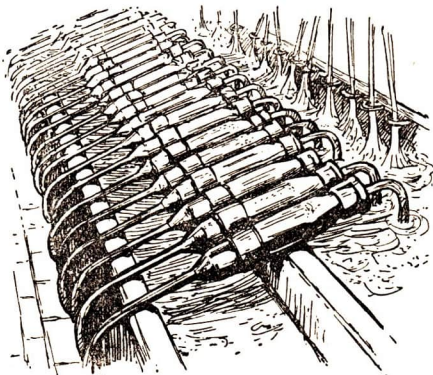


Abb. 226. Der Spinnvorgang für Viskosekunstseide.

Zahlreiche Spinndüsen tauchen mit den Spinnbrausen in das Spinnbad ein und pressen die Viskose in das Fällungsbad. In Sekundenschnelle erstarrt die Flüssigkeit zu festen Fäden, die bündelweise aus dem Bad zur Weiterbehandlung herausgehoben werden.

die Endbehandlung des Fadens ist in beiden Fabrikationszweigen verschieden. In beiden Fällen geht man vom Holzzellstoff aus und stellt daraus als Spinnflüssigkeit die Viskose her. Durch untergetauchte Spinnndüsen spritzt man die Viskose in das heiße, langsam dahinfließende Fällungsbad, in dem die Flüssigkeitsfäden in knapp einer Sekunde zu feinen weißen Fäden erstarren. Während bei der Kunstseiden-erzeugung die gefällten Fäden sofort zu einem verarbeitungsfähigen Garn aufgespult werden, vereinigt man bei der Zellwolle-gewinnung Tausende der feinen weißen Fäden zu Fadenbändern (Abb. 227). Diese werden gewaschen, entschwefelt und auf einer Schneidemaschine in „Stapel“ von einigen Zentimeter Länge zerschnitten. Die Stapel gelangen, in Ballen verpackt, in die Spinnereien. Dort werden die Einzelfasern entwirrt, zu einem Faserflor ausgebreitet, gekämmt und versponnen.

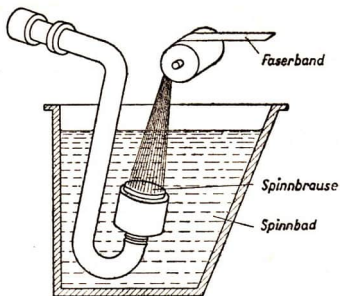


Abb. 227. Spinnvorgang bei der Zellwolle-Herstellung

timeter Länge zerschnitten wird. Die gereinigten und entschwefelten Fäden werden in den Spinnereien weiterverarbeitet.

**[825] Anpassung der Zellwolle an besondere Verwendungszwecke.** Die Zellwolle wird durch verschiedene Behandlung ihren mannigfachen Verwendungszwecken besonders angepaßt. Durch Einlagerung kunstharzbildender Stoffe (Harnstoff, Phenol) wird die Zellwolle knitterfest (Krawattenstoffe).

Die natürlichen Wollgewebe halten besonders warm, weil die Wollfasern hohl sind, eine schuppige Oberfläche haben und eine starke Kräuselung aufweisen. Auch die Zellwollfaser wird heute durch Zusatz von Talkum und Metallsalzen zur Spinnlösung mit wollähnlicher Schuppenstruktur geliefert. Selbst Hohlfasern lassen sich durch Zugabe bestimmter Salze erzeugen. Die Zellwollfasern werden mit Kunstharzen imprägniert und dann über geriffelte Walzen geschickt, wobei die Fasern eine wollähnliche Kräuselung annehmen.

Die Zellwollfasern können auch wasserabweisend gemacht werden, wobei die wasserabweisende Wirkung im Gegensatz zu einer oberflächlichen Imprägnierung vollkommen waschecht ist.

Während die Zellwolle im Anfange ihrer Entwicklung manche Nachteile gegenüber den Naturfasern zeigte,

Für die verschiedenen Verwendungszwecke wird die Zellwolle in verschiedener Ausführung hergestellt. So werden die Zellwollfasern heute knitterfest oder wärmeisolierend wie die natürliche Wollfaser geliefert, indem die oberflächliche Schuppenstruktur und die Kräuselung der Wollfasern technisch nachgeahmt werden.

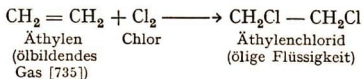


ist durch Vervollkommnung ihrer Herstellungsverfahren heute ein Zustand erreicht, wo sie in ihrer Verwendung gleichwertig neben der Naturfaser steht. Zellwolle stellt heute keinen Ersatzstoff mehr dar.

## 112. Kapitel: Die Halogenabkömmlinge der Kettenkohlenwasserstoffe

### A. Lehrgang

[826] Die Halogenabkömmlinge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe entstehen durch Addition. Wenn Halogene auf Kohlenwasserstoffe einwirken, so spielen sich die Reaktionen in zwei verschiedenen Formen ab. Beim Zusammentreffen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen [733] sind diese bestrebt, ihre Doppelbindungen zu lösen und in Einfachbindungen überzuführen. Hierdurch werden Bindekräfte frei, welche die Halogene anlagern oder addieren. Es entstehen Verbindungen durch Addition, wie wir dies in der anorganischen Chemie bereits beim Ammoniak kennenlernten. Beispiele zur Verbindungsbildung durch Addition liefert die Anlagerung von Chlor an Äthylen und Azetylen:

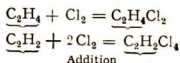


Die Bildung von Verbindungen durch Addition ist also charakteristisch für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

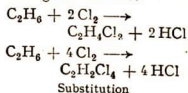
[827] Die Halogenabkömmlinge der gesättigten Kohlenwasserstoffe entstehen durch Substitution. Die Halogenabkömmlinge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe kann man auch von den gesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, und zwar durch Substitution von Wasserstoffatomen durch Halogenatome. Es entsteht dann aus dem Äthan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$  durch Substitution von zwei („di“) Wasserstoffatomen durch Chlor die Verbindung  $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und durch Substitution

### B. Kurzfassung

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bilden mit Halogenen Verbindungen durch Addition. Hierbei gehendie Doppel- und Dreifachbindungen in den Kohlenwasserstoff-Molekülen in Einfachbindungen über. Die Addition ist charakteristisch für die ungesättigten Verbindungen.



Bei der Substitution werden H-Atome durch Halogene ersetzt:



Die gesättigten Kohlenwasserstoffe bilden mit

von vier („tetra“) Wasserstoffatomen durch Chlor die Verbindung  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ . Man bezeichnet daher das Äthylenchlorid auch als *Dichlor-äthan* und das Ätylentetrachlorid als *Tetrachlor-äthan*.

Bei der Einwirkung von Halogenen auf gesättigte Kohlenwasserstoffe kann nie eine Anlagerung stattfinden, da alle Wertigkeiten des Kohlenstoffs mit Wasserstoff abgesättigt sind. Es kann nur ein Ersatz von Wasserstoff durch Halogene, eine *Substitution*<sup>1)</sup>, erfolgen. Da sich der verdrängte Wasserstoff gleichzeitig mit Halogen vereinigt, ist die doppelte Menge von einwirkenden Halogenen erforderlich wie bei der Verbindungsbildung durch Addition.

den Halogenen nie Verbindungen durch Addition, sondern immer nur durch Substitution, wobei Halogenatome an die Stelle von Wasserstoffatomen treten.

[828] **Die verschiedenen Stufen der Halogenierung von Methan.** Im Methan-Molekül können nacheinander alle vier Wasserstoffatome durch direkte Einwirkung von Chlor oder Brom ersetzt werden. Es können sich dabei folgende Reaktionen abspielen:

a) Ersatz eines Wasserstoffatoms:



Das entstandene Monochlormethan (= Methan mit „monochlor“ = mit „einmalchlor“) wurde bereits in [719] besprochen. Wir können es auch als Ester des Methylalkohols mit der Salzsäure auffassen und mit dem Namen *Methylchlorid* benennen.

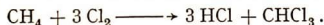
Beim Methan können wir vier Stufen der Halogenierung unterscheiden, je nachdem 1, 2, 3 oder alle 4 Wasserstoffatome durch Halogene ersetzt werden. Es bilden sich dann:  $\text{CH}_3\text{Cl}$  = Monochlormethan = Methylchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = Dichlormethan,  $\text{CHCl}_3$  = Trichlormethan = Chloroform und  $\text{CCl}_4$  = Tetrachlormethan = Tetrachlorkohlenstoff.

b) Ersatz von zwei Wasserstoffatomen:



Es entsteht Dichlormethan.

c) Ersatz von drei Wasserstoffatomen:



Es bildet sich Trichlormethan = *Chloroform*.

d) Ersatz von vier Wasserstoffatomen:



Die gebildete Verbindung heißt Tetrachlormethan = *Tetrachlorkohlenstoff*; sie wird auch kurz *Tetra* genannt.

Die direkte Substitution stößt auf Schwierigkeiten, da leicht Explosionen eintreten und die Halogenierung

<sup>1)</sup> substituere (lat.) = ersetzen

nicht auf einer bestimmten Stufe unterbrochen werden kann. Wir erhalten vielmehr Gemenge der verschiedenen Halogenderivate. Wichtig sind unter ihnen die Trihalogenverbindungen, die als Arzneimittel Verwendung finden.

[829] **Trichlormethan = Chloroform**  $\text{CHCl}_3$ . Technisch wird das Chloroform durch Einwirkung von Äthylalkohol auf Chlorkalk oder durch Einwirkung von Azeton auf Chlorkalk in verwickelten Reaktionen gewonnen.

Chloroform ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die unbrennbar ist und bei  $61^\circ \text{C}$  siedet. Mit Wasser mischt sich das Chloroform nicht, sondern sammelt sich wegen seiner hohen Dichte ( $1,49 \text{ g/cm}^3$ ) unter dem Wasser an. Chloroform besitzt einen eigenartigen Geruch und einen süßlichen Geschmack. Im Laboratorium wird es als gutes Lösungsmittel für Fette und Öle verwendet. Durch Einwirkung wässriger Alkalien entsteht aus Chloroform die Ameisensäure; dieser Reaktion verdankt das Chloroform<sup>1)</sup> seinen Namen.

Chloroform wird technisch aus Äthylalkohol oder Azeton und Chlorkalk gewonnen. Es ist eine wasserhelle, schwere Flüssigkeit, die sich mit Wasser nicht mischt und Fette und Öle leicht löst. Sie ist nicht brennbar und siedet bereits bei  $61^\circ \text{C}$ .

[830] **Narkotika**. 1847 entdeckte der englische Arzt Simpson, daß die Chloroformdämpfe beim Einatmen Bewußtlosigkeit verursachen. Seitdem wird Chloroform zur Narkose vor chirurgischen Operationen verwendet.

Da die Chloroformnarkose aber unangenehme Nebenwirkungen hat (nachfolgendes Erbrechen) und da gelegentlich Todesfälle durch Herzstillstand eintreten, ist ihre allgemeine Anwendung heute durch die Äthernarkose stark eingeschränkt worden, die durch Äthylchlorid eingeleitet wird. Bei den Narkosen wird die Schmerzempfindung durch Chemikalien ausgeschaltet, die man unter dem Namen Narkotika<sup>2)</sup> zusammenfaßt. Am gebräuchlichsten ist noch immer die Einatmungsnarkose. Hierbei werden Äther und Chloroform auf eine Maske (ein mit Mull überzogenes Drahtgeflecht) aufgetropft; sie verdampfen und werden dann mit der Atemluft eingeatmet. Die Narkotika heben die Erregbarkeit der Zellen, besonders im Zentralnervensystem, vorübergehend auf.

Chloroform gehört zu den narkotisch wirkenden Stoffen, welche die Erregbarkeit besonders der Zellen des Zentralnervensystems vorübergehend aufheben; hierdurch wird die Schmerzempfindung ausgelöscht.

Wegen unangenehmer Begleiterscheinungen bei der Anwendung reinen Chloroforms wird heute der Äthernarkose oder der Äther-Chloroform-Narkose der Vorzug gegeben.

[831] **Jodoform**  $\text{CHJ}_3$ . Die dem Chloroform entsprechende Jodverbindung ist das Jodoform. Es bildet

Jodoform  $\text{CHJ}_3$  dient als Antiseptikum in der

<sup>1)</sup> formica (lat.) = Ameise

<sup>2)</sup> narkōtikós (griech.) = lähmend

zitronengelbe Kristallblättchen von süßlichem Geschmack und hat einen eigentümlichen Geruch. Jodoform findet in der Wundbehandlung als „Antiseptikum“<sup>1)</sup> Verwendung; durch Zersetzungsprodukte des Jodoforms werden die Bakterien an den Wundrändern abgetötet.

Wundbehandlung (Abtötung von Bakterien).

[832] **Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$ .** Der Tetrachlorkohlenstoff ist eine farblose, nichtbrennbare Flüssigkeit. Er siedet bei  $76^\circ \text{C}$  und ist als Lösungsmittel für Fette von technischer Bedeutung, da er in dieser Beziehung das feuergefährliche Benzin ersetzt. Seine Dämpfe sind giftig. In Spezialfeuerlöschgeräten dient der Tetrachlorkohlenstoff zur Bekämpfung von Benzin- und Ölbränden. Beim Einspritzen in den Brandherd verdampft er durch seinen niedrigen Siedepunkt sofort und kühlt hierbei die brennende Oberfläche ab. Der sich bildende Tetrachlorkohlenstoffdampf ist fünfmal so schwer wie Luft. Er lagert sich über den Brandherd und bildet eine wärmeisolierende Zwischenschicht zwischen den brennenden Gasen und den durch die Hitze des Brandes verdampfenden Flüssigkeiten. Hierdurch verdampft weniger Flüssigkeit, und der Brandherd wird vom Luftsauerstoff abgeschlossen. *Hexachloräthan*  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  bildet kampferartig riechende Tafeln und wird als Mottenbekämpfungsmittel viel verwendet.

**Tetrachlorkohlenstoff**  
 $\text{CCl}_4$  ist eine farblose, nichtbrennende Flüssigkeit, die als Fettlösungsmittel Verwendung findet.  $\text{CCl}_4$  dient zum Lösen von Benzin- und Ölbränden, da er eine schwere Gasschicht über dem Brandherde bildet und diesen vom Luftsauerstoff abschließt.

## 113. Kapitel: Mehrbasische Säuren und Oxysäuren

### A. Lehrgang

### B. Kurzfassung

[833] **Die Reaktionen der Karboxylgruppe in den Fettsäuren.** Das Molekül der Fettsäuren besteht aus zwei Teilen, von denen jeder für sich reagieren kann. Die Karboxylgruppe  $-\text{COOH}$  reagiert

a) mit Basen unter Salzbildung, indem Karboxylwasserstoff mit Metall ausgetauscht wird.

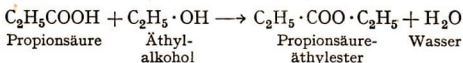


Im Fettsäuremolekül können unabhängig voneinander sowohl die Karboxylgruppe als auch das Alkyl reagieren. Die Karboxylgruppe tauscht mit Basen den Karboxylwasserstoff gegen Metall aus; es entstehen Salze.

<sup>1)</sup> anti (griech.) = gegen; sépsis (griech.) = Fäulnis, Antiseptikum = keimtötendes Mittel

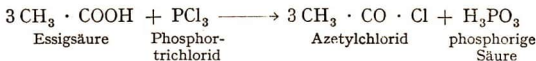


b) mit Alkoholen unter Esterbildung:

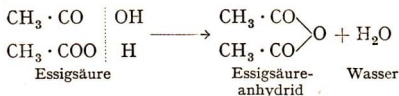


Mit Alkoholen reagiert die Karboxylgruppe unter Esterbildung. Die Karboxylgruppe tauscht bei Reaktionen mit  $\text{PCl}_3$  die OH-Gruppe gegen Chlor aus, wobei sich Säurechloride bilden.

c) mit Phosphortrichlorid durch Austausch der OH-Gruppe des Karboxyls gegen Chlor. Es bildet sich ein Säurechlorid:



d) mit der Karboxylgruppe eines zweiten Säuremoleküls unter Wasserabspaltung, wobei sich ein Säureanhydrid bildet:



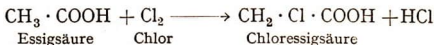
Durch Wasserabspaltung aus den Karboxylgruppen zweier Säuremoleküle entstehen Säureanhydride. Säurechloride reagieren mit Ammoniak unter Bildung von Säureamiden.

e) Die Säurechloride reagieren mit Ammoniak unter Ausbildung von Säureamiden:



[834] Die Reaktionen des Alkyls in den Fettsäuren. Auch das Alkyl der Fettsäure kann unabhängig von der Karboxylgruppe weiter reagieren.

a) Im Alkyl kann Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden. Es entstehen die Chlorfettsäuren:



Während das Azetylchlorid [833c] keine Säure mehr ist, da die Verbindung keine Karboxylgruppe mehr besitzt, ist die Chloressigsäure eine Säure mit intakter Karboxylgruppe. Das Chloratom, das im Alkyl steckt, ist aller Umwandlungen fähig, die wir beim Chloralkyl kennengelernt haben.

Im Alkyl kann Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden, wobei Chlorfettsäuren entstehen. In der Chlorfettsäure läßt sich Chlor durch Hydroxyl ersetzen; hierbei bilden sich Oxysäuren. Die Oxysäuren sind Alkohole und Säuren zugleich. Bei Einwirkung von Ammoniak wird das Chlor durch die Aminogruppe ersetzt. Es entstehen Aminosäuren.

b) Das Chlor läßt sich z. B. beim Einwirken von Wasser oder Alkalien durch die Hydroxylgruppe ersetzen:



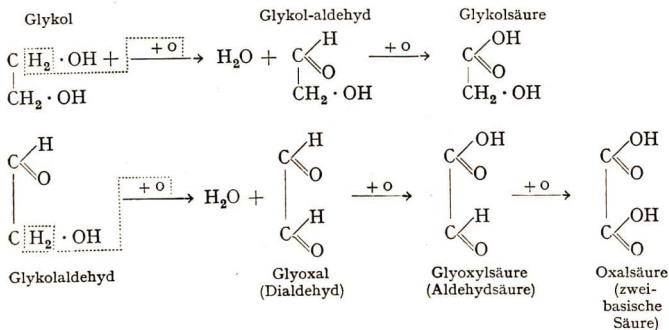
Wir erhalten eine Verbindung, die ein typischer Alkohol ist, denn sie besitzt eine Hydroxylgruppe, die am Kohlenstoff hängt. Die Verbindung ist aber gleichzeitig durch den Besitz der Karboxylgruppe als Säure ausgewiesen. Wir sprechen dann von *Oxysäuren* und in diesem speziellen Falle von Oxysäure oder Glykolsäure.

- c) Bei Einwirkung von Ammoniak kann das Chlor durch die Aminogruppe ersetzt werden:



[835] **Vom zweiwertigen Alkohol zur zweibasischen Säure.** Das Glykol ist ein zweiwertiger Alkohol. Durch Oxydation kann eine Aldehydgruppe entstehen; wir erhalten den Glykolaldehyd. Dieser ergibt bei nochmaliger Oxydation am gleichen Kohlenstoffatom als Oxysäure die Glykolsäure. Wir können auch die zweite  $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe des Glykols allmählich oxydieren und erhalten einen Dialdehyd, eine Aldehydsäure und schließlich eine zweibasische Säure, welche durch den Besitz von zwei Karboxylgruppen ausgezeichnet ist:

Zweiwertige Alkohole erhalten bei Oxydation eine oder auch zwei Aldehydgruppen; sie werden zu Aldehyden bzw. Dialdehyden oxydiert. Die Dialdehyde gehen bei weiterer Oxydation in Aldehydsäuren und schließlich in zweibasischen Säuren über, die durch den Besitz von



So kann man die zweibasischen Säuren durch Oxydation der entsprechenden Glykole und Dialdehyde erhalten. Sie werden häufig nach den Substanzen benannt, aus denen sie zuerst gewonnen wurden (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Korksäure). Die zweibasischen

zwei Karboxylgruppen ausgezeichnet sind. Die zweibasischen Säuren sind kristallisierte Substanzen; es sind stärkere Säuren als die ent-

Säuren sind gut kristallisierte Verbindungen; es sind stärkere Säuren als die entsprechenden einbasischen. Besonders stark ist die Oxalsäure.

sprechenden einbasischen Säuren.

[836] **Oxalsäure (Kleesäure)  $\text{COOH} \cdot \text{COOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .** Die einfachste unter den zweibasischen Säuren ist die Oxalsäure. Sie findet sich (meist in Form ihrer Salze) im Zellsaft vieler Pflanzen, so z.B. im Sauerklee (Oxalis; daher der Name!) im Rhabarber, im Spinat, und im Sauerampfer. Die Oxalsäure entsteht bei der Oxydation zahlreicher Kohlenstoffverbindungen durch Salpetersäure und ist daher schon sehr lange bekannt.

● Versuch 305: Darstellung der Oxalsäure. *Übergießen Sie in einem Kolben 5 g Zucker mit 50 g konzentrierter Salpetersäure! Erwärmen Sie das Reaktionsgemisch bis zum Beginn der Entwicklung rotbrauner Dämpfe! (Vorsicht! Giftig!) Nun entfernen Sie die Flamme und dampfen das Gemisch nach Beendigung der Reaktion auf etwa  $\frac{1}{6}$  des Volumens ein. Hierbei kristallisiert die Oxalsäure aus.*

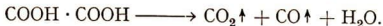
Früher gewann man die Oxalsäure durch die oxydierende Wirkung schmelzender Alkalien auf Sägespäne bei etwa 250° C. Hierbei entsteht oxalsaures Kalium  $\text{COOK} \cdot \text{COOK}$ , das durch Zusatz von Kalkmilch in das unlösliche oxalsäure Kalzium verwandelt wird. Dieses läßt sich durch Einwirkung von Schwefelsäure in Oxalsäure überführen.

Die Oxalsäure kristallisiert mit zwei Molekülen Kristallwasser.

● Versuch 306: Oxalsäure enthält Kristallwasser. *Erwärmen Sie vorsichtig einige Kristalle der Oxalsäure in einem trockenen Reagenzglas! Es entweicht Kristallwasser und setzt sich an den kalten Teilen des Reagenzglases an.* Da die Oxalsäure als kristalline Substanz leicht zu wiegen ist, wird sie in der Maßanalyse (im Titrierverfahren) zur Herstellung von Normalsäure verwendet [468]. Beim vorsichtigen Erwärmen zerfällt die Oxalsäure in Ameisensäure und Kohlendioxyd:



bei raschem Erhitzen in Kohlendioxyd und in die Zerfallsprodukte der Ameisensäure (CO und  $\text{H}_2\text{O}$ ):



Die Oxalsäure ist stark giftig; sie schmeckt und reagiert stark sauer. Ihre Salze sind die *Oxalate*. Als zweiba-

Die Oxalsäure erhielt ihren Namen vom Sauerklee (Oxalis); ihre Salze, die Oxalate, finden sich als pflanzliche Stoffwechselprodukte in den Pflanzenzellen eingelagert. Oxalsäure entsteht bei der Oxydation zahlreicher organischer Substanzen und ist daher auch ein Umwandlungsprodukt im pflanzlichen Stoffwechsel. Die Oxalsäure kristallisiert mit zwei Molekülen Kristallwasser. Sie ist eine ziemlich starke, giftig wirkende Säure.

Beim Erwärmen zerfällt die Oxalsäure in Kohlendioxyd und Ameisensäure, die sich ihrerseits in Kohlenmonoxyd und Wasser spaltet.

Das unlösliche Kalziumoxalat wird in vielen Pflanzenzellen in Form von Kristalldrusen und Kristallnadelbündeln eingelagert. Hierdurch wird die giftige Oxalsäure aus dem Zellsaft entfernt.

Das Kleesalz, in dem saures Kaliumoxalat an Oxalsäure gebunden ist, wird als starkes Reduktionsmittel zum Entfernen von Tintenflecken verwendet.

sische Säure bildet sie saure und neutrale Salze. Löslich sind nur die Alkalioxalate. Zahlreiche mehrwertige Metalle treten mit der Oxalsäure zu komplexen Anionen zusammen.

Das wichtigste Salz ist das unlösliche Kalziumoxalat  $(\text{COO})_2\text{Ca}$ . Die in den Pflanzenzellen als Stoffwechselprodukt auftretende giftige Oxalsäure wird von der Pflanze dadurch unschädlich gemacht, daß sie in die wasserunlösliche Form des Kalziumoxalats übergeführt wird und in den Zellen kristallin zur Ablagerung gelangt. Es finden sich dann in den Pflanzenzellen Kristalldrusen und Raphidenbündel (Abb. 8 in Übungsbrief 9) von Kalziumoxalat.

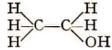
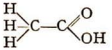
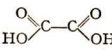
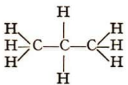
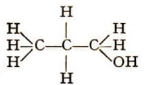
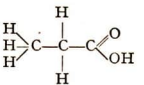
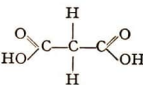
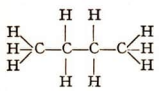
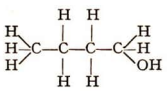
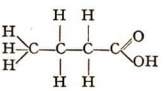
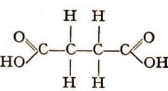
Das „Kleesalz“ ist eine Verbindung des sauren Kaliumsalzes mit der Säure und mit Kristallwasser; es hat die Formel  $\text{COOH} \cdot \text{COOK} + \text{COOH} \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ .

Man verwendet das Kleesalz im Haushalt zur Beseitigung von Tintenflecken, da es ein starkes Reduktionsmittel ist.

[837] Die Reihe der zweibasischen Säuren. Auch die zweibasischen Säuren bilden eine homologe Reihe, deren Einzelglieder sich jeweils durch den Mehrbesitz einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe unterscheiden.

Die Zusammenstellung der Strukturformeln läßt die Gesetzmäßigkeiten im Aufbau dieser Verbindungen erkennen und weist auf die Zusammenhänge mit den gesättigten Kohlenwasserstoffen hin.

Die zweibasischen Säuren bilden eine homologe Reihe, deren einzelne Glieder sich durch den Mehrbesitz je einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe unterscheiden. Verbindungen, die zwei Karboxylgruppen am gleichen Kohlenstoff-

| Gesättigter Kohlenwasserstoff                                                                | Alkohol                                                                                              | Fettsäure                                                                                           | Zweibasische Säure                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Äthan   | <br>Äthylalkohol    | <br>Essigsäure     | <br>Oxalsäure        |
| <br>Propan | <br>Propylalkohol | <br>Propionsäure | <br>Malonsäure     |
| <br>Butan  | <br>Butylalkohol  | <br>Buttersäure  | <br>Bernsteinsäure |



Die Malonsäure<sup>1)</sup>  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  kommt in den Wurzeln der Runkelrübe und in den grünen Teilen der Getreidepflanzen vor.

Beim Erhitzen spalten alle Verbindungen, die zwei Karboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom tragen, ein Molekül Kohlendioxyd ab. Hierbei geht die Oxalsäure in Ameisensäure und die Malonsäure in Essigsäure über:

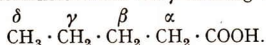


Häufiger als die Malonsäure ist die Bernsteinsäure  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , die sich im Bernstein, in manchen Braunkohlen, in vielen Pflanzen und, da sie ein ständiges Nebenprodukt der alkoholischen Zuckergärung ist, auch im Bier findet. Man kann die Bernsteinsäure durch Destillation aus Bernstein gewinnen.

[838] **Die Oxysäuren.** In [834] lernten wir eine Methode zur Darstellung von Oxysäuren kennen. Zu ihrer Gewinnung eignen sich die Bromfettsäuren besser als die Chlorfettsäuren, weil sie viel leichter reagieren als diese. Der Eintritt der Hydroxylgruppe in das Alkyl ändert die Eigenschaften der Fettsäuren grundlegend. Die Oxysäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Allerdings sind die niederen Glieder so hygroskopisch, daß man sie meist nur in sirupartiger Beschaffenheit erhält. Die Oxysäuren sind in Wasser leichter löslich als die entsprechenden Fettsäuren, ihr Siedepunkt liegt bedeutend höher. Auch die Stärke der Fettsäuren wird durch das Hinzutreten der Hydroxylgruppe wesentlich gesteigert, wie auch die Einführung einer zweiten Karboxylgruppe eine Steigerung der Säureeigenschaften mit sich bringt [835].

Die Oxysäuren besitzen Säureeigenschaften (Besitz der Karboxylgruppe) und Alkoholeigenschaften (Besitz der Hydroxylgruppe) zugleich. Sie neigen stark zur Wasserabspaltung und werden durch Jodwasserstoff HJ zu Fettsäuren reduziert.

Man unterscheidet  $\alpha$ -Oxysäuren,  $\beta$ -Oxysäuren,  $\gamma$ -Oxysäuren usw. In der  $\alpha$ -Stellung hängt die Hydroxylgruppe an dem Kohlenstoffatom, das der Karboxylgruppe benachbart ist. Hängt sie am nachfolgenden Kohlenstoffatom, so spricht man von  $\beta$ -Stellung, am nächsten Kohlenstoffatom von  $\gamma$ -Stellung usw.



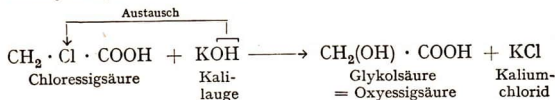
atom tragen, spalten beim Erhitzen Kohlendioxyd ab. Hierbei geht die Oxalsäure in Ameisensäure und die Malonsäure in Essigsäure über. Die Bernsteinsäure kommt in vielen Pflanzen und auch im Bernstein vor; aus letzterem kann sie durch Destillation gewonnen werden. Sie ist ein Nebenprodukt der alkoholischen Zuckergärung.

Oxysäuren besitzen sowohl Hydroxylgruppen als auch Karboxylgruppen im Molekül. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und sind in Wasser leichter löslich als die entsprechenden Fettsäuren. Auch die Stärke der Säure ist durch das Hinzutreten der Hydroxylgruppe wesentlich gesteigert. Oxysäuren besitzen Säureeigenschaften und Alkoholeigenschaften zugleich und neigen zur Wasserabspaltung.

<sup>1)</sup> Zuerst aus Apfelsäure hergestellt; malum (lat.) = Apfel

[839] Die **Oxyessigsäure**. Die Oxyessigsäure oder Glykolsäure erhält man durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Chloressigsäure:

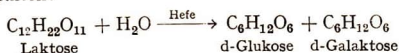
Die Oxyessigsäure oder Glykolsäure  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$  kommt



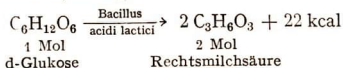
Die Glykolsäure kommt in den unreifen Weintrauben vor. Sie ist Säure und Alkohol zugleich. Sie kann als Säure mit Alkoholen Ester bilden und andererseits auch als Alkohol mit Säuren Esterbildungen eingehen.

in unreifen Weintrauben vor. Sie entsteht beim Einwirken von Kaliumhydroxyd auf Chloressigsäure.

[840] Die **Milchsäure**. Die einbasische  $\alpha$ -Oxypropionsäure  $\text{CH}_3 \cdot \overset{*}{\text{CH}}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}^1$  ist unter dem Namen Milchsäure bekannt. Sie ist bei  $18^\circ \text{C}$  eine sirupartige Flüssigkeit, die stark sauer schmeckt und bei der Vergärung des Milchsuckers durch Milchsäurebakterien entsteht. Hierbei wird zunächst das Disaccharid Milchsucker (Laktose) durch bestimmte Hefezellen aufgespalten:



und die entstehende d-Glukose [798] durch Bakterien (z. B. *Bacillus acidi lactici*) in 2 Mol Milchsäure (*acidum lacticum*) zerlegt:



Sie ist daher in der sauren Milch, im Sauerkraut, in den sauren Gurken, im Silofutter, im gegorenen Schwarzbrotteig (Sauerteig [710]) und auch im Magensaft enthalten. Auf chemischem Wege läßt sich Milchsäure durch Erhitzen von Glukose mit Natronlauge herstellen. Die Salze der Milchsäure heißen *Laktate*. Da das Molekül der  $\alpha$ -Oxypropionsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (\*) besitzt, kennen wir drei Stereoisomere dieser Verbindung, die sich nur durch ihr Drehungsvermögen der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes unterscheiden [789]; eine Verbindung ist rechtsdrehend, eine linksdrehend und eine

Milchsäure ist die einbasische  $\alpha$ -Oxypropionsäure; sie schmeckt stark sauer und entsteht bei der Vergärung des Milchsuckers durch Milchsäurebakterien (Sauermilch, Sauerkraut, saure Gurken usw.). Milchsäure besitzt ein asymmetrisches C-Atom im Molekül und bildet daher drei Stereoisomere aus.

Neben der Rechtsmilchsäure und der Linksmilchsäure gibt es die Gärungsmilchsäure, die ein Gemisch äquivalenter Mengen der beiden optisch aktiven Stereoisomeren ist.

Rechtsmilchsäure tritt als Umwandlungsprodukt von Glykogen im tierischen Muskel auf und stellt einen Ermüdungsstoff dar. Man gewinnt die Rechtsmilchsäure aus Fleischextrakt.

<sup>1)</sup> Mit \* werden die asymmetrischen Kohlenstoffatome [788] bezeichnet.

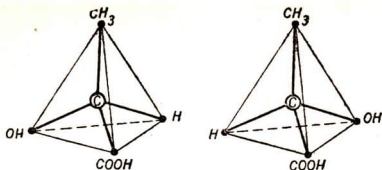
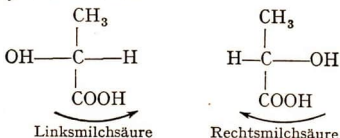


Abb. 228. Raumbild  
des Milchsäuremoleküls  
a) Linksmilchsäure  
b) Rechtsmilchsäure

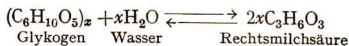
optisch inaktiv. Die Anordnung der vier Substituenten um das mittelständige Kohlenstoffatom ergibt zwei verschiedene räumliche Bilder, von denen das eine das Spiegelbild des anderen ist (Abb. 228).

Bei der Projektion in eine Ebene erhalten wir die beiden Projektionsformeln



Die optisch inaktive *Gärungsmilchsäure* ist ein Gemisch äquivalenter Mengen der Links- und Rechtsmilchsäure und kann in diese beiden Stereoisomeren aufgespalten werden.

Die rechtsdrehende sog. *Fleischmilchsäure* läßt sich leicht aus Fleischextrakt gewinnen. Sie entsteht im tierischen Organismus durch ein Ferment, das Zucker in Milchsäure umwandelt. So wird das tierische Reservekohlenhydrat Glykogen bei Muskelarbeit in einem reversiblen Prozeß in Fleischmilchsäure umgewandelt, die als Ermüdungsstoff in der Muskulatur auftritt:



Die *Linksmilchsäure* erhält man aus  $\alpha$ -Ammoniumlaktat, wenn man darin den Linksmilchsäure-Bazillus (*Bacillus acidi laevolactici*) züchtet, während man aus derselben Ausgangsverbindung durch den Schimmelpilz *Penicillium glaucum* das Ammoniumlaktat der Rechtsmilchsäure erhält. Diese Verhältnisse zeigen die überaus feine Spezialisierung der einzelnen Fermente auf bestimmte Substrate. Wie ein bestimmter Schlüssel nur ein bestimmtes Schloß öffnet, so ist auch die Fermentwirkung ganz spezifisch.

[841] **Die Apfelsäure.** Zu den mehrbasischen Oxy-säuren gehört die Apfelsäure, die ebenso wie die Weinsäure und die Zitronensäure im Pflanzenreiche weit verbreitet ist. Besonders reichlich kommt sie in den Früchten vor. Die Apfelsäure besitzt die Formel einer Oxybernsteinsäure:  $\text{HOOC} \cdot \overset{*}{\text{CH}}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Man nimmt an, daß die Apfelsäure im pflanzlichen Stoffwechsel durch oxydativen Abbau der Zucker entsteht. Sie ist die wichtigste Säure in den Früchten der gemäßigten Zonen, wo sie besonders reichlich in den unreifen Äpfeln, Stachelbeeren, Johannisbeeren und Vogelbeeren auftritt und aus letzteren gewonnen wird. Man findet sie aber auch reichlich in den Sukkulenten (z. B. Fetthenne) und in den Tabakblättern. Die Formel der Apfelsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom(\*). Daher gibt es zwei optisch aktive Säuren und eine inaktive Form. Die natürliche Apfelsäure ist linksdrehend.

Die Apfelsäure ist eine mehrbasische Oxyssäure, nämlich Monoxybernsteinsäure. Sie kommt besonders in den Früchten der gemäßigten Zonen vor und entsteht im pflanzlichen Stoffwechsel durch oxydativen Abbau von Zucker. Man gewinnt sie besonders aus unreifen Vogelbeeren. Es gibt zwei optisch aktive Apfelsäuren, da das Molekül ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt; die natürliche Apfelsäure ist linksdrehend.

[842] **Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Molekül.** Die Formel der Weinsäure unterscheidet sich von derjenigen der Apfelsäure nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms. Weinsäure ist Dioxybernsteinsäure und hat die Strukturformel  $\text{HOOC} \cdot \overset{*}{\text{CH}}(\text{OH}) \cdot \overset{*}{\text{CH}}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ . Aus der Formel ersehen wir, daß im Molekül der Weinsäure zwei gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind, welche die gleichen Substituenten besitzen. Verbindungen mit zwei ungleichwertigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen, d. h. zwei Kohlenstoffatomen, welche verschiedene Substituenten besitzen, bilden vier optisch aktive Isomere aus:

Die Weinsäure ist eine Dioxybernsteinsäure, deren Molekül zwei gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome aufweist. Beim Auftreten von zwei ungleichwertigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Molekül gibt es vier optisch aktive Isomere, zu denen noch zwei inaktive Kombinationen hinzutreten. Bei drei ungleichwertigen asymmetrischen C-Atomen erhöht sich die Zahl der optisch aktiven Isomeren auf 8.

|        |               |        |        |        |       |
|--------|---------------|--------|--------|--------|-------|
| C(abc) |               | rechts | rechts | links  | links |
|        | liefert die   |        |        |        |       |
| C(def) | Kombinationen | rechts | links  | rechts | links |

Zu diesen optisch aktiven Kombinationen treten noch zwei inaktive Kombinationen hinzu, die aus gleichen Mengen von

|        |       |     |        |        |
|--------|-------|-----|--------|--------|
| rechts | links |     | rechts | links  |
|        | +     |     |        | +      |
| rechts | links | und | links  | rechts |

bestehen.



Bei Anwesenheit von drei ungleichwertigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen erhöht sich die Zahl der optisch aktiven Isomeren auf  $2^3 = 8$ , da jede der angeführten vier Komponenten mit einem rechtsdrehenden oder linksdrehenden dritten Kohlenstoffatom verbunden sein kann, wozu noch die inaktiven Kombinationen kommen, die durch Zusammentreten von je zwei aktiven, aber entgegengesetzt drehenden Isomeren entstehen.

[843] **Der Bau des Weinsäuremoleküls.** Die Weinsäure gehört zu den am längsten bekannten Säuren. Sie bildet farblose, rhombische Kristalle und gibt mit wenig Wasser eine stark saure Lösung. Das Molekül der Weinsäure besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, welche gleichwertig sind, d. h. welche die gleichen Substituenten besitzen. Daher gibt es nur zwei optisch aktive Weinsäuren, nämlich eine rechtsdrehende und eine linksdrehende. Ferner kennen wir zwei inaktive Kombinationen, von denen die eine Form eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Kohlenstoffgruppe im Molekül enthält (Mesoweinsäure), während die andere eine Mischung rechtsdrehender und linksdrehender Moleküle darstellt (Traubensäure). Daher kann man die Traubensäure durch Mischung äquivalenter Mengen von d- und l-Weinsäure gewinnen und ebenso in ihre aktiven Komponenten zerlegen, was bei der Mesoweinsäure unmöglich ist, da sie nur aus Molekülen einer Art besteht. Nach der Traubensäure (*acidum racemicum*) nennt man Gemische rechts- und linksdrehender Verbindungen racemische Gemische. Die Abb. 229-231 zeigen uns die Raummodelle der Weinsäuremoleküle. Bei der *Rechtsweinsäure* (Abb. 229) baut sich das Molekül aus zwei Tetraedern auf, die jeweils im Schwerpunkt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom tragen. Von diesen C-Atomen aus gesehen folgen die Substituenten H, OH und COOH im Sinne der Uhrzeigerdrehung aufeinander. Bei der *Linksweinsäure* (Abb. 230), die in der Natur am häufigsten vorkommt, folgen die drei Substituenten, vom C-Atom aus gesehen, jeweils im Sinne der umgekehrten Uhrzeigerdrehung aufeinander. Die *Traubensäure*, als inaktive Form, enthält gleich viele Moleküle der beiden aktiven Stereoisomeren. Bei der *Mesoweinsäure* (Abb. 231), als der zweiten inaktiven Form, drehen beide Molekülhälften das Licht in entgegengesetzter Richtung, so daß sich ihre optische Wirkung aufhebt.

Das Molekül der Weinsäure weist zwei gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome auf. Daher besitzt die Weinsäure zwei optisch aktive Kombinationen, die d- und l-Weinsäure. Die Moleküle der Mesoweinsäure bestehen aus einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Gruppe, während die Traubensäure aus gleich viel rechtsdrehenden und linksdrehenden Molekülen besteht.

Die optisch aktiven Verbindungen zeigen Gleichheit ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften. Sie weichen nur in ihrem Drehungsvermögen ab. Zahlreiche optisch aktive Verbindungen zeigen außerdem spiegelbildlich gestaltete Kristalle.

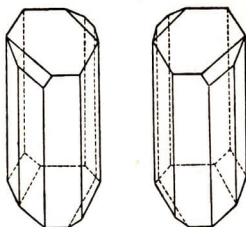
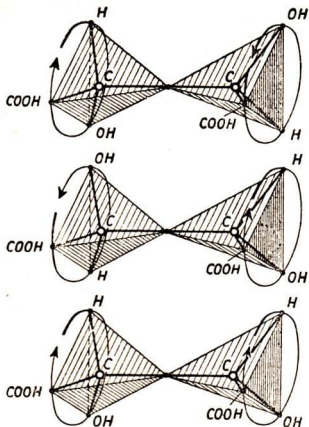
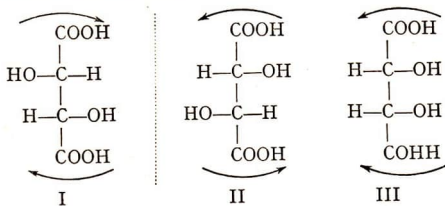


Abb. 232  
Kristallbilder der beiden optisch aktiven  
Natriumammoniumtartrate

Abb. 229–231. Raummodelle der Weinsäure-Moleküle  
d-Weinsäure (oben)  
l-Weinsäure (Mitte)  
Mesoweinsäure (unten)

Das gleiche Bild ergibt sich beim Betrachten der Projektionsformeln, die sich unmittelbar aus den Raummodellen ableiten lassen.



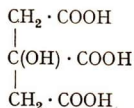
Die Projektionsformeln I und II verhalten sich zur Ebene wie Bild und Spiegelbild. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Verbindungen stimmen bis auf das Drehungsvermögen überein. Viele dieser optisch aktiven Verbindungen zeigen außer den spiegelbildlich aufgebauten Molekülen auch noch spiegelbildlich gestaltete Kristalle. So sehen Sie z. B. in Abb. 232 die spiegelbildliche Stellung der einzelnen Flächen an den Kristallen der Natriumammoniumtartrate  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

[844] **Die Weinsäure und ihre Salze.** Die d-Weinsäure findet sich besonders im Saft der Weintrauben als saures Kaliumsalz  $\text{HOOC} \cdot \overset{*}{\text{CH}}(\text{OH}) \cdot \overset{*}{\text{CH}}(\text{OH}) \cdot \text{COOK}$ , das in Wasser schwer löslich ist. Durch den bei der Gärung des Traubensaftes entstehenden Alkohol wird dieses Salz beim Lagern des Weines an den Wänden der Fässer kristallin ausgeschieden (roher Weinstein), da es in verdünntem Alkohol noch schwerer löslich ist als in Wasser. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure gewinnt man aus dem Weinstein die Weinsäure. Diese dient als Säuerungsmittel in Fruchtesenzen und Limonaden und in Mischung mit doppeltkohlensaurem Natron als Backpulver und Brausepulver. Die Salze der Weinsäure heißen *Tartrate*. Wird eine heiße Lösung von saurem Kaliumtartrat mit Sodalösung versetzt, so bildet sich das Kaliumnatriumtartrat



das auch als Seignettesalz bezeichnet wird. Beim Mischen von Kupfersulfatlösung und Seignettesalzlösung mit Natronlauge oder Kalilauge entsteht die *Fehlingsche Lösung*, aus der sich beim Erwärmen mit Traubenzucker gelbes Kupfer(1)hydroxyd  $\text{CuOH}$  ausscheidet, das bei stärkerem Erhitzen in rotes Kupfer(1)oxyd  $\text{Cu}_2\text{O}$  übergeht. Diese Reaktion dient als Zuckernachweis im Harn von Zuckerkranken. Die Fehlingsche Lösung ist Reagens auf Aldehyde, welche aus ihr rotes  $\text{Cu}_2\text{O}$  ausscheiden.

[845] **Die Zitronensäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ .** Die Zitronensäure ist eine dreibasische Säure, die mit einem Molekül Kristallwasser farblose Kristalle bildet. Ihre Strukturformel weist folgendes Bild auf:



Sie ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet und bildet die vorherrschende Säure in den Zitronen und Orangen, in der Ananas, in den Heidelbeeren, Johannisbeeren, Himbeeren und Erdbeeren. Früher gewann man sie aus dem Saft der Zitrone, der etwa 6% freie Zitronensäure enthält. Heute wird die Zitronensäure durch Vergärung

Die Weinsäure findet sich besonders im Saft der Weintrauben als saures Kaliumtartrat. Dieses wird bei der alkoholischen Gärung kristallin ausgeschieden, da es in alkoholischen Flüssigkeiten noch weniger löslich ist als im Wasser. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht aus ihm Weinsäure, die als Säuerungsmittel für Limonaden und Fruchtesenzen und in Verbindung mit Natriumbikarbonat als Backpulver und Brausepulver Verwendung findet. Seignettesalz ist ein Natrium-Kalium-Tartrat, das mit vier Molekülen Kristallwasser kristallisiert. Seignettesalz und Kupfersulfatlösung ergeben beim Vermischen mit Alkalilauge die Fehlingsche Lösung, die zum Zuckernachweis verwendet wird.

Die Zitronensäure ist eine dreibasische Säure, die sich besonders in Zitronen, Orangen, Heidel-, Johannis- und Erdbeeren findet.

Sie spielt als Stoffwechselprodukt eine wichtige Rolle.

von Glukose, Maltose, Rohrzucker und Melasse durch bestimmte Schimmelpilze (*Aspergillus niger* u. a.) dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine oxydative Gärung, die nur bei Luftzutritt erfolgt; sie liefert eine Ausbeute bis etwa 50% des Ausgangsmaterials an Zitronensäure. Die Zitronensäure ist symmetrisch gebaut und daher auch optisch inaktiv. Man verwendet sie zur Bereitung erfrischender Getränke (Limonaden) und als saure Komponente verschiedener Heilmittel, ferner auch im Baumwolldruck. Im tierischen und menschlichen Eiweißstoffwechsel scheint der Zitronensäure eine wichtige Rolle zuzukommen; man findet sie in der Milch und in kleinen Mengen auch im Blute und im Harn.

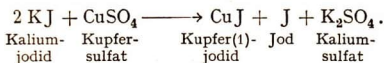
## 114. Kapitel: Die Abkömmlinge der Blausäure und der Kohlensäure

### A. Lehrgang

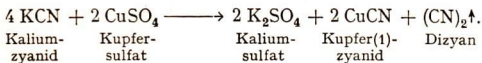
### B. Kurzfassung

[846] **Das Zyan.** Gay-Lussac erkannte zuerst das Zyan (CN) als das freie Radikal der Zyanverbindungen und bereitete damit die später entwickelte Radikaltheorie [152] vor.

Bei der Einwirkung von Kaliumjodid auf Kupfersulfat entsteht nicht, wie man erwarten könnte, Kupfer(2)-jodid, sondern Kupfer(1)jodid und freies Jod:



Ganz analog verläuft die Reaktion zwischen Kaliumzyanid und Kupfersulfat:



Wie das Kalium-Metall im Chlorstrom zu Kaliumchlorid verbrennt, so verbrennt es auch in einer Zyan-Atmosphäre zu Kaliumzyanid KCN. Beim Einleiten von Chlor in Kalilauge entstehen KCl und KOCl und analog beim Einleiten von Zyangas KCN (Kaliumzyanid) und KOCN (Kaliumzyanat). So zeigt das Zyan (CN) große Ähnlichkeit mit den einwertigen

Zyan wurde zuerst von Gay-Lussac als das freie Radikal der Zyanverbindungen erkannt. In vieler Hinsicht reagiert es ähnlich wie die einwertigen Halogene. Es ist ein einwertiges Radikal, in dem Kohlenstoff an dreiwertigen Stickstoff gebunden ist. Normalerweise legen sich zwei Zyangruppen zu Dizyan (CN)<sub>2</sub> zusammen, das bei erhöhter Temperatur zu

Parazyan (CN)<sub>x</sub> polymerisiert. Mit Wasserstoff bildet es Zyanwasserstoff HCN.



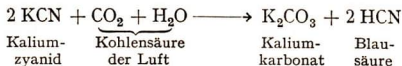
**Halogenen.** Im Zyan verbindet sich der dreiwertige Stickstoff mit dem vierwertigen Kohlenstoff; es bleibt eine Wertigkeit des Kohlenstoffs unbesetzt, und wir haben im Zyan ein einwertiges Radikal vor uns:  $-(C\equiv N)$ . Zwei Zyanradikale vereinigen sich zu einem Molekül  $N\equiv C-C\equiv N$  oder  $(CN)_2$ , das man als *Dizyan* bezeichnet. Zyan verhält sich in dieser Beziehung wie ein einfaches zweiatomiges Gas. Erhitzt man Dizyan unter Luftabschluß auf etwa 500° C, so polymerisiert es zu Parazyan  $(CN)_x$ , das bei 800° C wieder in Dizyan zerfällt.

Wie das Chlor, so vereinigt sich auch das Zyan mit Wasserstoff bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen oder bei erhöhter Temperatur (500° C) zu Zyanwasserstoff HCN, und auch die Metallverbindungen des Zyans werden durch verdünnte anorganische Säuren unter Bildung von Zyanwasserstoff zerlegt.

[847] **Der Zyanwasserstoff.** Blausäure oder Zyanwasserstoff  $H-C\equiv N$  ist eine bei  $-14^\circ C$  erstarrende Flüssigkeit, die schon bei  $26^\circ C$  siedet. Sie riecht nach bitteren Mandeln. Blausäure ist im Amygdalin der bitteren Mandeln enthalten und wird daraus durch das Enzym Emulsin abgespalten. Blausäure tritt auch in anderen Fällen durch enzymatische Hydrolyse stickstoffhaltiger Verbindungen auf und findet sich daher häufig im Pflanzenreiche.

Blausäure gehört zu den stärksten Giften; bereits 0,05 g wirken tödlich auf den Menschen. HCN setzt die Oxydationsenergie der Körperzellen herab, indem sie die eisenhaltigen Oxydationsfermente durch Bildung komplexer Eisenverbindungen unwirksam macht [849]. Wegen ihrer Giftigkeit wird die Blausäure vielfach zur Schädlingsbekämpfung verwendet.

Die Blausäure ist eine schwache Säure. Sie ist so schwach, daß sie den Lackmusfarbstoff kaum noch rötet und teilweise aus ihren Salzen schon durch die schwache Kohlensäure der Luft in Freiheit gesetzt wird:



Die Salze der Blausäure heißen Zyanide.

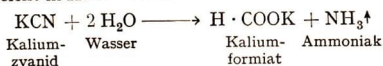
[848] **Die Zyanide.** Das Natriumzyanid wird in beträchtlichen Mengen hergestellt und dient hauptsäch-

Blausäure erstarrt bei  $-14^\circ C$  und siedet bei  $26^\circ C$ . Sie riecht nach bitteren Mandeln und wirkt als eines der stärksten Gifte, indem sie den Eisengehalt der Oxydationsfermente in den lebenden Zellen zu komplexen Verbindungen umwandelt und damit unwirksam macht.

Die Blausäure gehört zu den sehr schwachen Säuren; sie rötet Lackmusfarbstoffe kaum noch und wird bereits durch die sehr schwache Kohlensäure aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt. Ihre Salze sind die Zyanide.

Natriumzyanid NaCN  
und Kaliumzyanid KCN

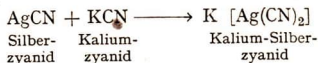
lich zur Auslaugung von Gold und Silber aus ihren zerkleinerten Erzen (Zyanidlaugerei; [573] und [580]). Zusammen mit dem Kaliumzyanid gehört es zu den stärksten Giften, da es bereits durch Einwirkung von Kohlensäure der Luft unter Bildung von Blausäure zersetzt wird [847]. Daher riechen KCN und NaCN immer nach Blausäure. Da das Kalium-Ion eine starke Base und das Zyan-Ion eine schwache Säure bildet, ist Kaliumzyanid in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten und zeigt stark alkalische Reaktion. Diese wässrige Lösung ist aber nicht beständig, sondern zersetzt sich leicht in Kaliumformiat und Ammoniak:



Wie das Silber-Ion mit dem Chlor-Ion eine weiße, käsige Fällung von Silberchlorid ergibt, so bildet das Silber-Ion mit dem Zyanradikal ebenfalls eine weiße, käsige Fällung von Silberzyanid:

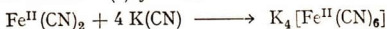


Der weiße Niederschlag von Silberzyanid löst sich aber bei Zusatz von überschüssigem Kaliumzyanid wieder auf, weil sich dann lösliche komplexe Silberzyan-Ionen bilden:



Es sind dann keine freien Silber-Ionen und Zyan-Ionen mehr vorhanden. In der gleichen Weise bildet sich auch das Kalium-Goldzyanid  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ , das zur galvanischen Vergoldung viel verwendet wird.

[849] **Komplexe Eisen-Zyan-Verbindungen.** In ähnlicher Weise bildet sich beim Zusammenbringen von Eisen(2)salzen mit Kaliumzyanidlösung ein rotbrauner Niederschlag von Eisen(2)zyanid  $\text{Fe}(\text{CN})_2$ . Beim Erwärmen mit überschüssigem Kaliumzyanid löst sich auch dieser rotbraune Niederschlag wieder auf, und es bildet sich Eisen(2)zyan-Ion:



Den sechs negativen Wertigkeiten der sechs Zyangruppen stehen die zwei positiven Wertigkeiten des Eisen(2)-

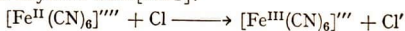
gehören zu den starken Giften. Sie dienen hauptsächlich in der Zyanidlaugerei zum Auslaugen von Gold und Silber aus den zerkleinerten Erzen. Der Kohlensäuregehalt der Luft macht aus ihnen ständig Blausäure frei, so daß sie immer nach Blausäure riechen. Ihre wässrigen Lösungen sind unbeständig und reagieren durch Hydrolyse stark alkalisch.

Mit Silber-Ion ergibt das Zyan-Ion eine weiße Fällung von Silberzyanid. Diese löst sich im Überschuß von KCN unter Bildung komplexer Silberzyan-Ionen  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$  wieder auf.

Eisen-Ionen treten mit Zyan-Ionen unter Bildung von Eisenzyanid zusammen. Dieses löst sich im Überschuß von KCN unter Bildung des komplexen Eisen(2)-zyan-Ions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  auf. Kalium-Eisen(2)-zyanid heißt nach seiner früheren Gewinnung aus Blut auch gelbes Blutlaugensalz. Es wird aus

Ions gegenüber, so daß das komplexe Eisen(2)zyanion vier freie Wertigkeiten besitzt.  $K_4[Fe(CN)_6]$  heißt Kalium-Eisen(2)zyanid oder *gelbes Blutlaugensalz*. Es ist das häufigste von allen komplexen Zyaniden und wird aus der verbrauchten Reinigungsmasse der Gaswerke gewonnen [364], welche den HCN-Gehalt des Gases abfängt und an Eisen bindet. Früher gewann man das gelbe Blutlaugensalz durch Erhitzen stickstoffhaltiger tierischer Abfälle (vor allem Blut) mit Pottasche und Eisenfeilspänen, wodurch der Name der Verbindung seine Erklärung findet.

Das gelbe Blutlaugensalz kristallisiert in schwefelgelben, prismatischen Formen von der Formel  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  aus und dient zur Darstellung aller anderen Zyanverbindungen. Es ist nicht giftig, da es keine Zyan-Ionen bildet. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kalium-Eisen(2)zyanid wechselt die gelbe Färbung der Lösung in Braun. Das Chlor geht in den Anionen Zustand über, indem es ein Elektron aufnimmt, wodurch das Eisen(2)zyan-Ion zu Eisen(3)zyan-Ion oxydiert wird [519 b]:



Das gelbe Blutlaugensalz oder Kalium-Eisen(2)zyanid geht in das *rote Blutlaugensalz* oder Kalium-Eisen(3)zyanid  $K_3[Fe(CN)_6]$  über. Dieses bildet eine rötlichgelbe Lösung, aus der rubinrote Prismen auskristallisieren. Die wässrige Lösung des roten Blutlaugensalzes wird bisweilen als Oxydationsmittel benutzt, da dieses durch Elektronenaufnahme leicht wieder in gelbes Blutlaugensalz übergeht:



Ähnliche komplexe Salze entstehen auch mit den Schwermetallen Kobalt, Mangan und Platin.

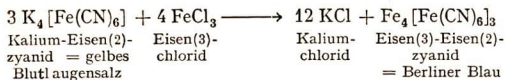
**[850] Die Blutlaugensalz-Reaktionen mit den Eisensalzen.** Wird eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Eisen(3)salzlösungen versetzt, so bildet sich eine intensive Blaufärbung aus. Die entstehende kolloid gelöste, blaue Verbindung hat dem Zyanwasserstoff den Namen „Blausäure“ eingebracht.

Die intensive Färbung ist auf die gleichzeitige Anwesenheit zweier verschiedener Wertigkeitsstufen des gleichen Elementes zurückzuführen.

Bei Anwendung überschüssiger Eisen(3)-Ionen entsteht ein blauer Niederschlag:

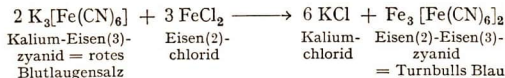
der Gasreinigungsmasse gewonnen und ist die häufigste komplexe Eisenzyanverbindung. Es kristallisiert in schwefelgelben Prismen mit 3 Molekülen Kristallwasser aus und dient zur Herstellung aller anderen Zyanverbindungen. Beim Einleiten von Chlor erfolgt eine Oxydation des Eisen(2)zyan-Ions zu Eisen(3)zyan-Ion, wobei die Farbe der Lösung von Gelb in Rotbraun umschlägt. Das gelbe Blutlaugensalz ist zu rotem Blutlaugensalz oder Kalium-Eisen(3)zyanid oxydiert worden. Dieses kristallisiert in rubinroten Prismen aus und wird verschiedentlich als Oxydationsmittel verwendet, da es unter Elektronenaufnahme wieder in gelbes Blutlaugensalz übergeht.

Gelbes Blutlaugensalz bildet mit Eisen(3)-Ionen eine blaue Fällung von Eisen(3)-Eisen(2)zyanid = Berliner Blau. Ebenso bildet rotes Blutlaugensalz mit Eisen(2)-Ionen eine blaue Fällung von Eisen(2)-Eisen(3)zyanid = Turnbulls Blau. Beide Reaktionen dienen als empfindlicher Nachweis zur Erkennung



Es entsteht Eisen(3)-Eisen(2)-zyanid, das man als *Berliner Blau* bezeichnet. Ein ähnlicher blauer Niederschlag entsteht auch bei der Einwirkung von Eisen(2)-salzen auf rotes Blutlaugensalz:

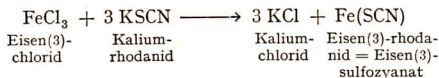
von  $\text{Fe}^{+++}$  bzw.  $\text{Fe}^{++}$  in der Analyse. In der Praxis verwendet man die tiefblauen Verbindungen als Farbstoffe, deren in-



Berliner Blau und Turnbulls Blau werden als Farben verwendet; da der Niederschlag in Wasser unlöslich ist, spricht man von „Echtfärbung“. Die Entstehung der Niederschläge dient als empfindliches Reagens auf  $\text{Fe}^{+++}$  bzw.  $\text{Fe}^{++}$  in der analytischen Praxis.

tensive Färbung auf die gleichzeitige Anwesenheit zweier Wertigkeitsstufen des gleichen Elementes zurückzuführen ist.

[851] **Rhodankalium.** Dem Kaliumzyanat KOCN entspricht als Sulfosalz das Rhodankalium  $\text{K} \cdot \text{SCN}^1$ ). Es findet sich neben anderen Rhodaniden in kleinen Mengen im Speichel und im Harn; es ist nicht giftig. Rhodankalium ist das Salz der *Rhodanwasserstoffsäure* HSCN. Man verwendet es im Laboratorium als eines der empfindlichsten Reagenzien auf Eisen(3)salze, mit denen es blutrot gefärbte Lösungen von Eisen(3)rhodanid ergibt:



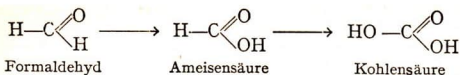
Rhodankalium KSCN ist das Salz der Rhodanwasserstoffsäure HSCN. Es findet sich in geringen Mengen im Speichel und Harn. Rhodankalium bildet beim Zusammentreffen mit Eisen(3)salzen blutrote Lösungen von Eisen(3)rhodanid. Da die Reaktion sehr empfindlich ist, dient Rhodankalium als Reagens auf Eisen(3)salze.

[852] **Die Kohlensäure.** In freiem Zustande ist die Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  nicht bekannt; sie kommt nur in wässrigen Lösungen vor. Sie zerfällt äußerst leicht in Wasser und ihr Anhydrid  $\text{CO}_2$ . In wässriger Lösung ist sie nur in sehr geringer Menge neben ihren Zerfallsprodukten existenzfähig. Die Kohlensäure ist also eine sehr schwache, zweibasische Säure. Die Kohlensäure und ihre Salze stehen an der Grenze zwischen der anorganischen und der organischen Chemie. Sie wurden im Rahmen der anorganischen Chemie besprochen (45. Kapitel). Man kann die Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  aber auch als Oxyameisensäure auffassen:

Die Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  und ihre Salze, die Karbonate, werden der anorganischen Chemie zugeteilt. Man kann die Kohlensäure aber auch als eine Oxyameisensäure  $\text{HO} \cdot \text{COOH}$  auffassen. Deren Abkömmlinge werden der organischen Chemie zugerechnet.

<sup>1)</sup> rhodon (griech.) = Rose

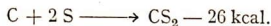




Kohlensäure verhält sich also zur Ameisensäure wie die Oxyessigsäure zur Essigsäure. Ihre Abkömmlinge sind für die organische Chemie von großer Wichtigkeit.

[853] **Schwefelkohlenstoff.** Werden im Kohlendioxydmolekül  $\text{CO}_2$  die beiden Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt, so erhalten wir Schwefelkohlenstoff  $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{S} \end{array}$ .

Der Schwefelkohlenstoff entsteht unter Wärmebindung, wenn man Schwefeldämpfe unter Luftabschluß über glühende Kohlen leitet:



Der rohe Schwefelkohlenstoff ist eine übelriechende Flüssigkeit, die Schwefel und Schwefelwasserstoff enthält, von denen sie durch Destillation getrennt werden kann. Reiner Schwefelkohlenstoff ist eine fast farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von ätherischem Geruch, in der sich nach kurzer Zeit bereits wieder stinkende Zersetzungsprodukte bilden. Er siedet schon bei  $46^\circ \text{C}$ , ist in Wasser nicht löslich und sehr leicht entzündlich. Mit der Luft bilden Schwefelkohlenstoffdämpfe explosive Gemische. Die Schwefelkohlenstoffdämpfe sind giftig.  $\text{CS}_2$  ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Fette und Öle, für Schwefel und Phosphor. Er wird in großen Mengen bei der Herstellung von Viskose-Kunstseide und Zellwolle verbraucht.

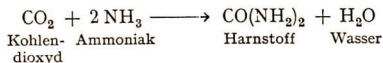
Wird der Sauerstoffgehalt des Kohlendioxyds durch Schwefel ersetzt, so entsteht der Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$ . Technisch gewinnt man ihn beim Überleiten von Schwefeldämpfen unter Luftabschluss über glühende Kohlen. Schwefelkohlenstoff ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, die leicht verdampft, und deren Dämpfe mit der Luft explosive Gemenge bilden. Die Dämpfe sind giftig. Schwefelkohlenstoff ist ein Lösungsmittel für S und P, für Fette und Öle. Es wird in der Viskose-Kunstseide- und Zellwolle-Fabrikation in großer Menge verbraucht.

[854] **Der Harnstoff.** Wenn wir beide Hydroxylgruppen der Kohlensäure (= Oxyameisensäure) durch Amidogruppen  $-\text{NH}_2$  ersetzen, so entsteht das Kohlensäurerediamid  $\text{O} = \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$ , das den Namen Harnstoff trägt.

Die Amide sind z. T. in Wasser, sämtlich aber in Alkohol löslich und zerfallen beim Kochen mit Wasser leicht in Säure und Ammoniak. Der Harnstoff ist eine äußerst schwache Base; daher sind seine Salze weitgehend hydrolytisch gespalten. Der Harn des Menschen, dessen tägliche Menge etwa 1500 g beträgt, ent-

Der Harnstoff ist ein Kohlensäurediamid mit der Formel  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Er ist eine sehr schwache Base, deren Salze hydrolytisch gespalten sind. Harnstoff ist zu etwa 2% im Harn des Menschen enthalten. Er entsteht als Endprodukt der Umwandlung stickstoffhaltiger Nahrungsmittel im Körper. Technisch wird er durch Einwirkung von Kohlen-

hält etwa 2% Harnstoff. Seine Menge hängt naturgemäß von der Art der Nahrungsmittel ab, denn Harnstoff entsteht als Endprodukt der Umwandlung stickstoffhaltiger Substanzen im Körper. Technisch gewinnt man den Harnstoff durch Erhitzen von Ammoniak und Kohlendioxyd unter Druck auf 150°C und unter Mitwirkung eines Katalysators.

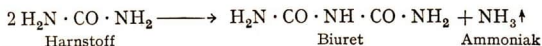


● Versuch 307: Zersetzung des Harnstoffes durch Laugen. *Erhitzen Sie Harnstoff mit Kalilauge! Es entwickelt sich Ammoniak. (Nachweis des Ammoniaks!)*

● Versuch 308: Herstellung von Biuret. *Erhitzen Sie Harnstoff! Zunächst schmilzt er, dann entweicht NH<sub>3</sub>, während Biuret als feste Masse zurückbleibt.*

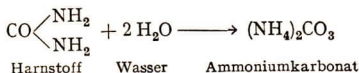
● Versuch 309: Biuretreaktion. *Lösen Sie den erkalteten Rückstand des Versuches 308 in Alkalien auf, und fügen Sie wenige Tropfen einer Kupfervitriollösung hinzu! Es entsteht eine lebhaft violette Färbung (Biuretreaktion).*

Beim Erhitzen mit Basen oder Säuren wird Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Beim Erhitzen von Harnstoff über den Schmelzpunkt entwickelt sich Ammoniak, und es entsteht *Biuret*.



Biuret kristallisiert in langen Nadeln aus. In alkalischer Lösung gibt es mit Kupfersulfat eine charakteristische violettrote Färbung, die Biuretreaktion, die zum Erkennen von Eiweißstoffen dient. Die Violett-färbung beruht auf der Bildung einer komplexen Verbindung aus zwei Mol Biuret, zwei Mol KOH und einem Mol CuO.

Wässrige Harnstofflösungen zersetzen sich unter Bildung von Ammoniak und Kohlendioxyd; diese Zersetzung wird durch Bakterien beschleunigt.

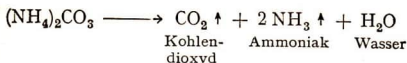


dioxyd auf Ammoniak bei erhöhter Temperatur und hohem Druck und unter Mitwirkung von Katalysatoren hergestellt. Beim Erhitzen des Harnstoffs über den Schmelzpunkt entsteht Biuret, während Ammoniak entweicht. Die alkalische Lösung von Biuret ergibt mit CuSO<sub>4</sub> eine lebhaft rotviolette Färbung (Biuretreaktion).

Im Boden werden wässrige Harnstofflösungen unter Mitwirkung von Bakterien in Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasser zersetzt. Darauf beruht die Anwendung des technisch hergestellten Harnstoffs als Stickstoffdüngemittel.

Mit Formaldehyd kondensiert der Harnstoff zu thermoplastischen Massen (Pollopas), welche hochmolekulare Ketten und Netze bilden.

Durch Erhitzen und Pressen werden sie gehärtet und bilden neben den Phenolharzen sehr wichtige Kunststoffe.



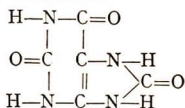
Die gleiche Zersetzung findet im Boden statt. Daher verwendet man den Harnstoff als Stickstoffdüngemittel. Der gebildete Ammoniak wird im Boden durch nitrifizierende Bakterien zu Salpetersäure oxydiert, die sich mit den Bodensalzen zu Salpeter umsetzt.

Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd werden heute als thermoplastische Massen (Pollo-pas) großtechnisch verwendet. Es sind hochmolekulare Ketten und Netze mit folgendem Bauplan:



Harnstoffharze sind wie die Phenolharze durch Pressen in der Wärme härter, wobei die Kondensation weiter fortschreitet.

[855] **Die Harnsäure.** Die Harnsäure zeigt eine verwickelte chemische Zusammensetzung. Es ist eine schwer lösliche Verbindung, die sich hauptsächlich im Harn der Vögel und Reptilien findet und nur in sehr geringen Mengen auch im menschlichen Harn vorkommt (täglich etwa 1 g). Im Harnsäuremolekül sind zwei Harnstoffreste enthalten, die durch eine Kohlenstoffbrücke verbunden sind:



Bei gewissen Erkrankungen entsteht im Körper des Menschen ein Übermaß von Harnsäure, die sich wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit in den Gelenken (Gichtknoten) oder in der Harnblase (Blasensteine) absetzt. Von der Harnsäure läßt sich das Alkaloid *Kaffein*<sup>1)</sup> ableiten, das in den Kaffeebohnen (etwa 1%) und in den Teeblättern (2–3%), sowie in der Kolanuß vorkommt. In den Kakaobohnen findet sich das Theobromin.

Die Harnsäure kommt im Menschenharn nur in geringer Menge, in größeren Mengen hingegen im Harn der Vögel und Reptilien vor. In ihrem Molekül sind zwei Harnstoffreste enthalten; es zeigt einen verwickelten Bau. Harnsäure ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich bei bestimmten Erkrankungen in den Gelenken als Gichtknoten und in der Blase steinartig ab. Harnsäurederivate sind die Alkaloide Kaffein und Theobromin.

<sup>1)</sup> Sprich: Kaffe-in!

## 115. Kapitel: Die Amine und die Aminosäuren

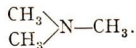
### A. Lehrgang

### B. Kurzfassung

[856] **Die Amine.** Die Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff, die Kohlenhydrate Verbindungen von Kohlenstoff mit den Elementen des Wassers, dem Sauerstoff und dem Wasserstoff. In den Aminen lernen wir nunmehr Kohlenstoffketten kennen, in denen außerdem Stickstoff chemisch gebunden ist.

Als Amine faßt man Verbindungen zusammen, die sich vom Ammoniak  $\text{NH}_3$  ableiten lassen, indem dessen Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden. Die Amine werden nach den Kohlenwasserstoffresten benannt, die an Stickstoff gebunden sind.

[857] **Die Alkylamine.** Wenn wir ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch die Methylgruppe  $-\text{CH}_3$  ersetzen, so erhalten wir das *Methylamin*  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ . Durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen entsteht das Dimethylamin  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{>NH}$  und durch Ersatz von drei Wasserstoffatomen das Trimethylamin



Wir können das Methylamin auch von dem Kohlenwasserstoff Methan ableiten, wenn wir ein Wasserstoffatom durch die Aminogruppe  $-\text{NH}_2$  ersetzen. Daher kann man das Methylamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$  auch als Aminomethan bezeichnen.

[858] **Die Reaktion der Amine mit Säuren.** Wenn Ammoniak mit Salzsäure zusammentritt, so bildet sich durch Addition Ammoniumchlorid oder Salmiak:



Die gleiche Additionsfähigkeit mit Säuren zeigen die Alkylamine:



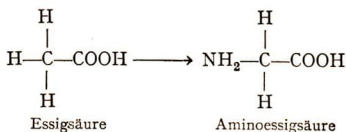
Die Amine sind Verbindungen, die sich von Ammoniak  $\text{NH}_3$  durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch Kohlenwasserstoffreste ableiten lassen.

Die Alkylamine entstehen durch Ersatz der Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkyl. So leiten sich vom Ammoniak durch stufenweisen Ersatz der Wasserstoffatome die Verbindungen Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin ab.

Aus Ammoniak und Salzsäure entsteht durch Addition Salmiak. Die gleiche Additionsfähigkeit zeigen die Alkylamine mit Salzsäure.



**[859] Die Aminoessigsäure.** Wenn wir in Fettsäuren den an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoff (also nicht den Wasserstoff der Karboxylgruppe!) durch die Aminogruppe  $\text{-NH}_2$  ersetzen, so erhalten wir die *Aminosäuren*. Diese sind als Bausteine der Eiweißverbindungen sehr wichtig. Beim Ersatz eines Wasserstoffatoms der Essigsäure durch die Aminogruppe entsteht die Aminoessigsäure:



Die Aminoessigsäure entsteht beim Kochen von Leim mit verdünnter Schwefelsäure; wegen ihres süßen Geschmacks wird sie auch als Leimsüß oder Glykokoll bezeichnet.

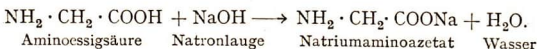
**[860] Der Aufbau der Aminosäuren.** In der gleichen Weise können wir auch aus den übrigen Fettsäuren Aminosäuren bilden.

Aus der Essigsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$  entsteht die Aminoessigsäure  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Die Propionsäure  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$  bildet Aminopropionsäure  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ . Die Buttersäure  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COOH}$  bildet die Aminobuttersäure  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{COOH}$  usw.

So sind bis heute mehr als 20 Aminosäuren bekannt geworden.

Die Aminosäuren ähneln den Hydroxyden mancher Metalle der anorganischen Chemie. Sie bilden sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze; es sind amphotere Stoffe [531].

So bildet die Aminoessigsäure mit Basen die Aminoazetate:



Mit Salzsäure vereinigt sich die Aminoessigsäure durch Addition:



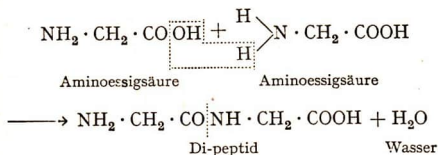
Ersetzt man in den Fettsäuremolekülen Wasserstoffatome, die an Kohlenstoff gebunden sind, durch die Aminogruppe, so entstehen die Aminosäuren.

So hat die Aminoessigsäure die Formel  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Aus allen Fettsäuren können wir Aminosäuren gewinnen, wenn wir Wasserstoff, der an Kohlenstoff gebunden ist, durch die Aminogruppe ersetzen.

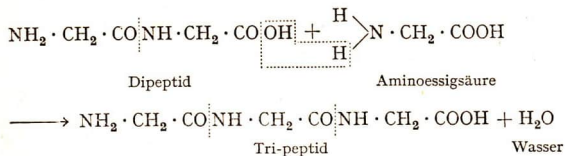
Die Aminosäuren sind amphotere Stoffe; sie bilden sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze.

[861] Die Verkettung der Aminosäuren. Die einzelnen Aminosäuren können sich untereinander verknüpfen, indem sich die Aminogruppe des einen Moleküls mit der Karboxylgruppe des anderen unter Wasserabspaltung verbindet. So vereinigen sich z. B. zwei Moleküle Aminoessigsäure nach der Gleichung:



Unter Wasserabspaltung sind die beiden Moleküle Aminoessigsäure zu einem Dipeptid zusammengetreten.

An das Dipeptid kann sich wieder ein Molekül Aminoessigsäure anlagern:



Aus dem Dipeptid hat sich ein Tripeptid aufgebaut, das aus drei Aminosäureresten besteht. Aus dem Tripeptid kann man durch Anlagerung weiterer Aminosäuren *Polypeptide* gewinnen.

Man bezeichnet also die durch Verkettung von Aminosäuren entstehenden Verbindungen allgemein als *Peptide*. Je nach der Anzahl der beteiligten Aminosäurereste erhalten sie den Namen Dipeptid (zwei Aminosäurereste), Tripeptid (drei Aminosäurereste) oder Polypeptid (viele Aminosäurereste).

[862] Die Zahl der möglichen Polypeptide. Wir kennen heute mehr als 20 Aminosäuren. Jede Aminosäure kann sowohl mit ihresgleichen als auch mit allen anderen Aminosäuren unter Wasserabspaltung Peptide bilden.

Die Aminosäuren können sich untereinander verknüpfen, indem sich die Aminogruppe des einen Moleküls mit der Karboxylgruppe des anderen unter Wasseraustritt bindet.

Aus den Aminosäuren entstehen auf diese Weise die Peptide. Nach der Anzahl der Aminosäurereste benennt man sie mit dem Namen Dipeptid, Tripeptid oder Polypeptid.

Da jede der bekannten Aminosäuren aus einer fast beliebigen Zahl ihrer eigenen Moleküle Peptide bilden kann, aber auch mit einer fast unbegrenzt

Aus zwei Aminosäuren a und b kann man folgende vier Dipeptide aufbauen: a-a, a-b, b-a und b-b. Hierbei ist a-b verschieden von b-a; wie in [861] dargestellt ist, bleibt bei der zuerst stehenden Aminosäure die Anfangsgruppe ( $\text{NH}_2$ ) erhalten, während bei der an zweiter Stelle stehenden Aminosäure die Verbindungsgruppe ( $\text{NH}$ ) auftritt.

Entsprechend den mathematischen Gesetzen ergeben drei Aminosäuren 27 verschiedene Tripeptide, und vier Aminosäuren bilden bereits 256 verschiedene Polypeptide.

Bisher gelang es Emil Fischer und anderen Forschern, bis zu 18 Aminosäurereste zu einer fortlaufenden Kette, einem Polypeptid, zu synthetisieren. Mit 18 Aminosäuregliedern aber sind durch verschiedene räumliche Anordnung der Einzelglieder nicht weniger als 64 Trillionen (= 64 000 000 000 000 000 000) verschiedene Polypeptide aufzubauen.

Das synthetisch dargestellte Polypeptid mit den 18 Aminosäureresten hat ein Molekulargewicht von 1213 und zeigt schon das Verhalten eines Eiweißstoffes, ist also ein wissenschaftlich geglückter Vorstoß in Richtung auf die Eiweißsynthese. Die bisher künstlich gewonnenen Polypeptide zeigen in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit den Albumosen und Peptonen, die als Spaltprodukte beim Abbau natürlicher Eiweißstoffe auftreten.

scheinenden Zahl von Molekülen aller anderen Aminosäuren zur Peptidbildung schreiten kann, ist die Zahl der möglichen Polypeptide unübersehbar und unvorstellbar groß.

Bisher gelang es, auf synthetischem Wege Polypeptide herzustellen, die sich aus 18 Aminosäureresten zusammensetzen.

---

## K. Zusammenfassung (111.–115. Kapitel)

---

### *111. Kapitel: Die Erzeugung künstlicher Faserstoffe*

1884 wurde das erste Verfahren zur Kunstseide-Erzeugung von dem Franzosen Chardonnet ausgearbeitet. Er nitrierte Zellulose und preßte das gelöste Zellulosenitrat durch Spinn Düsen, wobei die Spinnfäden durch Verdunstung des Lösungsmittels an der Luft erhärteten. Bei Behandlung mit Kampfer bildet Zellulosenitrat das Zelluloid aus, den ersten chemisch hergestellten Kunststoff. Kurze Zeit später wurde die Erzeugung von Kupferkunstseide aufgenommen. Ein drittes Verfahren geht von Zelluloseazetat aus, das durch Einwirkung von Eisessig auf Zellulose erhalten wird. Eine Lösung von Zelluloseazetat in Azeton erhärtet beim Pressen durch Spinn Düsen in Heißluft durch Verdunstung des Lösungsmittels. Das mit Kampfer durchgearbeitete Zelluloseazetat bildet das durchsichtige, nichtbrennbare Cellon, das zur Herstellung von Sicherheitsfilmen und von unzerbrechlichem „Glas“ Verwendung findet. Die Viskosekunstseide

ist das neueste und wichtigste Produkt der Kunstseidenerzeugung (90%). Als Ausgangsmaterial dient Holzzellulose, die durch Behandlung mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff über die Zwischenstufe des Xanthogenats in verspinnbare Viskoselösung verwandelt wird. Die Viskose wird durch Spinnbrausen in ein Fällungsbad gedrückt, in dem die Spinnfäden erhärten.

In der gleichen Weise wird Zellwolle hergestellt, wobei nur die Endbehandlung der Fäden eine andere ist. Die Spinnfäden werden zu einem Faserband vereinigt, das in kleine „Stapel“ zerschnitten wird, die den Spinnereien zur Weiterverarbeitung zugeführt werden.

### *112. Kapitel: Die Halogenabkömmlinge der Kettenkohlenwasserstoffe*

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe reagieren mit den Halogenen durch Addition, die gesättigten Kohlenwasserstoffe durch Substitution. Hierbei kann das Methan in verschiedenen Stufen über Mono-, Di- und Trichlormethan bis zum Tetrachlormethan chloriert werden.

Das *Trichlormethan*  $\text{CHCl}_3$  oder Chloroform ist ein wichtiges Lösungsmittel für Fette und Öle und wird medizinisch vor chirurgischen Operationen zur Narkose verwendet. Das *Jodoform*  $\text{CHI}_3$  dient medizinisch bei der Wundbehandlung als Antiseptikum. *Tetrachlorkohlenstoff*  $\text{CCl}_4$  ist ein wichtiges Fettlösungsmittel und dient wegen seines niedrigen Siedepunktes und wegen der hohen Dichte des nichtbrennbaren Tetrachlorkohlenstoffdampfes als Feuerlöschmittel zur Bekämpfung von Benzin- und Ölbränden. Der Dampf lagert sich über den Brandherd und schließt diesen vom Luftsauerstoff ab.

### *113. Kapitel: Mehrbasische Säuren und Oxysäuren*

Zweiwertige Alkohole können über die Zwischenstufe der Dialdehyde zu zweibasischen Säuren oxydiert werden, zu denen die Oxalsäure, die Malonsäure und die Bernsteinsäure gehören. Die Oxalsäure ist ein Endprodukt des pflanzlichen Stoffwechsels und wird in den Pflanzenzellen chemisch zu Kalziumoxalat gebunden. Die Oxalsäure ist giftig und reagiert stark sauer. Bernsteinsäure ist ein Nebenprodukt der alkoholischen Zuckergärung.

Oxysäuren besitzen außer der Karboxylgruppe auch noch Hydroxylgruppen im Molekül; sie sind Säuren und Alkohole zugleich. Durch den Eintritt der Hydroxylgruppe ins Molekül werden die Säureeigenschaften gesteigert. Zu den Oxysäuren gehören die Milchsäure, die Apfelsäure und die Weinsäure. Sie besitzen in ihren Molekülen asymmetrische Kohlenstoffatome und bilden stereoisomere Verbindungen aus. Wir unterscheiden optisch aktive (rechtsdrehende und linksdrehende) und optisch inaktive Verbindungen.

### *114. Kapitel: Die Abkömmlinge der Blausäure und der Kohlensäure*

Zyan  $\text{CN}$  ist ein einwertiges Radikal, das als Zweiergruppe unter dem Namen Dizyan  $(\text{CN})_2$  bekannt ist. Mit Wasserstoff bildet Zyan die Blausäure  $\text{HCN}$ , die zu den stärksten Giften gehört. Ihre Salze sind die Zyanide, aus denen bereits durch die Kohlensäure der Luft Blausäure freigemacht wird. Die Schwer-



metalle bilden mit dem Zyanradikal zahlreiche komplexe Verbindungen aus. Unter diesen ist das gelbe Blutlaugensalz  $K_4[Fe(CN)_6]$  das bekannteste; es wird aus der Gasreinigungsmasse in den Gaswerken gewonnen. Durch Oxydation geht das gelbe Blutlaugensalz in rotes Blutlaugensalz  $K_3[Fe(CN)_6]$  über. Beide Verbindungen dienen in der Analyse als Erkennungsmittel für  $Fe^{+++}$  bzw.  $Fe^{++}$ , mit denen sie tiefblaue Fällungen von Berliner Blau bzw. Turnbulls Blau ergeben. In ähnlicher Weise wird Rhodankalium  $KSCN$  als Reagens auf  $Fe^{+++}$  verwendet, mit dem es eine blutrot gefärbte Lösung von Eisen(3)rhodanid  $Fe(SCN)_3$  ergibt.

Vom Kohlendioxyd leitet sich der Schwefelkohlenstoff durch Substitution der beiden Sauerstoffatome durch Schwefelatome ab.  $CS_2$  ist ein wichtiges Lösungsmittel für Fette, Öle, Schwefel und Phosphor. Von der Kohlensäure als Oxyameisensäure leitet sich der Harnstoff  $CO(NH_2)_2$  als Kohlensäurediamid ab. Er geht beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung in Biuret über und kondensiert mit Formaldehyd zu den Harnstoffharzen, die als Kunstharze technische Bedeutung haben.

### 115. Kapitel: Die Amine und die Aminosäuren

Die Amine leiten sich vom Ammoniak ab, dessen Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind. Die *Aminosäuren* entstehen aus den Fettsäuren, wenn der an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoff durch die Aminogruppe  $-NH_2$  ersetzt wird. Die Aminosäuren sind die Bausteine der Eiweißverbindungen. Beim Verdauungsvorgang werden die Eiweiße durch Fermentwirkung zu Aminosäuren abgebaut.

Die Aminosäuren können sich untereinander zu großen Molekülkomplexen verketteten, indem sich die Aminogruppe eines Moleküls mit der Karboxylgruppe des anderen Moleküls unter Wasserabspaltung verbindet. So bauen sich die Aminosäuren allmählich über Dipeptide (die 2 Aminosäuremoleküle enthalten) und Tripeptide zu Polypeptiden auf, und diese bilden durch immer neue Verkettung untereinander die Eiweiße. Die Zahl der möglichen Eiweißstoffe ist daher sehr groß.



# DIE DEUTSCHE FERNSCHULE

## LEHRBRIEFE FÜR FERN- UND SELBSTUNTERRICHT

VOLK UND WISSEN VERLAG · BERLIN / LEIPZIG

### 106. Kapitel: Strukturmodell und Strukturformel – Isomerie und Stereoisomerie

#### C. Lehrgespräch

*Lehrer:* Was sind Amine?

*Schüler:* Amine sind Verbindungen, in deren Molekül die Aminogruppe  $\text{—NH}_2$  vorkommt.

*L.:* Bilden Sie die Formel des Propylamins!

*S.:* Propan hat die Formel  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Propylamin ist also  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ ; es ist ein Propan, in dem ein Wasserstoff durch die Aminogruppe substituiert ist.

*L.:* Gliedern Sie die Formel auf, so daß die Struktur der Verbindung ersichtlich wird!

*S.:* Propan ist  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Die Aminogruppe kann an einem endständigen oder an einem mittelständigen Kohlenstoffatom in das Molekül eintreten. Es gibt also zwei Isomere mit den Formeln  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{NH}_2)$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$ .

*L.:* Von welcher anorganischen Verbindung können wir die Amine ableiten?

*S.:* Wir können sie vom Ammoniak  $\text{NH}_3$  ableiten, in dem Wasserstoff durch Alkyl ersetzt ist.

*L.:* Dabei können schließlich alle drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkylgruppen ersetzt werden. Ebenso können wir die Wasserstoffatome des Ammoniumhydroxyds mit Ausnahme des Hydroxylwasserstoffs durch Alkyle ersetzen. Bilden Sie die entsprechenden Formeln!

*S.:* Wenn ich  $\text{R}_1, \text{R}_2$  usw. für Alkyl setze, erhalten die Amine folgende allgemeine Formeln:

$\text{NH}_3 \cdot \text{R}, \text{NH} \cdot \text{R}_1 \cdot \text{R}_2, \text{N} \cdot \text{R}_1 \cdot \text{R}_2 \cdot \text{R}_3$  und  $\text{N} \cdot \text{R}_1 \cdot \text{R}_2 \cdot \text{R}_3 \cdot \text{R}_4 \cdot \text{OH}$ .  
Wie benennt man diese Verbindungen?

*L.:* Wenn ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch Alkyl ersetzt ist, spricht man von einem *primären Amin*. – Fahren Sie fort!

*S.:* Beim Ersatz von zwei Wasserstoffatomen des Ammoniaks durch Alkyl entstehen die sekundären Amine, beim Ersatz von drei Wasserstoffatomen die tertiären Amine.

- L.: Wenn endlich die vier Wasserstoffatome des Ammoniums durch Alkyle ersetzt sind, spricht man von einer quartären Ammoniumbase. – Bilden Sie nunmehr die Formel für Methyl-äthyl-amin!
- S.: Methyläthylamin ist ein sekundäres Amin von der Formel  $\text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .
- L.: Bilden Sie die Formel für Trimethylamin!
- S.: Trimethylamin ist ein tertiäres Amin mit der Formel  $\text{N} \cdot (\text{CH}_3)_3$ .
- L.: Bilden Sie schließlich die Bruttoformeln a) für das primäre Propylamin, b) das sekundäre Methyläthylamin und c) das tertiäre Trimethylamin!
- S.: Propylamin hat die Bruttoformel  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ , Methyläthylamin  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$  und Trimethylamin  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ .
- L.: Was stellen Sie fest?
- S.: Alle drei Amine haben bei völlig verschiedenem Molekülbau die gleiche Bruttoformel.
- L.: Also haben wir wieder ein überraschendes Beispiel für Isomerie gefunden. Die Isomerie bei den Aminen kann auf Verzweigung der Kohlenstoffkette, auf verschiedener Stellung des Stickstoffs im Molekül und auf dem primären, sekundären oder tertiären Charakter des Amins beruhen.

#### D. Wiederholung

1. Was verstehen Sie unter der Tetraederstruktur des Kohlenstoffs? [781]
2. Was sind primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole? Wie unterscheiden sich diese Verbindungen? [785]
3. Was sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine? (Lehrgespräch)

#### E. Prüfungsfragen

1. Wodurch unterscheidet sich die Atombindung von der Ionenbindung?
2. Wann tritt Isomerie auf?
3. Welche Endprodukte entstehen bei der Oxydation primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole?
4. Wo greift die Oxydation im Alkoholmolekül an?
5. Wodurch zeichnen sich die Ketone strukturell aus?

#### F. Übungen

1. Bilden Sie die fünf Isomere des Hexans!
2. Wie heißt die Formel des gesättigten Kohlenwasserstoffs der Methanreihe, der eine Kette von sieben Kohlenstoffatomen besitzt?
3. Bilden Sie die neun möglichen Isomere dieser Verbindung!
4. Bilden Sie die Elektronenformel des Äthans!

## 107. Kapitel: Der Aufbau der Kohlenhydrate

### C. Lehrgespräch

*Lehrer:* Was verstehen Sie unter Kohlenhydraten?

*Schüler:* Es sind organische Kettenverbindungen, welche außer dem Kohlenstoff noch die Elemente Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1:2 enthalten, wie sie im Wasser vorkommen.

*L.:* Welches ist die Grundverbindung dieser Kohlenhydrate?

*S.:* Der Formaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$ .

*L.:* Inwiefern können wir den Formaldehyd als die Grundverbindung bezeichnen?

*S.:* Es ist gelungen, durch Polymerisation von Formaldehydmolekülen Kohlenhydrate aufzubauen.

*L.:* Wer hat diese Synthese zuerst erfolgreich durchgeführt?

*S.:* Der Chemiker Emil Fischer.

*L.:* In welche Hauptgruppen teilen wir die Kohlenhydrate ein?

*S.:* In Monosaccharide, Disaccharide und Polysaccharide.

*L.:* Was bedeuten diese Namen?

*S.:* Saccharum bedeutet Zucker. Die angeführten Bezeichnungen bedeuten Einfachzucker, Zweifachzucker und Vielfachzucker.

*L.:* Wie soll ich das verstehen?

*S.:* Die Moleküle der Monosaccharide besitzen die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Die Moleküle der Disaccharide setzen sich aus zwei solchen Zuckermolekülen der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  zusammen, die unter Wasseraustritt ein Molekül von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  bilden. Die Polysaccharide sind durch Zusammentritt zahlreicher Zuckermoleküle unter Wasseraustritt entstanden und haben die allgemeine Formel  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)^n$ .

*L.:* Warum „n“ mal?

*S.:* Man kennt die Anzahl der Zuckermoleküle nicht, die im Stärke- oder Zellulosemolekül vereinigt sind; man weiß nur, daß es sehr viele sind. Erst in neuester Zeit hat man angenäherte Werte hierfür errechnet.

*L.:* Wie unterscheiden sich die Mono- und Disaccharide von den Polysacchariden schon rein äußerlich?

*S.:* Die Monosaccharide und die Disaccharide sind kristallisierte Substanzen; sie sind in Wasser leicht löslich und schmecken süß. Die Polysaccharide hingegen sind in Wasser unlöslich oder nur schwer löslich; es sind geschmacklose Pulver.

### D. Wiederholung

1. Was verstehen Sie unter Kohlenhydraten? [791]
2. In welche Gruppen teilen wir die Kohlenhydrate ein? [794], [795]
3. Wie ist diese Namengebung zu erklären? [794]
4. Wie bauen sich die einfachen Zucker auf? [792]
5. Was wissen Sie über den Aufbau der Stärkegruppe? [795]



---

## E. Prüfungsfragen

---

1. Wie heißt die Ausgangsverbindung zum Aufbau der Kohlenhydrate? Nennen Sie die Formel!
2. Was ist  $C_{12}H_{22}O_{11}$  und zu welcher Gruppe gehört diese Verbindung?
3. Welche Allgemeinformel besitzen die Polysaccharide?
4. Zu welcher Gruppe von Verbindungen gehört das Dextrin?
5. Wozu wird Dextrin verwendet?

---

## F. Übungen

---

1. Berechnen Sie das Molekulargewicht des Traubenzuckers!
2. Was ergibt sich als angenähertes Molekulargewicht der Zellulose, wenn deren Molekül aus etwa 2000 Glukoseresten ( $C_6H_{10}O_5$ ) besteht?

## 108. Kapitel: Traubenzucker und Rohrzucker

---

### C. Lehrgespräch

---

*Lehrer:* Welche Formel besitzt der Traubenzucker?

*Schüler:*  $C_6H_{12}O_6$ .

*L.:* Wo kommt der Traubenzucker in der Natur vor?

*S.:* In zahlreichen süß schmeckenden Früchten, vor allem in den Trauben.

*L.:* Die Trauben enthalten 10–25% Traubenzucker im Zellsaft gelöst. – Wo durch unterscheiden sich Traubenzucker und Rohrzucker geschmacklich?

*S.:* Traubenzucker schmeckt nicht so süß wie der Rohrzucker.

*L.:* Sie können sich hiervon sehr leicht selbst überzeugen, wenn Sie Traubenzucker kosten; er wird von der Industrie als Pulver (Dextropur) oder mit Fruchtzusätzen in Würfelform (Dextro-Energen) geliefert. – Enthalten die sauren Früchte, wie z. B. die Johannisbeeren oder die Zitronen, keinen Traubenzucker?

*S.:* Ich denke, daß sie keinen enthalten; sie schmecken ja nicht süß.

*L.:* Haben Sie schon einmal sehr reife Johannisbeeren vom Stock gegessen?

*S.:* Ja. Die sehr reifen Beeren waren etwas süßer, aber auch davon kann man nicht viel essen, da sie eine scharfe Säure enthalten.

*L.:* Ihre Beobachtung spricht immerhin dafür, daß Zucker in den Beeren enthalten ist. Richtig ausgereifte Zitronen schmecken auch angenehm süß, und in den Mittelmeerländern genießt man viel häufiger reife Zitronen als die süßen Agrumen, die Apfelsinen. Auch die sauersten Früchte enthalten erhebliche Mengen von Traubenzucker, dessen Geschmack aber von andersschmeckenden Stoffen überdeckt wird, so daß man den Zuckergeschmack nicht mehr wahrnimmt. Die gleiche Erscheinung können Sie beobachten, wenn Sie einen süßen Brei zu stark salzen. Dann geht der süße Geschmack verloren und wird vom Salzgeschmack überdeckt.

S.: Dann können wir mit unseren Geschmacksinnesorganen gar nicht mit Sicherheit die Anwesenheit von Traubenzucker feststellen?

L.: Nein. Unsere Sinnesorgane lassen uns häufig im Stich und täuschen uns. Wir müssen den Nachweis schon chemisch führen. Welche Reaktion werden Sie für den Nachweis verwenden?

S.: Beim Erhitzen reduziert der Traubenzucker Fehlingsche Lösung.

L.: Wodurch hat der Traubenzucker diese reduzierende Wirkung?

S.: Durch die Doppelbindung in seinem Molekül.

L.: Schreiben Sie die Strukturformel des Traubenzuckers auf!



L.: Wo steckt also die Doppelbindung?

S.: In der  $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ -Gruppe.

L.: Welche Verbindungen besitzen noch diese Gruppe?

S.: Die Aldehyde. Also ist auch die Reduktion der Fehlingschen Lösung dem Traubenzucker und den Aldehyden gemeinsam.

L.: Was fällt Ihnen noch an der Formel des Traubenzuckers auf?

S.: Jedes der übrigbleibenden fünf Kohlenstoffatome trägt eine Hydroxylgruppe.

L.: Welche Verbindungen besitzen noch Hydroxylgruppen, die an Kohlenstoff gebunden sind?

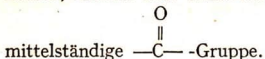
S.: Die Alkohole.

L.: Welche Merkmale verbinden sich also im Zuckermolekül?

S.: Die Merkmale der Aldehyde und die Merkmale der Alkohole.

L.: Was ist das Besondere an der Strukturformel des Fruchtzuckers?

S.: Der Fruchtzucker besitzt zwar die gleiche Summenformel wie der Traubenzucker, enthält aber keine Aldehydgruppe, sondern an deren Stelle eine



L.: Reduziert der Fruchtzucker auch Fehlingsche Lösung?

S.: Ja, denn auch die  $\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—} \end{array}$ -Gruppe hat eine Doppelbindung und daher Additionsvermögen.

L.: Kehren wir noch einmal zu dem Beispiel der Johannisbeere zurück. Können Sie den Traubenzucker auch in den Johannisbeeren mit Sicherheit nachweisen?

S.: Ja, indem ich den Johannisbeersaft mit Natronlauge neutralisiere und die neutrale Lösung mit Fehlingscher Lösung erhitze. Dann muß wieder eine Reduktion der Fehlingschen Lösung stattfinden.

L.: Gibt Rohrzucker auch die Fehlingsche Reaktion?

S.: Nein. In seinem Molekül sind keine Doppelbindungen mehr vorhanden. Erst beim Erhitzen des Rohrzuckers mit Säure tritt eine Reduktion der Fehlingschen Lösung auf.

- L.: Was ist dann erfolgt?
- S.: Die Säure spaltet katalytisch das Rohrzuckermolekül unter Wasseraufnahme in ein Molekül Traubenzucker und ein Molekül Fruchtzucker, welche beide einen positiven Ausfall der Fehlingschen Probe geben.
- L.: Wo findet die gleiche Zuckerspaltung in der Natur statt?
- S.: Bei der Honigbildung im Honigmagen der Biene; dort ist sie auf Fermentwirkung zurückzuführen.
- L.: Woraus besteht also der Honig im wesentlichen?
- S.: Es ist ein Gemisch von Fruchtzucker und Traubenzucker.
- L.: Wie können Sie den Honig künstlich herstellen?
- S.: Durch Spaltung des Rohrzuckers mit Hilfe von Säuren. – Aber dann ist doch die Salzsäure mit im Honig enthalten!
- L.: Denken Sie einmal an unsere Definition des Katalysators!
- S.: Katalysatoren sind Substanzen, welche durch ihre Anwesenheit eine Reaktion beschleunigen oder überhaupt erst in den meßbaren Bereich überführen, die aber selbst an der Reaktion nicht mit teilnehmen.
- L.: Was folgt aus dieser Definition für die Herstellung des Kunsthonigs?
- S.: Es genügen bereits kleinste Säuremengen, um große Mengen von Rohrzucker aufzuspalten, da sie bei der Reaktion nicht verlorengehen.
- L.: Natürlich müßte die verwendete Salzsäure nach der Spaltung chemisch neutralisiert werden. Die hierbei entstehenden Salze würden bei größerem Säureverbrauch den Geschmack des Kunsthonigs unangenehm beeinflussen. Sie können sich aber auf andere Weise helfen, indem Sie die starken Mineralsäuren durch schwache organische Säuren ersetzen, welche nach der Reaktion nicht neutralisiert zu werden brauchen.
- S.: Welche Säuren kann man am besten hierzu verwenden?
- L.: Milchsäure oder Weinsäure.
- S.: Wie lautet dann das Rezept für die Kunsthonigherstellung?
- L.: Sie lösen 1 kg Rohrzucker in 2 l Wasser auf und fügen 1 g Milchsäure oder Weinsäure hinzu. Nun lassen Sie die Mischung so lange kochen, bis nur noch 1300 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit übrigbleiben. Die Spaltung ist dann vollzogen, und Sie haben Kunsthonig erhalten.

---

## D. Wiederholung

---

1. Zeichnen Sie die Strukturformel des Traubenzuckers auf! [798]
2. Vergleichen Sie hiermit die Strukturformel des Fruchtzuckers! [798]
3. Schildern Sie die Gewinnung des Rübenzuckers! [803]
4. Welche Abfallprodukte entstehen bei der Rübenzuckergewinnung? [803]
5. Wozu werden diese Abfälle verwendet? ([803], Abb. 213)

---

## E. Prüfungsfragen

---

1. Was ist Honig? Woraus ist er entstanden?
2. Wie ist es zur Honigbildung gekommen?

3. Wie wird der Kunsthonig hergestellt?
4. Wie können wir chemisch Rohrzucker und Traubenzucker unterscheiden?

---

## F. Übungen

---

1. Stellen Sie die zwei Stammlösungen für die Fehlingsche Probe her!
  - a) Lösen Sie 4 g Kupfervitriol in 100 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser bei normaler Temperatur auf!
  - b) Lösen Sie 20 g Seignettesalz (= Kaliumnatriumtartrat) und 6 g festes Ätznatron in 100 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser auf!Die beiden Stammlösungen halten sich jahrelang, wenn man sie getrennt aufbewahrt. Nach dem Zusammengießen zersetzen sie sich bald.
2. Gießen Sie vor dem Gebrauch die notwendigen Flüssigkeitsmengen der beiden Stammlösungen zu gleichen Teilen zusammen! Beim Umschütteln färbt sich die Lösung tiefblau und ist nunmehr die fertige Fehlingsche Lösung.
3. Lösen Sie eine höchstens erbsengroße Menge Traubenzucker in 2 cm<sup>3</sup> Wasser auf! Gießen Sie hierzu 2 cm<sup>3</sup> Fehlingsche Lösung und erwärmen Sie das Gemisch! Nach einiger Zeit zeigt sich eine grüngelbe Verfärbung, die bei längerem Erhitzen schließlich in Rotgelb und Rotbraun übergeht. Am Grunde des Reagenzglases setzt sich dann ein rotbrauner Niederschlag von Kupfer(1)oxyd Cu<sub>2</sub>O ab (Nachweis von Traubenzucker).
4. Führen Sie den gleichen Versuch mit einer Harnprobe durch! Wenn Sie nicht zuckerkrank sind, muß die Fehlingsche Probe mit Ihrem Harn negativ ausfallen! Beachten Sie, daß der Harn bei der Untersuchung keine saure Reaktion haben darf und gegebenenfalls durch Natronlauge neutralisiert werden muß!
5. Führen Sie die Harnprobe mit dem Harn eines Zuckerkranken durch! Es zeigt sich der rotbraune Cu<sub>2</sub>O-Niederschlag.

## 109. Kapitel: Die Polysaccharide Stärke und Zellulose

---

### C. Lehrgespräch

---

*Lehrer:* Was ist Zellstoff chemisch?

*Schüler:* Es ist ein Polysaccharid mit sehr hohem Molekulargewicht.

*L.:* Wie entsteht der Zellstoff in der Natur?

*S.:* Die Pflanze baut aus Monosacchariden die Stärke und schließlich auch die Zellulose auf.

*L.:* Wie können Sie die Zellulose also bezeichnen?

*S.:* Als Polymerisationsprodukt des Traubenzuckers.

*L.:* Neuere Untersuchungen ergaben, daß das Zellulosemolekül sich durch Verkettung von etwa 2000 Traubenzuckerresten aufbaut.

*S.:* Dann müßte es doch möglich sein, die Zellulose wieder zu Traubenzucker abzubauen.



- L.: Welches Spaltungsmittel werden Sie für diesen Abbau verwenden können?
- S.: Säuren, denn diese bewirken katalytisch die Spaltung der Disaccharid-Moleküle.
- L.: Es sind zwei Verfahren der Holzverzuckerung ausgearbeitet worden, die von den beiden stärksten anorganischen Säuren ausgehen.
- S.: Dann wären also die Salzsäure und die Schwefelsäure als Zellosoespalter tätig?
- L.: Ja. – Denken Sie selbst einmal nach, wie diese Verfahren am rationellsten aufgebaut werden müßten! Welchen Rohstoff werden Sie verwenden?
- S.: Einheimisches Holz.
- L.: In welcher Form? Werden Sie Baumstämme verarbeiten?
- S.: Nein. Da könnten die Säuren nur äußerlich angreifen. Ich muß fein zerkleinertes Holz verwenden, z. B. Holzschliff.
- L.: Haben Sie nicht ähnliche Zerkleinerungsstufen als Abfallprodukte anderer Industriezweige?
- S.: Sägespäne in den Sägewerken und Hobelspäne in der Tischlerei. Es müßte also möglich sein, aus diesen Abfallstoffen der Holzverarbeitenden Industrien Zucker zu gewinnen, ohne Nutzholz zu verwenden.
- L.: Das kann man vor allem in Großbetrieben, wenn genügend Abfallstoffe zur Verfügung stehen. – Welche Wirkung haben die Säuren auf das Holz?
- S.: Sie führen die Spaltung der Zellulose in Zuckermoleküle durch.
- L.: Wo befindet sich dann der Zucker?
- S.: Er müßte nach seiner Entstehung aus dem Grundmaterial herausgelöst werden.
- L.: Die Säuren spalten die Zellulosen auf und lösen die entstehenden Zucker heraus. Vom Holz bleiben dann als unlösliche Bestandteile das Lignin, die Harze und andere Nebenbestandteile zurück.
- S.: Was geschieht mit diesen Abfallprodukten?
- L.: Das Lignin und die anderen unlöslichen Nebenbestandteile werden briktetiert und als Brennmaterial in den Holzzuckerfabriken verfeuert.
- S.: Wie arbeiten die Holzzuckerfabriken nun in der Praxis?
- L.: Im Rheinauverfahren oder Bergiusverfahren durchläuft eine 40%ige Salzsäure eine Batterie von Behältern, die mit zerkleinertem Holz gefüllt ist. Der gebildete Zucker wird von der Salzsäure herausgelöst, und das unlösliche Lignin bleibt zurück.
- S.: Dann gleicht also der äußere Aufbau dem einer Rübenzuckerfabrik, in der der Zuckersaft in den Diffuseuren durch Wasser ausgelaugt wird. – Nun enthält aber der Zuckersirup noch die Salzsäure!
- L.: Die Salzsäure muß in einem schwierigen Verdampfungsverfahren wieder herausgezogen werden, was außerdem für die Wirtschaftlichkeit der Holzverzuckerung von ausschlaggebender Bedeutung ist. In einem luftverdünnten Raume wird die Lösung vom größten Teile der Salzsäure befreit. Das anfallende Zuckerpulver enthält etwa 1% Salzsäure, die mit Kalk neutralisiert wird.
- S.: Wie hoch ist die Zuckerausbeute beim Bergiusverfahren?
- L.: Von der Holztrockenmasse werden 20% als reiner Traubenzucker gewonnen oder 60–70% als verdauliche Kohlenhydrate.
- S.: Wozu werden diese Stoffe verwendet?

- L.: Die Kohlenhydrate werden z.B. in der Schweinemast direkt verfüttert. Den reinen Traubenzucker bringt man in die Bonbon- und Fruchtkonservenindustrien. Die Endlaugen enthalten noch viel Zucker, den man auf Spirit vergären läßt, um daraus Treibstoff zu gewinnen.
- S.: Sie sprachen auch von einer zweiten Methode, die von der Schwefelsäure ausgeht. Wie arbeitet dieses Verfahren?
- L.: Im Scholler-Tornesch-Verfahren wird sehr schwache Schwefelsäure durch die Holzmasse getrieben, wodurch man zuletzt eine 4%ige Zuckerwürze erhält, die mit Kalk und Phosphaten neutralisiert wird.
- S.: Mit welcher Ausbeute arbeitet dieses Verfahren?
- L.: Der nach dem Schwefelsäureverfahren entstehende Zucker kann als Kohlenhydratfuttermittel Verwendung finden, dessen Vollwertigkeit durch Fütterungsversuche bereits nachgewiesen wurde. Der größte Teil dieses Holzzuckers aber wird durch nachfolgende Gärung auf Spirit verarbeitet, wobei man aus 100 kg Holztrockenmasse insgesamt 24–30 l Spirit herstellen kann, der als Treibstoff verwendet wird.
- S.: Woraus gewinnt man eigentlich die *Hefeflocken*?
- L.: Ebenfalls aus Holz durch Holzverzuckerung. Die Hefeflocken stellen ein hochwertiges eiweißhaltiges Nähr- und Futtermittel dar.
- S.: Wie kommt man aber von den Kohlenhydraten, den Zuckern, zum Eiweiß?
- L.: Die Kohlenhydrate werden mit Ammoniumsalzen (Stickstoff-Verbindungen!) gemischt und mit natürlichen Hefen versetzt, die sich nun sehr stark vermehren. Auf biologisch-chemischem Wege entstehen dann Hefetrockenmassen, die 50% Eiweißgehalt (stickstoffhaltig!) aufweisen. 100 kg Trockenholz liefern hierbei 25–30 kg Futtereiweiß. Die entstandenen Hefeflocken sind im Nährwert der aus Bierhefe hergestellten Trockenhefe gleichzustellen; sie gehören zu den bestbezahlten Eiweißhefen. So ist es möglich, aus Holzzucker und anorganischen Stickstoff-Verbindungen synthetisch Eiweißverbindungen zu erhalten, was in Zeiten verringerter Eiweißproduktion von besonderer Wichtigkeit ist.

---

#### D. Wiederholung

---

1. In welchen Pflanzenteilen wird die Stärke gebildet? [56], [808]
2. Welche Energie- und Rohstoffquellen braucht die Pflanze zum Starkeaufbau? [56], [808]
3. Welche Bedeutung hat der Starkeaufbau für die Pflanze? [809], [810]
4. Was ist Glykogen? [810]
5. Wo wird es gebildet? [810]
6. Schildern Sie die Verdauungsvorgänge der Stärke im tierischen Stoffwechsel! [811]

---

#### E. Prüfungsfragen

---

1. Welche Eigenschaften der Stärke sind Ihnen bekannt?
2. Wie können Sie Stärke chemisch nachweisen?

3. Wie wird die Stärkespaltung technisch durchgeführt?
4. Was entsteht als Endprodukt bei der Stärkespaltung?
5. Welche stärkespaltenden Fermente im Tier- und Pflanzenkörper sind Ihnen bekannt?
6. Unter welchem Namen faßt man die natürlich vorkommenden stärkespaltenden Fermente zusammen?
7. Welches ist das erste Zerfallsprodukt bei der Stärkespaltung?
8. Wodurch unterscheiden sich die Dextrine von der Stärke?

---

## F. Übungen

---

1. Bringen Sie in ein Reagenzglas 2 cm<sup>3</sup> Sägemehl und feuchten Sie dieses mit wenig Wasser an! Fügen Sie 4 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig hinzu! (Da das Glas dabei stark erhitzt wird, muß es mit einem Reagenzglashalter oder einer Papierschlaufe gehalten werden.) Sofort beginnen die Sägespäne zu verkohlen. Es entsteht eine schwarze, zähflüssige Brühe. Diese gießen Sie nach etwa 15 Minuten sehr vorsichtig in ein zweites Reagenzglas ab, das zu einem Drittel mit Natronlauge gefüllt ist. Prüfen Sie anschließend das Gemisch mit Lackmuspapier auf alkalische Reaktion! (Eventuell noch Lauge zusetzen!) Filtrieren Sie nunmehr die dunkle Brühe und erhitzen Sie 3 cm<sup>3</sup> des klaren, bräunlichen Filtrats mit der gleichen Menge Fehlingscher Lösung! Es bildet sich ein kupferroter Niederschlag von Cu<sub>2</sub>O aus, der Ihnen beweist, daß durch die Einwirkung der Schwefelsäure Holz in Zucker verwandelt worden ist.
2. Schildern Sie die physikalisch-chemischen Vorgänge während des Backens! Beginnen Sie Ihre Schilderung mit dem Getreidekorn!

## 110. Kapitel: Die Zellstoffindustrie

---

### C. Lehrgespräch

---

*Lehrer:* Welches sind die beiden Hauptbestandteile des Holzes?

*Schüler:* Holz besteht hauptsächlich aus Zellulose und Lignin.

*L.:* Welcher Bestandteil des Holzes wird für die Holzverzuckerung gebraucht?

*S.:* Die Zellulose.

*L.:* Und welcher Bestandteil des Holzes wird für die Zellstoffgewinnung gebraucht?

*S.:* Wieder die Zellulose.

*L.:* In beiden Fällen wird also Zellulose verarbeitet, und das Lignin fällt ab. – Wie gewinnen wir die Zellulose aus dem Holz bei der Holzverzuckerung?

*S.:* Wir spalten die Holzzellulose durch Säuren in Zuckermoleküle auf und lösen gleichzeitig den entstehenden Zucker mit der Säure heraus. Es bleibt als fester Rückstand das Lignin.

*L.:* Wie gewinnen wir die Zellulose aus dem Holz bei der Zellstoffherstellung?

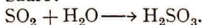
- S.: Wir lösen aus dem Holz durch Kalziumbisulfitlauge das Lignin heraus und erhalten als festen Rückstand die Zellulose.
- L.: Ist das nicht merkwürdig?
- S.: Obwohl wir in beiden Verfahren den gleichen Rohstoff aus dem Holze verwenden, lösen wir in dem einen Falle den Rohstoff selbst, im anderen Falle aber den Abfallbestandteil heraus, weil die Zellulose als Faserstoff gebraucht wird.
- L.: Was ist Kalziumbisulfit? – Von welcher Säure leitet es sich ab?
- S.: Kalziumbisulfit ist  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ . Es leitet sich von der schwefligen Säure  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ab.
- L.: Zu welcher Gruppe von Säuren gehört diese?
- S.: Zu den zweibasischen Säuren, denn sie enthält zwei Wasserstoffatome, die durch Metall ersetzbar sind.
- L.: Welches zweite Kalziumsalz der schwefligen Säure ist Ihnen bekannt?
- S.: Das Kalziumsulfid.
- L.: Nennen Sie die Formeln beider Kalziumsalze!
- S.:  $\text{CaSO}_3 = \text{Kalziumsulfid}$  und  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 = \text{Kalziumbisulfit}$ .
- L.: Wie kommen diese beiden Salzformen zustande?
- S.: Beim Kalziumsulfid sind beide Wasserstoffatome der schwefligen Säure durch Kalzium ersetzt, beim Kalziumbisulfit hingegen ist nur ein Wasserstoffatom ersetzt worden.
- L.: „bi“ heißt doch „zwei“; wie ist der Name Kalziumbisulfit zu erklären?
- S.: Beim Kalziumsulfid kommt auf ein Atom Kalzium eine Sulfidgruppe  $-\text{SO}_2$ ; im Kalziumbisulfit kommen auf ein Kalziumatom zwei Sulfidgruppen (bisulfit).
- L.: Wie wird das Kalziumbisulfit gewonnen?
- S.: Durch Rösten von Pyrit und durch Weiterverarbeitung des entstehenden Schwefeldioxyds in Kalktürmen.
- L.: Was heißt Rösten?
- S.: Erhitzen unter Luftzutritt.
- L.: Welche chemischen Prozesse laufen beim Rösten ab?
- S.: Es spielen sich beim Rösten Oxydationen ab. Das Metall und der Schwefel des Sulfides werden durch Luftsauerstoff zu Oxyden oxydiert.
- L.: Wie heißen diese Oxyde beim Rösten von Pyrit?
- S.: Eisen(3)oxyd und Schwefeldioxyd.
- L.: Warum sagen Sie in dem einen Falle „(3)oxyd“ und im anderen Falle „dioxyd“?
- S.: Das eine ist ein Metalloxyd und das andere ein Nichtmetalloxyd.
- L.: Wie benennt man die Nichtmetalloxyde?
- S.: Bei den Nichtmetalloxyden wird die Anzahl der Sauerstoffatome im Molekül festgestellt und mit griechischen Zahlwörtern benannt. Je nachdem, ob 1, 2, 3, 4 oder 5 Sauerstoffatome im Molekül enthalten sind, unterscheiden wir -monoxyd, -dioxyd, -trioxyd, -tetroxyd und -pentoxyd.
- L.: Wie benennt man die Metalloxyde?
- S.: Indem man einfach das Wort „-oxyd“ an das Wort des Metalles anfügt. Nur bei Metallen, die in verschiedenen Wertigkeiten auftreten können, wird die



Wertigkeit als eingeklammerte Zahl in die Mitte des Namens eingefügt. Eisen(3)oxyd ist also das Oxyd des dreiwertigen Eisens. Schwefeldioxyd ist das Schwefeloxyd mit zwei Sauerstoffatomen im Molekül.

L.: Wie reagiert das Schwefeldioxyd mit Wasser?

S.: Es löst sich unter Bildung von schwefliger Säure:



L.: Wie können wir das Schwefeldioxyd also auch nennen?

S.: Schwefligsäureanhydrid, denn es ist schweflige Säure minus Wasser.

L.: Zu welcher Gruppe von Oxyden gehört es?

S.: Es gehört zu den säurebildenden Oxyden, zu denen fast alle Nichtmetalloxyde gehören.

L.: Zu welcher Gruppe von Oxyden gehört das Eisen(3)oxyd?

S.: Es gehört zu den basenbildenden Oxyden, zu denen fast alle Metalloxyde gehören. Eisen(3)oxyd bildet mit Wasser keine „Eisensäure“, sondern die Base Eisenhydroxyd  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

L.: Werfen wir nun noch einen kurzen Rückblick auf die Verwendung der Zellulose zur Papierherstellung! Während man in den ältesten Zeiten auf Stein, Hölzer und enthaarte Häute (Pergament) schrieb, erfanden im 2. Jahrhundert u. Z. die Chinesen ein Verfahren, mit dem sie aus zerriebenen Pflanzenfasern einen Papierfilz herstellen konnten. Später, im 12. Jahrhundert, wurden auch in Europa die ersten Papiermühlen erbaut. 1850 stellte man das erste Holzschliffpapier her, als die Lumpen, der bisher einzige Rohstoff für die Papierfabrikation, längst nicht mehr ausreichten. – Papier hat es auf der Erde schon vor der Entwicklung des Menschengeschlechtes gegeben.

S.: Inwiefern?

L.: Wir kennen Tiere, die schon seit undenklichen Zeiten Papier herstellen.

S.: Welche Tiere sind denn Papierfabrikanten?

L.: Unsere Wespen und Hornissen. Sie kratzen mit ihren scharfen Kiefern Holzmehl von Baumstämmen, Pfählen usw. ab und durchfeuchten das Holzmehl kräftig mit Speichel. Dieser eingespeichelte Holzschliff dient ihnen als Baustoff für ihre Zellen und für ihre Nester.

S.: Wie sehen diese Nester aus?

L.: Die Wespen bauen scheibenartige Wabenverbände, die aus einer Wabenlage bestehen und die den vollreifen, überhängenden Sonnenblumen nicht unähnlich sehen. Mehrere solcher Wabenscheiben sind übereinander angeord-

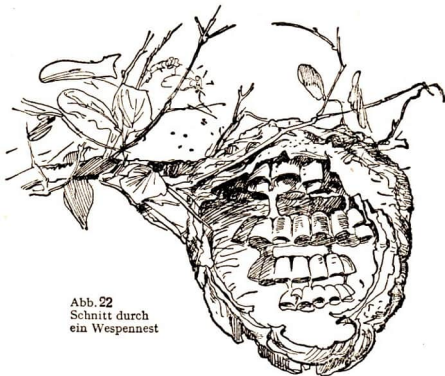


Abb. 22  
Schnitt durch  
ein Wespennest

net, wie Sie in Abb. 22 sehen; sie sind durch Stütz- und Strebepfeiler verbunden. Ringsherum sind zahlreiche kugelige Papierhüllen angelegt, die das Nest nach außen abschließen und nur im unteren Teile von einem Flugloch durchbrochen sind.

S.: Diese Wespennester sind wohl recht klein?

L.: Es gibt Wespenarten, die nur wenige Waben mit einer Papierhülle umgeben und diese an Grashalmen und anderen niederen Pflanzen befestigen. Das ganze Nest hat dann die Größe einer Walnuß. Andere Wespenarten fertigen kopfgroße Nester als kunstvolle Papierbauten an. – Hier wie in vielen anderen Fällen hat der Mensch in jahrelanger Entwicklung chemische Prozesse mühselig „erfunden“, welche die Tiere schon seit langen Zeiträumen mit verblüffender Sicherheit instinktiv durchführen.

---

#### D. Wiederholung

---

1. Wodurch unterscheidet sich das Verfahren der Holzverzuckerung vom Verfahren der Zellstoffgewinnung aus Holz? (Lehrgespräch.)
2. Wie wird die Sulfitlauge in den Zellstoffabriken hergestellt? [813]
3. Schildern Sie die Zellstoffgewinnung! [814]
4. Wodurch unterscheiden sich Holzschliff und Zellstoff chemisch? [815]

---

#### E. Prüfungsfragen

---

1. Nennen Sie reine pflanzliche Zellulosen!
2. Woraus besteht das Holz?
3. Wie befreit man die Zellulose von den unerwünschten Nebenbestandteilen?
4. Woran erkennt man ligninhaltiges Holzschliffpapier?

---

#### F. Übungen

---

1. Schildern Sie die Papierherstellung!  
Sprechen Sie daher über a) Rohstoffe  
b) Zellstoffgewinnung  
c) Papierzusätze (Füllstoffe)  
d) Papierbereitung.
2. Suchen Sie verlassene Wespennester an Grashalmen, in Schuppen und Ställen! Öffnen Sie diese Nester und untersuchen Sie ihren Aufbau!

---

#### G. Gesamtwiederholung (106.–110. Kapitel)

---

1. Wann tritt Stereoisomerie auf?
2. Was sind asymmetrische Kohlenstoffatome?
3. Worin äußert sich die Stereoisomerie?
4. Was sind Kohlenhydrate?
5. In welche drei Hauptgruppen kann man die Kohlenhydrate einteilen?

6. In welchen Eigenschaften stimmen die beiden ersten Gruppen überein?
7. In welchen Eigenschaften unterscheiden sich die beiden ersten Gruppen?
8. Wie kann man Disaccharide in Monosaccharide verwandeln?
9. Worin unterscheiden sich die Polysaccharide von den Zuckern?
10. Woraus kann man die Monosaccharide aufbauen?
11. Woraus sind die Polysaccharide aufgebaut?
12. Wie können die Polysaccharide gespalten werden?
13. Was entsteht hierbei aus Stärke?
14. Was entsteht hierbei aus Zellulose?
15. In welchen technischen Prozessen wird diese Spaltung durchgeführt?
16. Was ist Dextrin?
17. Welche Formel hat der Traubenzucker?
18. Wodurch ist das Traubenzuckermolekül in seinem chemischen Bau charakterisiert?
19. Wo kommt der Traubenzucker in der Natur vor?
20. Nennen Sie die Formel des Rohrzuckers!
21. Welche Zucker reduzieren die Fehlingsche Lösung?
22. Woraus besteht der Honig?
23. Durch welche Reaktion erkennen Sie Stärke?
24. Was ist Ptyalin?
25. Wie vollzieht sich der Stärkeaufbau in der Pflanze?
26. Was ist Glykogen?
27. Wo wird es gebildet?
28. Wie kann man Zellulose lösen?
29. Wie kann man Lignin lösen?

## 111. Kapitel: Die Erzeugung künstlicher Faserstoffe

---

### C. Lehrgespräch

---

*Schüler:* Wie ist man auf den Gedanken gekommen, Flüssigkeitsfäden herzustellen, die an der Luft zu festen Fäden erhärten?

*Lehrer:* Man hat verschiedene Tiere beobachtet, die ebenfalls erhärtende Fäden erzeugen und deren Fäden z. T. sehr kostbar sind. Welche meine ich wohl?

S.: Natürlich die Seidenraupen.

L.: Daneben spinnen noch sehr viele andere Schmetterlingsraupen und auch die Spinnentiere.

S.: Woraus stellen denn die Seidenraupen ihre Gespinnstfäden her?

L.: Aus den Umwandlungsprodukten ihrer Nahrung. – Was frißt die Seidenraupe?

S.: Sie frißt Maulbeerblätter.

L.: Diese Maulbeerblätter enthalten Pflanzenzellstoff und stickstoffhaltige Eiweißkörper, welche die Grundlage der Seidenerzeugung des Maulbeerspin-

ners bilden. Aus welchem Rohstoff wird hingegen die Viskose-Kunstseide hergestellt?

S.: Aus den Zellstofftafeln der Zellstoffwerke. Auch die Zellstofftafeln stellen pflanzliche Zellulose dar.

L.: Was geschieht zunächst mit den Maulbeerblättern?

S.: Die Raupe des Seidenspinners zerkleinert die Blätter mit ihren scharfen Freßwerkzeugen.

L.: Mit welchem technischen Vorgang können Sie diesen Freßvorgang vergleichen?

S.: Mit der Zerkleinerung der Zellstofftafeln im Zerfaserer.

L.: Wie geht der Fabrikationsprozeß weiter?

S.: Der Zellstoff macht einen Reifeprozeß durch.

L.: Wo geschieht das gleiche in der Natur?

S.: Im Darmkanal der Seidenraupe.

L.: Was erfolgt anschließend mit der ausgereiften Alkalizellulose?

S.: Sie wird durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff in Xanthogenat übergeführt und durch Natronlauge zu der Spinnflüssigkeit Viskose gelöst.

L.: In ähnlicher Weise bildet die Seidenraupe in ihrem Körper aus den pflanzlichen Zellulosen und Eiweißkörpern durch den Verdauungsvorgang einfachere Verbindungen aus (Abbau), welche dann zum Aufbau der Spinnflüssigkeit Fibroin verwendet werden. In einer Sammeldrüse sammelt sich die Spinnflüssigkeit an. Im Gegensatz zu den aus pflanzlichen Stoffen hergestellten Spinnlösungen auf Zellulosebasis ist das Fibroin ein Eiweißkörper, zu dessen Aufbau Stickstoff-Verbindungen verbraucht werden. – Beschreiben Sie nun den Spinnvorgang der Viskose-Kunstseide!

S.: Die Viskose wird durch Spinnbrausen in ein Fällungsbad gepreßt, in welchem die zur Lösung der Zellulose verbrauchten Stoffe in veränderter Form wieder abgespalten werden, während der Restkörper zu dem Kunstseidenfaden erhärtet.

L.: Beim Maulbeerspinner gelangt die Spinnlösung aus den Spinnrüsen in die Spinnkanäle. Nun pressen die Raupen das Fibroin durch zwei in der Nähe des Mundes befindliche Öffnungen hindurch und führen gleichzeitig mit dem Kopf Bewegungen in Form einer liegenden Acht aus. An der Luft erhärtet die Spinnlösung sofort zu einem Doppelfaden, aus dem der Kokon gesponnen wird, in welchem die Verwandlung der Raupe über das Puppenstadium in den fertigen Schmetterling erfolgt. Was geschieht nun weiter mit dem im Fällungsbad erhärteten Kunstseidenfaden?

S.: Durch Vereinigung mehrerer Einzelfäden zu einem Gesamtfaden wird die Kunstseide verzwirnt und dann aufgehaspelt.

L.: Die Kokons der Seidenraupen werden mit heißem Wasser behandelt. Hierdurch werden die Puppen abgetötet. Gleichzeitig leimt der Kokon auf, der Seidenfaden löst sich ab und wird aufgehaspelt. Der Kokon der Seidenraupe ist aus einem 3000–4000 m langen Seidenfaden gesponnen. – Vergleichen Sie nun die Bildung der Zellwolle mit der Entstehung der natürlichen Wolle!

S.: Das Schaf frißt Pflanzen und zerkaut sie. Diesem Kauvorgang entspricht das Zerkleinern des Holzes bzw. das Zerfasern der Zellstofftafeln. Die zer-



kleinerten Pflanzenfasern werden im Magen und Darm aufgeschlossen und gelöst. Ebenso findet ein Aufschluß und ein Lösen der Zellstofftafeln in den Lösekesseln statt (Alkalizellulose – Xanthogenat – Viskose).

- L.: Was geschieht nun in beiden Fällen mit den gelösten Pflanzenzellulosen?
- S.: Ähnlich wie beim Maulbeerspinner werden beim Schaf die gelösten Pflanzenzellulosen zu einfacheren Verbindungen abgebaut und diese zusammen mit den aufgenommenen stickstoffhaltigen Pflanzeneiweißen zur Hornsubstanz umgesetzt, aus der die Schafwolle aufgebaut wird. Das Wollhaar des Schafes wird bei der Schur in kleine Abschnitte zerschnitten. Bei der Zellstoff-Herstellung wird die gelöste Pflanzenzellulose ohne Aufnahme von Stickstoff in das Molekül als Spinnflüssigkeit durch Spinnbrausen in ein Fällungsbad gedrückt und erhärtet dort zu einem Faserband, das in Stapel geschnitten wird. – Aber man hört doch gelegentlich, daß die Vistra eine Art Holzstoff sei.
- L.: Dies ist eine irrige Ansicht. Die Zellwolle enthält keine Holzbestandteile und ist mit Holz ebensowenig vergleichbar, wie man die Schafwolle mit Gras vergleichen kann. – Denken Sie an unsere Besprechung der Fette als Nahrungsmittel und als Reservestoffe im tierischen Körper!
- S.: Die aufgenommenen Pflanzen- oder Tierfette werden vollkommen abgebaut zu Glycerin und fettsauren Salzen. Diese werden von der Darmwandung aufgenommen und im Körper wieder zu anderen Fetten, zu sogenannten arteigenen Fetten, aufgebaut.
- L.: Der gleiche Vorgang zeigt sich bei der Bildung der Schafwolle. Das Ausgangsmaterial wird vollkommen abgebaut und im Körper zu völlig anderen chemischen Verbindungen wieder aufgebaut. Auch bei der Herstellung der Zellwolle wird die pflanzliche Zellulose chemisch vollkommen verändert und bildet nunmehr eine neue chemische Verbindung, die mit dem Ausgangsstoff nichts mehr gemein hat. Wie das Fibroin der Seidenraupe, so ist auch die Schafwolle aus stickstoffhaltiger Substanz aufgebaut und gehört zu den Eiweißkörpern. Somit unterscheiden sich pflanzliche und tierische Faserstoffe grundlegend in ihrem chemischen Aufbau. Die Pflanzenfasern sind Kohlenhydrate, die Tierfasern Eiweißstoffe.

---

#### D. Wiederholung

---

1. Welche verschiedenen Möglichkeiten zur Kunstseidenerzeugung sind Ihnen bekannt? [817], [819] bis [821]
2. Schildern Sie die Herstellung von Viskosekunstseide! [821] bis [823]
3. Worin unterscheiden sich die Produktionen von Viskose-Kunstseide und Zellwolle? [824]
4. Wie wird Zelluloid gewonnen? [818]
5. Welche Eigenschaft wirkt sich auf die Verwendung von Zelluloid in der Filmindustrie nachteilig aus? [818]
6. Welcher andere Kunststoff zeigt in dieser Hinsicht günstigere Eigenschaften? [820]

---

## E. Prüfungsfragen

---

1. Welches ist der Rohstoff für die Gewinnung von Zelluloid?
2. Wie wird dieser Rohstoff in Zelluloid umgewandelt?
3. Welcher Kunststoff entspricht dem Zelluloid seiner Herstellung nach?
4. Wie entsteht Zelluloseazetat?
5. Wie erhält man die Viskose?
6. Was ist Cellophan?

---

## F. Übungen

---

1. Vergleichen Sie die Seidenerzeugung mit der Kunstseidenerzeugung!
2. Führen Sie Zuchtversuche mit der Seidenraupe durch! Töten Sie die Puppen durch Einwerfen der Kokons in heißes Wasser ab! Entfernen Sie die äußeren Hüllschichten und versuchen Sie, den Seidenfaden vorsichtig aufzuspulen!
3. Prüfen Sie Fäden von Naturseide, Kunstseide, Wolle, Zellwolle und Baumwolle sowie Haare durch die „Brennprobe“! Achten Sie auf die Art des Abbrennens und den Geruch!

## 112. Kapitel: Die Halogenabkömmlinge der Kettenkohlenwasserstoffe

---

### C. Lehrgespräch

---

*Lehrer:* Was entsteht, wenn Sie Methan chlorieren?

*Schüler:* Es bilden sich Halogenabkömmlinge durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch Chloratome.

*L.:* Nennen Sie die entstehenden Verbindungen!

*S.:* Beim Ersatz von einem Wasserstoffatom durch Chlor entsteht das Chlormethan  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , beim Ersatz von zwei Wasserstoffatomen das Dichlormethan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , beim Ersatz von drei Wasserstoffatomen das Trichlormethan  $\text{CHCl}_3$  und bei vollständiger Chlorierung das Tetrachlormethan  $\text{CCl}_4$ .

*L.:* Wie heißt  $\text{CCl}_4$  noch?

*S.:* Tetrachlorkohlenstoff oder kurz Tetra.

*L.:* Wozu wird Tetra technisch verwendet?

*S.:* Als Fettlösungsmittel und als Feuerlöschmittel.

*L.:* Inwiefern ist Tetra als Feuerlöschmittel besonders geeignet?

*S.:* Tetrachlorkohlenstoff hat eine relativ niedrige Siedetemperatur und verdampft daher leicht in der Hitze des Brandherdes.

*L.:* Das Verdunsten und das Verdampfen einer Flüssigkeit hat stets besondere Nebenwirkungen auf die Umgebung. Welche meine ich wohl?

*S.:* Zum Verdunsten und Verdampfen einer Flüssigkeit gehört Wärme, die sogenannte Verdampfungswärme. Diese wird der Umgebung entzogen. Beim Verdunsten von Tetrachlorkohlenstoff wird daher die Temperatur des Brandherdes um die Verdunstungswärme des Tetra erniedrigt.

- L.: Hat dies irgendeine praktische Bedeutung?
- S.: Ja. Die Verbrennungen sind Oxydationsvorgänge. Die Oxydationen aber sind an ganz bestimmte Temperaturen gebunden. Ein Stoff brennt erst beim Erreichen seiner Entzündungstemperatur. Unterhalb seiner Entzündungstemperatur ist der Stoff nicht brennbar. Wenn also durch Verbrauch von Verdampfungswärme die brennenden Stoffe unter die Entzündungstemperatur abgekühlt würden, wäre damit gleichzeitig der Brand gelöscht.
- L.: Mit welchem Löschmittel kann man die gleiche Wirkung hervorrufen?
- S.: Mit Wasser. Wenn wir Wasser in die Flammen spritzen, so verdampft es und verbraucht ebenfalls Wärme, die dem Brandherde und den Brandstoffen entzogen wird.
- L.: Was wird hierbei aus dem flüssigen Wasser?
- S.: Es bildet sich der gasförmige Wasserdampf.
- L.: Warum geht der Brand sofort nach dem Aufspritzen von Wasser zurück?
- S.: Der entstehende Wasserdampf drückt die Luft vom Brandherde zurück, wodurch es am notwendigen Sauerstoff für die Verbrennung fehlt.
- L.: Was können Sie aber bald darauf beobachten?
- S.: Bald beginnt das Feuer wieder intensiver aufzuflackern.
- L.: Wie ist das zu erklären?
- S.: Der Wasserdampf steigt mit der Heißluft über dem Brandherde auf, und vom Boden strömt neue, sauerstoffreiche Kaltluft zum Brandherde hin. Nun breitet sich das Feuer wieder mit unverminderter Kraft aus.
- L.: Wie liegen die Verhältnisse beim verdampfenden Tetrachlorkohlenstoff?
- S.: Es bilden sich Tetra-Dämpfe.
- L.: Steigen diese ebenfalls wie der Wasserdampf empor?
- S.: Sie können nicht emporsteigen, da sie fünfmal so schwer wie Luft sind. Es bildet sich eine schützende Schicht aus Tetrachlorkohlenstoffdampf, die sich infolge ihrer hohen Dampfdichte über den Brandherd legt und diesen von der sauerstoffhaltigen Luft abriegelt.
- L.: Bei welchen Bränden wird Tetra als Löschmittel angewendet?
- S.: Bei Benzin-, Benzol-, Petroleum- und Ölbränden.
- L.: Warum führt hierbei die Anwendung von Löschwasser nicht zum Ziele?
- S.: Das kann ich mir nicht vorstellen, denn die Hitze des Brandherdes müßte doch auch zur Verdampfung von Wasser ausreichen!
- L.: Denken Sie an das spezifische Gewicht der genannten Flüssigkeiten!
- S.: Diese Flüssigkeiten haben ein geringes spezifisches Gewicht.
- L.: Mischen sie sich denn mit dem Wasser?
- S.: Nein. Sie schwimmen auf dem Wasser.
- L.: Was geschieht also mit dem aufgespritzten Löschwasser?
- S.: Es sinkt sofort in den Ölen usw. unter und sammelt sich am Grunde der Flüssigkeiten, während diese selbst an der Oberfläche weiterbrennen.
- L.: Das Wasser bringt gleichzeitig eine Gefahr der Ausweitung des Brandherdes mit sich. Das Wasser fließt breit und trägt auf seiner Oberfläche die brennenden Öle usw. mit sich fort. So ist es in Erdölgebieten wiederholt vorgekommen, daß aus brennenden Petroleumquellen das brennende Erdöl auf Flüsse spritzte, sich auf dem Wasser ausbreitete, flußabwärts getragen

wurde und den Brand auf das andere Ufer des Flusses übertrug. – Womit werden Sie also Tankstellenbrände löschen?

S.: Mit Tetralöschern.

L.: Welches Löschmittel werden Sie bei einem in Brand geratenen Karbidlager-raum in Anwendung bringen?

S.: Ebenfalls Tetrachlorkohlenstoff.

L.: Warum nicht Wasser?

S.: Weil Karbid mit dem Wasser unter Bildung von heftig brennendem Azetylen reagiert.

L.: Was wäre also die Folge der Anwendung von Löschwasser?

S.: Der Brand würde sich außerordentlich steigern.

L.: Wo können Sie Tetrachlorkohlenstoff als Löschmittel nicht verwenden?

S.: In geschlossenen Räumen, denn die Tetradämpfe sind giftig.

L.: Außerdem entsteht beim Löschvorgang mit Tetrachlorkohlenstoff das sehr giftige, gasförmige Phosgen, das die Formel  $\text{COCl}_2$  besitzt. Daher Vorsicht bei der Anwendung von Tetralöschern!

---

#### D. Wiederholung

---

1. Schildern Sie die Bildung von Verbindungen durch Addition! [826]
2. Welche Verbindungen der anorganischen Chemie entstehen durch Addition? [254]
3. Schildern Sie die Bildung von Verbindungen durch Substitution! [827]
4. Erläutern Sie den Namen „Substitution“! [827]
5. Welche verschiedenen Möglichkeiten der Halogenierung von Methan sind Ihnen bekannt? [828]

---

#### E. Prüfungsfragen

---

1. Bilden Sie die Formel für Chloroform!
2. Welchen chemischen Namen kann diese Verbindung außerdem führen? Warum?
3. Bilden Sie die dem Chloroform entsprechende Jodverbindung und Bromverbindung!
4. In welchen Eigenschaften gleichen sich Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff?
5. Welche Fettlösungsmittel sind Ihnen bisher bekannt geworden?
6. Was sind Ester?
7. Wie kommt es zur Esterbildung?
8. Bilden Sie den Ester des Methylalkohols mit der Essigsäure!
9. Benennen Sie die gebildete Verbindung!
10. Stellen Sie die Gleichung hierzu auf!
11. Bilden Sie die Formel des Monochlormethans!
12. Wie kann man die Verbindung noch benennen? Warum?



## 1. Esterbildung im Reagenzglas.

Geben Sie in ein Reagenzglas eine Messerspitze Natriumazetat, fügen Sie dann etwas Alkohol und konzentrierte Schwefelsäure zu und erwärmen Sie das Gemisch gelinde!

Die Schwefelsäure macht aus den Natriumazetat Essigsäure frei:



Die Essigsäure reagiert mit dem Alkohol unter Esterbildung:



wobei die konzentrierte Schwefelsäure das entstehende Wasser bindet.

## 2. Prüfen Sie Geruch und Brennbarkeit des entstandenen Esters!

### 113. Kapitel: Mehrbasische Säuren und Oxysäuren

---

C. Lehrgespräch

---

*Lehrer:* Heute wollen wir einige Versuche mit der Weinsäure durchführen. Stellen Sie zunächst eine verdünnte Lösung von Eisen(3)chlorid her! Wie sieht diese Lösung aus?

*Schüler:* Die Lösung sieht rotbraun aus.

*L.:* Die rotbraune Farbe der Eisen(3)salzlösung ist auf Hydrolyse zurückzuführen, bei der kolloides rotbraunes Eisen(3)hydroxyd entsteht:



Versetzen Sie einen Teil der Eisen(3)salzlösung mit Natronlauge!

*S.:* Es zeigt sich eine rotbraune Fällung.

*L.:* Worum handelt es sich?

*S.:* Nach der Gleichung:  $\text{FeCl}_3 + 3 \text{NaOH} \longrightarrow 3 \text{NaCl} + \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$  hat sich rotbraunes Eisen(3)hydroxyd gebildet.

*L.:* Lösen Sie nunmehr eine Messerspitze voll pulverisierte Weinsäure in destilliertem Wasser, und fügen Sie ein wenig Eisen(3)chloridlösung und schließlich Natronlauge hinzu!

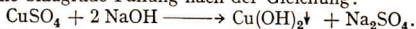
*S.:* Es bildet sich diesmal kein Niederschlag von Eisen(3)hydroxyd, obwohl ich diese Niederschlagsbildung erwartet habe.

*L.:* Wir wollen zunächst unsere Versuchsserie weiterführen. Stellen Sie eine Lösung von Kupfervitriol her!

*S.:* Hier habe ich die blaugefärbte Lösung.

*L.:* Versetzen Sie einen Teil der Lösung mit Natronlauge!

*S.:* Es bildet sich eine blaugraue Fällung nach der Gleichung:



*L.:* Geben Sie 2–3 Teile Weinsäurelösung zu 1 Teil Kupfervitriollösung und fügen Sie dann Natronlauge hinzu!

*S.:* Es entsteht eine tiefblaue Färbung, aber kein Niederschlag.

*L.:* Wie können Sie sich das Ausbleiben der Niederschläge erklären?

- S.: In den Lösungen kann weder Eisen-Ion noch Kupfer-Ion vorhanden sein.
- L.: Wir wollen noch einen Kontrollversuch durchführen. Halten Sie einen eisernen Nagel in eine Kupfervitriollösung hinein. Was geschieht?
- S.: Der eiserne Nagel überzieht sich mit einer rotbraunen Kupferschicht.
- L.: Wie ist dies zu erklären?
- S.: Eisen ist das unedlere Metall; es hat einen größeren Lösungsdruck und geht in Lösung, während sich die äquivalente Menge Kupfer auf dem Eisen abscheidet.
- L.: Tauchen Sie einen eisernen Nagel in die mit Weinsäure gemischte Kupfervitriollösung!
- S.: Es findet keine Verkupferung statt.
- L.: Also sind keine Kupfer-Ionen mehr in Lösung. Die Metalle Eisen bzw. Kupfer bilden mit der Weinsäure komplexe Verbindungen aus. Hierbei treten die Metalle in die Komplexe ein, so daß die Reaktionen der Metall-Ionen nicht mehr stattfinden können. Sie haben schon im Lehrgang ein komplexes Kupfersalz der Weinsäure kennengelernt. Welches meine ich wohl?
- S.: Es ist in der Fehlingschen Lösung enthalten, die zum Nachweis des Traubenzuckers viel verwendet wird. – Wie ist es zu erklären, daß in den Rezepten zur Herstellung von Brausepulvern und Brauselimonade teils Weinsäure, teils Zitronensäure angeführt wird. Können sich beide Säuren gegenseitig vertreten?
- L.: Welche Rolle spielt die Weinsäure im Brausepulver?
- S.: Sie zersetzt das Natriumbikarbonat und spaltet aus ihm Kohlendioxyd ab.
- L.: Es ist also eine typische Säurefunktion, die von jeder anderen Säure auch erfüllt werden kann. Warum wählten wir gerade die Weinsäure?
- S.: Es soll eine möglichst schwache Säure sein, welche die Limonade weder zu stark säuert noch geschmacklich unangenehm beeinflusst, da sie mitgetrunken wird.
- L.: Sie sehen also, daß ohne weiteres die Weinsäure durch die Zitronensäure ersetzt werden kann und umgekehrt. Ursprünglich wählte man hauptsächlich die wesentlich billigere Weinsäure, bis sich in neuester Zeit das Preisverhältnis zugunsten der Zitronensäure verschoben hat.
- S.: Neulich las ich, daß Kleesalz zum Entfernen von Tintenflecken dient. Sie nannten früher den Chlorkalk als Bleichmittel für Tintenflecke. Welche der beiden Verbindungen wird am zweckmäßigsten verwendet?
- L.: Nur reine Eisengallustinte wird durch Kleesalz entfärbt, weil das Eisen aus dem schwarzen Eisengalluskomplex unter Entfärbung herausgelöst wird. – Was fiel uns aber bei der Besprechung der Eisengallustinte auf?
- S.: Die reine Eisengallustinte ist zunächst ziemlich farblos. Der schwarze Niederschlag bildet sich erst in unmittelbarer Berührung mit der Faser aus.
- L.: Um die Eisengallustinte gut sichtbar zu machen, wird meist blaue Teerfarbentinte zugefügt, die vom Kleesalz nicht angegriffen wird. Daher schlägt die Eisengallustinte bei der Behandlung mit Kleesalz meist nur von Schwarz in Blau um.
- S.: Wie kann man die Teerfarbentinte entfärben?

L.: Teerfarbentinte entfärbt man am besten mit Chlorkalk, der also in jedem Falle dem Kleesalz heute vorzuziehen ist. – Man kann das Kleesalz im Haushalt mit Vorteil zur Entfernung anderer Flecke verwenden; diese Wirkung fällt mit der bisher besprochenen aufs engste zusammen.

S.: Man verwendet das Kleesalz zur Beseitigung von Rostflecken.

L.: Allerdings ist die lösende Kraft des Kleesalzes auf die frischen Rostflecken begrenzt, während alte Fleckenbildungen kaum mehr zu beseitigen sind.

---

#### D. Wiederholung

---

1. Wie lassen sich die zweibasischen organischen Säuren von den zweiwertigen Alkoholen ableiten? [835]
2. Welche zweibasischen anorganischen und organischen Säuren sind Ihnen bekannt? [352] und [837]
3. Nennen Sie zu den zweibasischen organischen Säuren die zugehörigen Oxy-säuren, ihre Namen und ihre Formeln! [841], [842]
4. Welche Säuren kommen vorzugsweise in den Früchten der gemäßigten Zonen vor? [839], [841], [844] und [845]

---

#### E. Prüfungsfragen

---

1. Wie schützt sich die Pflanze vor der giftigen Wirkung der Oxalsäure?
2. Was verstehen Sie unter einer organischen „Oxysäure“?
3. Woraus besteht die Fehlingsche Lösung?
4. Wozu dient die Fehlingsche Lösung?

---

#### F. Übungen

---

1. Wie kann man optische Aktivität feststellen?
2. Wie kommt es zur Ausbildung von optisch inaktiven Isomeren bei den Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom?

### 114. Kapitel: Die Abkömmlinge der Blausäure und der Kohlensäure

---

#### C. Lehrgespräch

---

*Lehrer:* Im Baugewerbe und in der Industrie wird ein Vervielfältigungsverfahren angewendet, das gewisse Ähnlichkeit mit dem photographischen Verfahren hat, sich aber durch besondere Einfachheit und Billigkeit auszeichnet. Nennen Sie dieses Verfahren!

*Schüler:* Es ist die Herstellung der Lichtpausen oder Blaupausen.

L.: Wie sehen die Lichtpausen aus?

- S.: Es sind weiße Strichzeichnungen auf blauem Untergrund.
- L.: Können Sie mir sagen, wie eine solche Lichtpause hergestellt wird?
- S.: Die schwarze Strichzeichnung wird auf durchsichtigem Papier entworfen. Dann legt man die Zeichnung im Dunkeln (mit der Rückseite nach oben) auf die Blaupause und belichtet diese durch die Zeichenvorlage hindurch. Nach der Belichtung wird die Zeichnung durch Wässern fixiert. – Doch wie wird das Lichtpauspapier hergestellt?
- L.: Man geht hierbei vom roten Blutlaugensalz und von Eisensalzen aus. Wie reagiert das rote Blutlaugensalz mit den Eisensalzen?
- S.: Rotes Blutlaugensalz ist Kalium-Eisen(3)zyanid. Es reagiert mit Eisen(2)-salzen unter Bildung von Turnbells Blau [= Eisen(2)-Eisen(3)zyanid]. Mit Eisen(3)salzen findet keine Reaktion statt.
- L.: Bei der Herstellung des Lichtpauspapiers wird Karton im Dunkeln mit einem Lösungsgemisch von rotem Blutlaugensalz und einem Eisen(3)salz bestrichen. Gewöhnlich verwendet man hierzu Eisen(3)ammoniumnitrat. Nach dem Trocknen wird das Papier in der angegebenen Weise belichtet.
- S.: Welche Wirkung übt das Licht auf das Pauspapier aus?
- L.: Unter der Einwirkung des Lichtes werden die Eisen(3)salze zu Eisen(2)-salzen reduziert, die nunmehr mit dem roten Blutlaugensalz unter Bildung von Turnbells Blau reagieren.
- S.: Die Belichtung wandelt also das reaktionsunfähige Eisen(3)salz in das reaktionsfähige Eisen(2)salz um, das an den belichteten Stellen der Pause den unlöslichen blauen Niederschlag als Untergrund bildet. An den Stellen der Schicht, die unter den Strichen der Zeichnung liegen und an die kein Licht gelangen konnte, hat diese Umwandlung nicht stattgefunden. Hier werden die löslichen Eisen(3)salze aus der Schicht durch das Wässern ausgewaschen, so daß der freigelegte Papieruntergrund die weiße Strichzeichnung bildet.
- L.: Im Baugewerbe verwendet man außer dieser Blaupause auch noch andere Pausverfahren, in denen rotbraune Strichzeichnungen auf grauem Untergrund entstehen, doch ist noch immer die Blaupause die häufigste.

---

#### D. Wiederholung

---

1. Schreiben Sie die Strukturformel des Zyanradikals nieder! – Welche Wertigkeit besitzt dieses Radikal? [846]
2. Schreiben Sie die wichtigsten Säuren nieder, indem Sie mit den stärksten Säuren beginnen und mit den schwächsten Säuren enden! [487]
3. Wie heißen die Salze der Blausäure? [848]
4. Was sind komplexe Salze? [516]
5. Wie unterscheiden sich die komplexen Salze von den Doppelsalzen? [517]

---

#### E. Prüfungsfragen

---

1. Wozu werden die Zyanide technisch verwendet?
2. Schildern Sie ihre Wirkungsweise bei der Erzaufbereitung!



3. Wie gewinnt man die Edelmetalle aus den entstehenden Lösungen?
4. Wie kann man die Edelmetalle auf anderem Wege aus dem zerkleinerten Gestein herausziehen?
5. Wie wird in diesem Falle das Extraktionsmittel zurückgewonnen?

---

## F. Übungen

---

1. Berechnen Sie das Molekulargewicht und das Äquivalentgewicht des kristallisierten gelben Blutlaugensalzes!
2. Wie unterscheiden sich  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in ihren Lösungen?
3. Stellen Sie die Erkennungsreaktionen und die Lösungsmerkmale für  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  tabellarisch zusammen!

## 115. Kapitel: Die Amine und die Aminosäuren

---

### C. Lehrgespräch

---

*Schüler:* Was ist Lezithin, von dem man so viel hört und liest? Ist das ein Eiweißstoff?

*Lehrer:* Nein. Es ist ein phosphorhaltiges Fett, ein *Phosphatid*.

*S.:* Das haben wir gar nicht besprochen! Welche Formel hat es denn?

*L.:* Es gibt eine ziemlich große Gruppe von Lezithinen, deren Normaltypus durch die Formel  $\text{C}_{42}\text{H}_{86}\text{PNO}_9$  ausgedrückt wird.

*S.:* Diese Summenformel sagt mir natürlich gar nichts über den Aufbau des Lezithins. Können Sie mir diese Formel näher erläutern?

*L.:* Dann müssen wir allerdings einmal unsere Kenntnisse der gesamten organischen Kettenchemie zusammenfassen, und Sie können selbst den Aufbau dieser einfachsten Verbindung aus der großen Gruppe der Phosphatide formelmäßig durchführen. Wir wollen mit dieser Ableitung unser Gedächtnis nicht etwa belasten, sondern bei der Durchführung der nicht ganz leichten Aufgabe chemisch denken lernen.

Was ist ein Amin?

*S.:* Amine sind Verbindungen, die sich vom Ammoniak ableiten, indem dessen Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden.

*L.:* Was sind Alkyle?

*S.:* Alkyle sind die Alkoholreste, die durch Abspaltung der Hydroxylgruppe eines Alkohols entstehen.

*L.:* Wie heißt die Formel des vom Methan abzuleitenden Alkyls?

*S.:*  $-\text{CH}_3$ .

*L.:* Bilden Sie die Strukturformel des Trimethylamins!

*S.:* Die Verbindung entsteht aus Ammoniak minus 3 H plus 3  $-\text{CH}_3$ :



L.: Was sind zweiwertige Alkohole?

S.: Kohlenwasserstoffe, bei denen an zwei Kohlenstoffatomen je ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt ist.

L.: Welcher zweiwertige Alkohol leitet sich vom Äthan ab?

S.:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$  liefert den zweiwertigen Alkohol Glykol  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ .

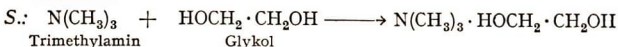
L.: Schildern Sie die Bildung von Verbindungen durch Addition!

S.: Eine neue Verbindung entsteht durch reine Addition zweier anderer Verbindungen, z. B.

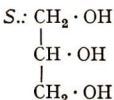
a) aus ungesättigten Verbindungen, indem Doppelbindungen in Einfachbindungen übergehen,

b) aus Ammoniak, indem sich  $\text{NH}_3$  mit Wasser oder Säuren unter Ausbildung des Ammonium-Ions  $(\text{NH}_4)^+$  vereinigt.

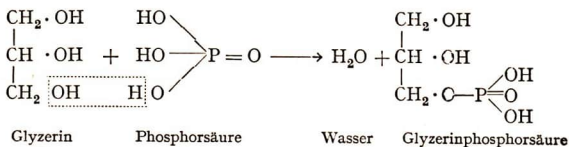
L.: Bilden Sie nun eine Verbindung von Trimethylamin und Glykol durch Addition!



L.: Diese Verbindung ist das Cholin, das in der Galle gebildet wird. – Wie heißt die Formel des Glycerins?



L.: Glycerin bildet mit der Phosphorsäure unter Wasseraustritt die Glycerinphosphorsäure aus. Die folgende Gleichung soll Ihnen die Bildung zeigen:



Was ist ein Ester?

S.: Ester sind Verbindungen von Alkyl mit einem Säurerest.

L.: Was sind Fette?

S.: Die Glycerinester höherer Fettsäuren.

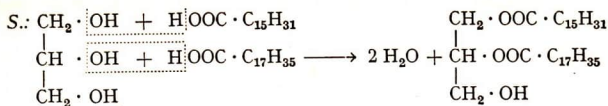
L.: Wie heißt die Formel der Palmitinsäure?

S.:  $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{COOH}$ .

L.: Wie heißt die Formel der Stearinsäure?

S.:  $\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{COOH}$ .

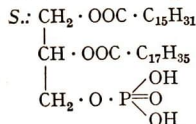
L.: Bilden Sie den Ester des Glycerins, der einen Palmitinsäurerest und einen Stearinsäurerest enthält!



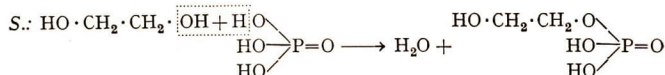
L.: Wie heißt die entstandene Verbindung?

S.: Monopalmitinsäure-monostearinsäure-glycerin-ester.

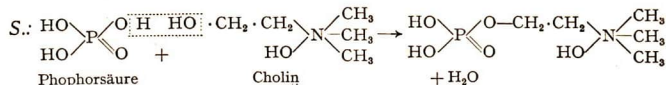
L.: Nennen Sie den gleichen Ester mit der Glycerinphosphorsäure (siehe oben!!)



L.: Bilden Sie einen Ester aus einem Molekül Glykol und einem Molekül Phosphorsäure (Strukturformel siehe oben!!)

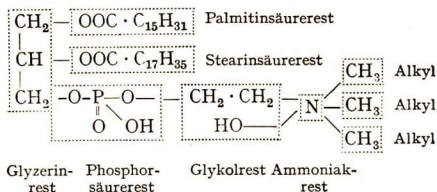


L.: Schreiben Sie den gleichen Ester zwischen einem Molekül Cholin (Cholin enthält Glykol!) und der Phosphorsäure nieder!



L.: Nun führen Sie gleichzeitig eine Esterifizierung der Phosphorsäure mit dem fettsauren Glycerin und dem glykolhaltigen Cholin durch! Hierbei vereinigt sich ein Wasserstoff der Phosphorsäure mit der Hydroxylgruppe des Glykols und ein Wasserstoff der Phosphorsäure mit der Hydroxylgruppe des Glycerins unter Austritt von 2 Molekülen Wasser.

S.: Es bildet sich:



- L.: Dies ist das Formelbild des Lezithins. Es ist, wie ich schon betonte, der einfachste Körper aus der Gruppe der Phosphatide.
- S.: Wo kommt das Lezithin vor?
- L.: Es ist in jeder tierischen und menschlichen Zelle enthalten und als wichtiger Bestandteil des Protoplasmas zu betrachten. Im allgemeinen sind die Zellen um so lezithinreicher, je edler sie sind.
- S.: Dann findet sich das Lezithin wohl hauptsächlich im Gehirn?
- L.: Ja. Besonders lezithinreich sind die Nervenzellen, die Milch, die Samenzellen und der Eidotter, der bis zu 10% seiner Trockensubstanz aus Lezithin besteht.
- Schon diese Vorkommen allein zeigen uns, daß das Lezithin von großer Bedeutung für die Nerventätigkeit, für die Fortpflanzung und für die Vererbung sein mag. Seine speziellen Aufgaben sind uns bis heute noch nicht bekannt geworden.
- S.: Wozu dienen die zahlreichen Lezithinpräparate und -pillen, die in Drogerien und Apotheken verkauft werden?
- L.: Es sind Kräftigungsmittel bei Schwächezuständen des Nervensystems, bei nervösen Störungen usw. Lezithin ist Nervennahrung.
- S.: Wie kompliziert und dennoch wie wohlgeordnet ist solch ein Formelbild der organischen Chemie!
- L.: Ich habe Sie wieder einmal in ziemliche Höhen der organischen Chemie emporgeführt. Sie sollen hierbei sehen, daß auch die kompliziertesten organischen Verbindungen mit dem Einmaleins der Kohlenwasserstoffe bewältigt werden können, das ich Ihnen vermittelt habe. Es sind immer die gleichen Grundverbindungen, von denen wir ausgehen, und es sind immer die gleichen Regeln (Alkoholbildung, Esterbildung, Aminbildung usw.), die beim Aufbau und Abbau wirksam sind. Wer diese wenigen Regeln beherrscht, kann unter sachkundiger Führung auch den kompliziertesten Aufbau organischer Moleküle verstehen.
- S.: Diese Einblicke erfüllen uns mit Achtung vor dem Wirken der großen Chemiker, welche die Naturgesetze des stofflichen Aufbaues in unermüdlichem Forschen und Experimentieren ergründeten und bis in den Feinbau organischer Verbindungen vordrangen.

---

#### D. Wiederholung

---

1. Was sind Amine? [856]
2. Bilden Sie die Formel für Methylamin! [857]
3. Was entsteht bei der Verkettung von Aminosäuren? [861]

---

#### E. Prüfungsfragen

---

1. Welche Elementengruppe ist allen besprochenen Aminen gemeinsam?
2. Welche Wertigkeit besitzt die Gruppe?
3. Bilden Sie die Formel der Aminoessigsäure!



4. Wo tritt die Aminogruppe in das Molekül ein?
5. Welche Fähigkeit zeichnet die Aminosäuren vor anderen Verbindungen aus?

---

#### F. Übungen

---

1. Erklären Sie den Begriff „Polypeptide“!
2. Wie heißen die einfacheren Stufen der Peptide?
3. Erklären Sie diese Namen!

---

#### G. Gesamtwiederholung (111.–115. Kapitel)

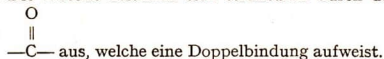
---

1. Wie kann Kunstseide gewonnen werden?
2. Welche zwei Möglichkeiten des Verspinnens sind industriell verwirklicht worden?
3. Zu welchem der beiden Verfahren gehört die Erzeugung der Viskosekunstseide?
4. Woraus wird die Spinnflüssigkeit im Viskoseprozeß hergestellt?
5. Wie kommt es zu ihrer Bildung?
6. Wie heißt die Spinnflüssigkeit bei der Herstellung der Zellwolle?
7. Woraus wird Cellon hergestellt?
8. Wozu wird heute das Cellon verwendet?
9. Wie heißt die Formel des Azetylens?
10. Von welchen Grundverbindungen leiten sich das Chloroform und der Tetrachlorkohlenstoff ab?
11. Wozu dient Tetrachlorkohlenstoff in der Praxis?
12. Welche Verbindungen wirken auf den Menschen narkotisch ein?
13. Was sind Amine?
14. Wie sind die Aminosäuren chemisch aufgebaut?
15. Was ist Harnstoff chemisch?
16. Was geschieht mit dem Harnstoff im Erdboden?
17. Welche Bedeutung hat diese Reaktion im Haushalt der Natur?
18. Wie können Sie Schwefelkohlenstoff herstellen?
19. Wozu wird der Schwefelkohlenstoff im Laboratorium verwendet?
20. Wozu dient das Rhodankalium in der Analyse?
21. Von welcher Säure leitet sich das Rhodankalium ab?
22. Wie heißen die Salze der Blausäure? – Nennen Sie Beispiele!
23. Wodurch zeichnen sich die Schwermetallsalze der Blausäure aus?
24. Welche Oxyverbindungen leiten sich von der Bernsteinsäure ab?
25. Was verstehen Sie unter einem asymmetrischen Kohlenstoffatom?
26. Welche Erscheinung zeigt sich bei Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Molekül?

## 106. Kapitel: Strukturmodell und Strukturformel – Isomerie und Stereoisomerie

## Zu E. Prüfungsfragen

1. Elemente, welche große Unterschiede im Bau der äußeren Elektronenschale aufweisen, vereinigen sich zu Verbindungen, indem ein Atom an das andere Atom Elektronen abgibt. Hierdurch entstehen positiv und negativ geladene Ionen, die sich auf Grund ihres unterschiedlichen elektrischen Verhaltens anziehen (Ionenbindung). Die Atome von Elementen mit geringeren Unterschieden im Bau der äußeren Elektronenhülle und Atome des gleichen Elementes vereinigen sich zu Molekülen, indem sich Valenzelektronen beider Atome zu Elektronenpaaren vereinigen, die beiden Atomen gemeinsam sind (Atombindung).
2. Isomerie tritt auf, wenn bei gleicher Bruttoformel verschiedene räumliche Anordnung der einzelnen Teile innerhalb des Moleküls möglich ist (unverzweigte und verzweigte Kette usw.).
3. Als Oxydationsprodukte primärer Alkohole entstehen die Aldehyde und bei weiterer Oxydation gesättigte Fettsäuren mit der gleichen Kohlenstoffanzahl. Sekundäre Alkohole ergeben bei Oxydation Ketone, die bei weiterer Oxydation in zwei Moleküle Fettsäure mit geringerer C-Zahl aufgespalten werden. Die Moleküle tertiärer Alkohole werden bei Oxydation aufgespalten.
4. Die Oxydation greift an der Stelle des Alkoholmoleküls an, wo die Hydroxylgruppe sitzt.
5. Die Ketone zeichnen sich strukturell durch den Besitz der Carbonylgruppe



## Zu F. Übungen

1. Lösung siehe [784].
2. Es ist das Heptan mit der Formel  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ .
3. a)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$   
 b)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$   
 c)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$   
 d)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{CH}_3$   
 e)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{CH}_3$   
 4.  $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ : & : \\ \text{H} : \text{C} : & \text{C} : \text{H} \\ : & : \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$
- f)  $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$   
 g)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$   
 h)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$   
 i)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$   
 j)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{CH}_3$

## 107. Kapitel: Der Aufbau der Kohlenhydrate

### Zu E. Prüfungsfragen

1. Die Ausgangsverbindung ist der Formaldehyd  $\text{HCHO}$ .
2. Zum Beispiel Rohrzucker, Milchzucker und Malzzucker. Sie gehören zur Gruppe der Disaccharide.
3.  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ .
4. Zu den Kohlenhydraten, und zwar zur Gruppe der Polysaccharide.
5. Als Klebstoff.

### Zu F. Übungen

1. Molekulargewicht  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180$ .
2. Molekulargewicht  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{2000} = 162 \cdot 2000 = 324\,000$ .

## 108. Kapitel: Traubenzucker und Rohrzucker

### Zu E. Prüfungsfragen

1. Ein Gemisch von Traubenzucker und Fruchtzucker, das mit geringen Prozentsätzen von Duftstoffen, Wachsen usw. vermennt ist. Er ist aus dem Rohrzucker entstanden, der im Nektar der Blüten gelöst ist.
2. Zuckerspaltende Fermente bewirkten die Spaltung im Honigmagen der Bienen.
3. Durch Säurespaltung von Rohrzucker, wobei die Säuren nur katalytisch wirken.
4. Durch die Fehlingsche Probe; bei Rohrzucker fällt sie negativ aus, bei Traubenzucker hingegen positiv.

### Zu F. Übungen

Eigene Versuche.

## 109. Kapitel: Die Polysaccharide Stärke und Zellulose

### Zu E. Prüfungsfragen

1. Stärke ist ein hochmolekulares Polysaccharid; es ist nicht kristallin und bildet ein geschmackloses und geruchloses Pulver. Stärke ist in Wasser unlöslich und quillt in heißem Wasser zu einer kleisterartigen Masse auf, die in der Kälte zu einer steifen Gallerte erstarrt.
2. Durch Jodlösung, welche die Stärke tiefblau färbt.
3. Durch Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure).
4. Bei der Stärkespaltung entsteht aus dem Stärkemolekül Traubenzucker.
5. Das Ptyalin des Mundspeichels, die Fermente der Bauchspeicheldrüse und der Darmzotten und die Diastase keimender Getreidekörner.
6. Amylasen.
7. Die Dextrine.
8. Die Dextrine haben ein kleineres Molekulargewicht als die Stärke, sie sind daher wasserlöslich.

### Zu F. Übungen

1. (Versuch)
2. Die wichtigsten stärkehaltigen Nahrungsmittel sind die Getreidekörner, die bis zu 70 % ihres Gesamtgewichtes Stärke enthalten. Durch Zerkleinern der Körner

in der Mühle entsteht das Mehl, das außer der Stärke noch geringe Mengen von Eiweiß (aus der äußeren Aleuronschicht), von Zucker, Fett, Pflanzenfasern und Phosphorsalz enthält.

In der Bäckerei wird das Mehl mit Wasser durchgeknetet, wobei sich der Zucker löst. Zugleich wird Sauerteig zugesetzt. Dies ist alter Teig, in dem sich die Hefezellen stark vermehrt haben und der durch Einwirkung von Essigsäurebakterien, Milchsäurebakterien und Buttersäurebakterien sauer ist. Durch die Hefezellen des Sauerteiges wird eine Gärung des Brotteiges hervorgerufen, wobei der Zucker in Kohlendioxyd und Alkohol gespalten wird. Kohlendioxyd und der beim Backen verdunstende Alkohol lockern den Teig und machen das Gebäck für die Verdauungsfermente besser zugänglich. Durch die Hitze im Backofen wird ein Teil der Stärke in Dextrin gespalten. Nach dem Backen wird das Dextrin durch Überbürsten der Backware mit Wasser gelöst; es verkleistert die Poren und ergibt die gelbbraune, glänzende Leimkruste auf dem Brote.

## *110. Kapitel: Die Zellstoffindustrie*

### **Zu E. Prüfungsfragen**

1. Baumwollfasern, Leinenfasern.
2. Zu über 50% aus Zellulose, ferner aus Lignin, Hemizellulosen, Harzen usw.
3. Durch Erhitzen mit Kalziumbisulfitlauge, welche die Harze, das Lignin und die Hemizellulosen auflöst.
4. Es wird bei Einwirkung von Licht und Luft brüchig und vergilbt.

### **Zu F. Übungen**

1. a) Die Rohstoffe der Papierbereitung sind vor allem Holz, ferner minderwertige Pflanzenfaserstoffe, wie Schilf, Stroh und Kartoffelkraut, und dazu Altpapier und für besondere hochwertige oder Spezialpapiere auch Lumpen.  
b) Die Zellstoffgewinnung aus Holz erfolgt durch Herauslösen der Nebenbestandteile durch Kochen des zerkleinerten Holzes unter Druck mit Kalziumbisulfitlauge (Sulfitkocher). Es bleibt eine reine Zellulose zurück, die von mechanischen Verunreinigungen (Sand usw.) gereinigt, in Bleichholländern gebleicht und nochmals fein zerfasert wird.  
c) Der Papiermasse werden Füllstoffe zugesetzt, welche die fertige Papiermasse beschweren und ihr eine glatte Oberfläche geben (Satinieren).  
Durch Zusatz von Harzseifen und Alaun wird das Papier geleimt; hierdurch werden die Fasern verklebt, und die Tinte kann nicht mehr durchschlagen.  
d) Die reinweiße Zellulosemasse gelangt auf endlose Metallschüttelsiebe, wo das Wasser abläuft und die Fasermasse sich verfilzt. Zuletzt wird das entstehende Faserband über dampfbeheizte Walzen geführt und trocknet zu dem glatten Papierband zusammen.
2. Eigene Beobachtungen.

### **Zu G. Gesamtwiederholung (106.–110. Kapitel)**

1. Stereoisomerie zeigt sich, wenn asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül vorkommen.
2. Asymmetrische Kohlenstoffatome haben mit ihren vier Valenzen vier verschiedene Atome oder Atomgruppen gebunden.



3. Stereoisomere Verbindungen zeigen optische Aktivität, d.h. sie drehen die Schwingungsebene eines polarisierten Lichtstrahles nach rechts oder links.
4. Es sind Kohlenstoff-Verbindungen, in welchen an Kohlenstoff die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff im Zahlenverhältnis 2:1 gebunden sind. ( $C_xH_{2y}O_y$ ).
5. In Monosaccharide, Disaccharide und Polysaccharide.
6. Monosaccharide und Disaccharide bilden wasserlösliche, kristalline Substanzen, welche süß schmecken und daher als Zucker zusammengefaßt werden.
7. Die Monosaccharide enthalten Doppelbindungen im Molekül. Sie haben reduzierende Eigenschaften und sind durch Hefe vergärbare. Die Disaccharide haben keine Doppelbindungen; sie sind nicht vergärbare.
8. Durch Säurespaltung. Die Säuren wirken hierbei katalytisch und führen zur Spaltung des Moleküls unter Wasseraufnahme in zwei Moleküle eines Monosaccharids.
9. Die Polysaccharide sind nichtkristallin, pulverig, geschmacklos und geruchlos.
10. Man kann sie aus Formaldehyd  $HCHO$  aufbauen.
11. Die Polysaccharide sind Polymerisationsprodukte von Monosacchariden.
12. Durch die katalytische Einwirkung von Säuren oder Fermenten.
13. Aus Stärke entsteht durch Säurespaltung Traubenzucker.
14. Aus Zellulose entsteht hierbei ebenfalls Traubenzucker.
15. In der Traubenzuckergewinnung aus Stärke durch Säureeinwirkung und in der Holzverzuckerung.
16. Ein Polysaccharid von kleinerem Molekulargewicht als die Stärke; es entsteht bei der Stärkespaltung als erstes Spaltprodukt.
17.  $C_6H_{12}O_6$ .
18. Durch den Besitz einer Aldehydgruppe  $-CHO$  und durch den Besitz von 5 Hydroxylgruppen  $-OH$ .
19. In den Fruchtsäften süßer Früchte.
20.  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .
21. Die Monosaccharide (Traubenzucker und Fruchtzucker).
22. Honig ist ein Gemisch von Traubenzucker und Fruchtzucker.
23. Stärke wird durch Jodlösung tiefblau gefärbt.
24. Das stärkespaltende Ferment des Mundspeichels.
25. In den Chlorophyllkörnchen grüner Pflanzenteile wird das aus der Luft aufgenommene Kohlendioxyd in Kohlenstoff und Sauerstoff gespalten. Der Kohlenstoff wird mit dem Bodenwasser zu Formaldehyd aufgebaut, wobei die Sonnenstrahlen als Energiequelle dienen. Formaldehydmoleküle treten zu Traubenzucker zusammen, der zu Stärkemolekülen polymerisiert.
26. Ein Polysaccharid, das im tierischen Stoffwechsel der pflanzlichen Stärke entspricht.
27. In der Leber. Die Leber ist zugleich der Glykogenspeicher des tierischen Körpers.
28. Durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure wird Zellulose in lösliche Zucker übergeführt. Durch  $HNO_3$  wird sie nitriert und ätherlöslich.
29. Durch Erhitzen in Kalziumbisulfitleauge.

### 111. Kapitel: Die Erzeugung künstlicher Faserstoffe

Zu E, Prüfungsfragen

1. Es ist nitrierte Zellulose.
2. Durch Kneten, Walzen und Pressen mit Kampferlösung.
3. Das Cellon, das durch Behandlung mit Trikresylphosphat aus Zelluloseazetat hervorgeht.

4. Durch Einwirkung von Eisessig auf Zellulose.
5. Durch Behandlung von Zellulose mit Schwefelkohlenstoff und Natronlauge.
6. Eine Art Viskosekunstseide, die durch Einpressen von Viskoselösung durch enge Schlitzte in das Fällungsbad in Form von durchsichtigen, papierartigen Bändern erstarrt.

#### Zu F. Übungen

1. Als Rohstoffe entsprechen sich das Maulbeerblatt und das Holz. Die Rohstoffe werden durch die Freßwerkzeuge der Seidenraupe, bzw. durch Zerkleinerungsmaschinen zerkleinert. Im Magen der Seidenraupe und im Kochkessel der Zellulosefabriken erfolgt die Auflösung der Masse. Die Spinnflüssigkeit ist in dem einen Falle das Fibroin, im anderen Falle die Viskose. Das Fibroin wird aus den Spinnrüden in der Nähe der Mundöffnung nach außen gepreßt und erhärtet an der Luft. Die Viskose wird durch die Spinnbrausen in das Fällungsbad gepreßt und erhärtet dort zum Kunstseidenfaden. Unterschiedlich ist der chemische Aufbau. Die tierische Faser besteht aus Eiweißstoffen (stickstoffhaltig!), die pflanzliche Faser aus Kohlenhydraten.
2. Eigene Versuche.
3. Wenn Sie Fäden an einer Flamme anbrennen, so werden Sie sehen, daß alle hornartigen Fasern (Haare, Wolle, Naturseide) zu einer Kugel verkohlen und einen brenzligen Geruch geben; die aus Zellulose bestehenden Fäden (Kunstseide, Zellwolle, Baumwolle) brennen dagegen glatt ab und hinterlassen eine weiße Asche. Beachten Sie, daß Gewebe häufig aus Mischungen hergestellt sind! Kette (Längsfäden) und Schuß (Quersfäden) sind oft verschieden.

### 112. Kapitel: Die Halogenabkömmlinge der Kettenkohlenwasserstoffe

#### Zu E. Prüfungsfragen

1.  $\text{CHCl}_3$ .
2. Trichlormethan. Es ist ein Methan, von dem drei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind.
3. Jodoform  $\text{CHI}_3$  und Bromoform  $\text{CHBr}_3$ .
4. Beide sind wasserhelle Flüssigkeiten, deren Dichte größer als die Dichte des Wassers ist. Beide sind nichtbrennbar und haben einen relativ niedrigen Siedepunkt. Beide finden als Lösungsmittel für Fette und Öle Verwendung.
5. Fette werden von Äther, Chloroform, Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff gelöst.
6. Ester sind Verbindungen von Alkyl mit einem Säurerest.
7. Durch Reaktion von Alkoholen mit Säuren, wobei die Hydroxylgruppe der Alkohole mit dem ersetzbaren Wasserstoff der Säure zu Wasser zusammentritt und der Alkoholrest sich mit dem Säurerest vereinigt.
8. Bei der Esterbildung muß konzentrierte Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel zugesetzt werden (siehe [763]).  $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{CH}_3$ .
9. Essigsäuremethylester = Methylazetat.
10.  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{HO} \cdot \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$   

|            |               |              |        |
|------------|---------------|--------------|--------|
| Essigsäure | Methylalkohol | Methylazetat | Wasser |
|------------|---------------|--------------|--------|
11.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .
12. Methylchlorid. Man faßt es als Ester des Methylalkohols mit der Salzsäure auf.

## Zu F. Übungen

1. Eigener Versuch.
2. Essigsäureäthylester ist eine bei 77°C siedende, brennbare Flüssigkeit. Der Geruch ist charakteristisch fruchtartig (Bereitung künstlicher Fruchtesenzen).

## 113. Kapitel: Mehrbasische Säuren und Oxsäuren

### Zu E. Prüfungsfragen

1. Die Oxalsäure, die als Stoffwechselprodukt entsteht, wird in den Pflanzenzellen in unlösliches Kalziumoxalat verwandelt.  $(\text{COO})_2\text{Ca}$  kristallisiert im Zellsafte in Form von Kristalldrüsen oder als Raphidenbündel (nadelartige Kristalle) aus. Kalziumoxalat ist unlöslich in Wasser; die Pflanze hat die giftige Oxalsäure in eine unschädliche Form übergeführt und abgelagert.
2. Die organischen Oxsäuren enthalten in ihrem Molekül außer der Karboxylgruppe noch Hydroxylgruppen. Es sind oxydierte Säuren, bei denen Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen substituiert sind.
3. Fehlingsche Lösung ist eine Mischung von Kupfersulfatlösung mit Seignettesalz (= Kaliumnatriumtartrat), der etwas Kalilauge zugesetzt ist.
4. Die Fehlingsche Lösung dient zum Zuckernachweis im Harn. Sie wird durch Aldehyde (Traubenzucker) zu Kupfer(1)hydroxyd reduziert, das beim Erhitzen in rotes Kupfer(1)oxyd übergeht.

### Zu F. Übungen

1. Optische Aktivität wird mit dem Polarisationsapparat nachgewiesen, indem die Untersuchungsflüssigkeit zwischen zwei gekreuzte Nicols eingeschaltet wird. Gekreuzte Nicols lassen kein Licht hindurchgehen. Wird das Gesichtsfeld erhellt, so hat eine Drehung des polarisierten Lichtstrahles durch die Untersuchungsflüssigkeit stattgefunden. Es liegt dann eine optisch aktive Verbindung vor. Durch Drehung des Analysators bis zur erneuten Verdunkelung des Gesichtsfeldes kann die Größe des Drehungsvermögens ermittelt werden. [789]
2. Optisch inaktive Verbindungen entstehen,
  - a) wenn äquivalente Mengen rechtsdrehender und linksdrehender Moleküle vorhanden sind,
  - b) wenn das Molekül der Verbindung aus einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Komponente zusammengesetzt ist.

## 114. Kapitel: Die Abkömmlinge der Blausäure und der Kohlensäure

### Zu E. Prüfungsfragen

1. Die Zyanide dienen in der Zyanidlaugerei zum Auslaugen gold- und silberhaltiger Gesteine und in der Galvanotechnik zum Vergolden und Versilbern.
2. Die Edelmetalle, die von Säuren schwer angegriffen werden, bilden mit den Zyaniden leicht lösliche komplexe Salze.
3. Die Edelmetalle werden aus den Zyanidlaugen auf elektrolytischem Wege niedergeschlagen.
4. Man mischt das zerkleinerte Gestein mit Quecksilber. Dieses bildet mit den Edelmetallen Amalgame [682].
5. Aus den Amalgamen wird das Quecksilber durch Abdestillieren zurückgewonnen.

## Zu F. Übungen

1. Das Molekulargewicht von  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$  beträgt 421,8.

Äquivalentgewicht = Molekulargewicht, dividiert durch die Wertigkeit des für die Reaktion wichtigen Ions.  $421,8 : 4 \approx 105,5$ .

2.  $Fe^{2+}$  bildet grüne,  $Fe^{3+}$  gelbe Lösungen.

|                     | $Fe^{2+}$                                                                                                    | $Fe^{3+}$                                      |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1. In der Lösung    | grün gefärbte Lösungen                                                                                       | gelb gefärbte Lösungen                         |
| 2. + KOH            | weiße Fällung von $Fe(OH)_2$ , die an der Luft durch Oxydation grün und zuletzt rotbraun wird $[Fe(OH)_3]$ . | rotbraune Fällung von $Fe(OH)_3$               |
| 3. + Blutlaugensalz | bildet mit rotem Blutlaugensalz Turnbells Blau                                                               | bildet mit gelbem Blutlaugensalz Berliner Blau |
| 4. + KSCN           | keine Reaktion                                                                                               | blutrote Färbung $Fe(SCN)_3$                   |

## 115. Kapitel: Die Amine und die Aminosäuren

### Zu E. Prüfungsfragen

1. Die  $NH_2$ -Gruppe.
2. Sie ist einwertig:  $(NH_2)^I$ .
3.  $CH_3 \cdot NH_2 \cdot COOH$ .
4. Die Aminogruppe ersetzt ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom.
5. Sie können sich untereinander unter Wasseraustritt verketten.

### Zu F. Übungen

1. Polypeptide sind Verkettungen von mehr oder weniger zahlreichen Aminosäuren unter Wasseraustritt zu einem Gesamt-molekül.
2. Dipeptide und Tripeptide.
3. Dipeptide entstehen durch Verkettung von 2 Aminosäuremolekülen (di = 2); Tripeptide entstehen durch Verkettung von 3 Aminosäuremolekülen (tri = 3).

### Zu G. Gesamtwiederholung (111.–115. Kapitel)

1. Durch Überführung von Zellulose in eine lösliche Form, die als Spinnflüssigkeit durch Spinnbrausen gedrückt wird und sofort nach Durchtritt erhärtet.
2. Das Naßspinnverfahren und das Trockenspinnverfahren.  
Beim Naßspinnverfahren erhärtet der Flüssigkeitsfaden in einem Fällungsbad. Beim Trockenspinnverfahren erhärtet der Flüssigkeitsfaden durch Verdunstung des Lösungsmittels an der Luft.
3. Zu den Naßspinnverfahren.
4. Aus Holz Zellstoff.
5. Durch Behandlung des Zellstoffs mit Schwefelkohlenstoff und Natronlauge.
6. Viskose.
7. Aus Zelluloseazetat durch Behandlung mit Trikresylphosphat.
8. Zur Herstellung von Sicherheitsfilmen.
9.  $C_2H_2$ .



10. Es sind chlorierte Methane.  $\text{CHCl}_3$  Chloroform ist Trichlormethan.  $\text{CCl}_4$  Tetrachlorkohlenstoff ist Tetrachlormethan.
11. Als Feuerlöschmittel für Benzin- und Ölbrände; als Lösungsmittel für Fette, Öle und Harze.
12. Äther und Chloroform.
13. Amine sind Verbindungen, die sich vom Ammoniak durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch Kohlenwasserstoffreste ableiten.
14. Die Aminosäuren sind organische Säuren, bei denen an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome durch die Aminogruppe ersetzt sind.
15. Harnstoff  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  ist Kohlensäurediamid.
16. Der Harnstoff wird im Boden unter Mitwirkung von Wasser und Bodenbakterien über das Zwischenprodukt Ammoniumkarbonat in Wasser, Kohlendioxyd und Ammoniak zersetzt.
17. Die entstehenden Ammoniakgase werden von nitrifizierenden Bodenbakterien zu Salpetersäure oxydiert, die mit den Bodensalzen Nitrate bildet. Somit dient der Harnstoff als Stickstoffdünger für die Pflanzenwelt.
18. Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$  entsteht, wenn man Schwefeldämpfe unter Luftabschluß über glühende Kohlen leitet.
19. Schwefelkohlenstoff dient als Lösungsmittel für Phosphor und Schwefel, ferner für zahlreiche Öle und Fette.
20. Rhodankalium ist Reagens auf  $\text{Fe}^{+++}$ ; es entstehen blutrot gefärbte Lösungen von Eisen(3)rhodanid  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ .
21. Rhodankalium  $\text{KSCN}$  leitet sich vom Rhodanwasserstoff  $\text{HSCN}$  ab.
22. Die Salze der Blausäure heißen Zyanide. Die wichtigsten Zyanide sind  $\text{KCN}$  = Zyankali oder Kaliumzyanid und  $\text{NaCN}$  = Natriumzyanid.
23. Die Schwermetalle bilden mit der Blausäure Zyanide, die sich im Überschuß von Zyan-Ionen zu komplexen Metallzyaniden lösen.
24. Die Bernsteinsäure bildet als Monoxybernsteinsäure die Apfelsäure und als Dioxybernsteinsäure die Weinsäure.
25. Asymmetrische Kohlenstoffatome sind mit vier unter sich verschiedenen Substituenten besetzt.
26. Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Molekül zeigen Stereoisomerie; sie bilden optisch aktive und optisch inaktive Stereoisomere aus.



# DIE DEUTSCHE FERNSCHULE

LEHRBRIEFE FÜR FERN- UND SELBSTUNTERRICHT

VOLK UND WISSEN VERLAG · BERLIN / LEIPZIG

## 116. Kapitel: Die Eiweißstoffe

### A. Lehrgang

[863] **Der Aufbau der Eiweißstoffe.** Die komplizierten Eiweißverbindungen müssen wir uns durch eine endlos wiederholte Verkettung von Aminosäuren unter Peptidbildung [861] entstanden denken, wobei außer der Peptidbindung in ihren Molekülen noch andere, kompliziertere Bindungen auftreten.

Eiweiß gehört wie der Zellstoff und die Stärke zu den hochmolekularen Verbindungen. Wenn man auch über den Bau des Eiweißmoleküles im einzelnen noch völlig im unklaren ist, hat man doch gewisse Anhaltspunkte über das Molekulargewicht der Eiweißstoffe gewonnen. Das Molekulargewicht ist sehr hoch anzunehmen und liegt in der Größenordnung 50 000 bis 100 000. In einzelnen Fällen hat man sogar Molekulargewichte errechnet, die bis zu 45 000 000 betragen.

### B. Kurzfassung

Die Eiweißstoffe entstehen durch Verkettung zahlloser Moleküle der verschiedensten Aminosäuren zu Riesenmolekülen, deren Molekulargewicht etwa 50 000 bis 100 000 beträgt.

[864] **Die Vielgestaltigkeit der Erscheinungsformen.** Wenn wir das hohe Molekulargewicht der Eiweißstoffe und die große Zahl der im Eiweißmolekül aufgefundenen Aminosäurereste berücksichtigen, so erkennen wir aus den Zahlenaufstellungen in [862], daß die Zahl der möglichen Eiweißverbindungen fast unbegrenzt ist. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß jedes Lebewesen sein eigenes Eiweiß aufbaut. Hier ist vermutlich der Grund für den unübersehbaren Reichtum tierischer und pflanzlicher Erscheinungsformen auf der Welt zu suchen. Die Eiweiße sind nicht einmal im einzelnen Lebewesen einheitlich aufgebaut, sondern in ihm wieder in den verschiedenen Geweben und Organen zu den verschiedensten Eiweißarten differenziert. Immer wieder überrascht uns der unübersehbare Formen-

Die Zahl der möglichen Kombinationen von Aminosäuren und Polypeptiden zu Eiweißstoffen ist unvorstellbar groß. Es ist sehr wahrscheinlich, daß jedes Lebewesen seine eigenen spezifischen Eiweißformen entwickelt. Hier ist vermutlich ein Grund für die ungeheure Formenvielfalt der Lebewesen zu suchen.

reichtum der Natur, der letzten Endes seinen Grund in stofflichen Unterschieden haben muß. Die unvorstellbar große Zahl der möglichen Kombinationen von Aminosäuren und Polypeptiden zu pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen macht uns begreiflich, warum in der Natur kein Tier dem anderen Tiere, keine Pflanze der anderen Pflanze, ja nicht einmal bei einer Pflanze ein Blatt dem anderen gleicht.

[865] **Der Abbau der Eiweißstoffe im tierischen Stoffwechsel.** Die Eiweißstoffe sind wesentliche Bestandteile des Protoplasmas und des Zellkernes. Sie finden sich in jeder pflanzlichen und tierischen Zelle. Die grüne Pflanze baut das Eiweiß durch Synthese aus einfachen Grundbausteinen auf. Da weder Mensch noch Tier diese Fähigkeit haben, sind sie auf Pflanzeneiweiß als Nahrungsmittel angewiesen.

Im tierischen Darmkanal findet der Abbau der Eiweißnahrung durch eiweißspaltende Fermente, die *Proteasen*, statt. Durch das *Pepsin*<sup>1)</sup> und die Salzsäure des Magensaftes werden die Eiweißmoleküle in kleinere Bruchstücke, die *Peptone*, gespalten, die in Wasser löslich sind. Das *Trypsin*<sup>2)</sup> der Bauchspeicheldrüse spaltet die Peptone weiter zu *Peptiden* auf [861], die durch das *Erepsin*<sup>3)</sup> der Bauchspeicheldrüse und der Darmschleimhaut weiter zu *Aminosäuren* abgebaut werden. Die Aminosäuren gelangen durch die Darmwandung in die Blutbahnen. Aus den Aminosäuren werden im Körper eigene, spezifische Eiweißstoffe synthetisch wieder aufgebaut.

[866] **Die Eiweißverdauung unter verschiedenen Gesichtspunkten.** Die Moleküle der Eiweißkörper sind sehr groß und schwer beweglich. Die Eiweiße sind Kolloide, welche die Darmwandung nicht durchdringen können. *Erste Aufgabe* der Eiweißverdauung ist es daher, die großen Eiweißmoleküle in kleine Bruchstücke zu zerlegen, die in Wasser löslich sind und in Lösung die Darmwand passieren können.

Da jede Pflanzenart und jede Tierart, ja selbst jedes Gewebe eigene Eiweißstoffe besitzen, nehmen wir mit unserer Nahrung Hunderte von Eiweißsorten auf. Durch den Abbau zu Aminosäuren werden aus diesen vielen verschiedenen Verbindungen eine verhältnis-

Die Eiweißstoffe sind wesentliche Bestandteile des Zellprotoplasmas und des Zellkernes.

Die Pflanze baut synthetisch die Eiweißstoffe aus einfachsten Grundstoffen auf. Diese Fähigkeit der Eiweißsynthese aus anorganischem Material besitzen die Tiere nicht, sie sind vielmehr in ihrer Ernährung auf pflanzliches Eiweiß angewiesen. Die Eiweißnahrung wird durch Pepsin und Salzsäure des Magensaftes in Peptone gespalten. Das Trypsin des Bauchspeichels zerlegt die Peptone in Peptide, und das Erepsin des Bauchspeichels baut diese zu Aminosäuren ab.

Die Eiweißverdauung hat die Aufgabe, die großen Moleküle der Eiweißkolloide in kleine, wasserlösliche Bruchstücke zu zerschlagen, welche die Darmwand passieren können. Gleichzeitig wird die Unzahl der aufgenommenen Eiweißarten zu einheitlichen Grundbaustoffen, den Aminosäuren, abgebaut, die zu einheitlich aufgebautem, arteigenem Eiweiß zu-

<sup>1)</sup> pepsin (griech.) = Verdauung

<sup>2)</sup> thryptein (griech.) = zerreiben, zermalmen

<sup>3)</sup> ereipein (griech.) = zerbrechen

mäßig geringe Zahl von Grundbausteinen gewonnen, aus denen die körpereigenen Eiweißarten des die Eiweißstoffe aufnehmenden Lebewesens aufgebaut werden können. Dies ist die *zweite Aufgabe* der Eiweißverdauung. Es hat sich allerdings herausgestellt, daß nicht jedes Eiweiß alle Aminosäuren enthält, die zum Aufbau bestimmter Eiweißarten nötig sind. So enthält z. B. die Gelatine manche Aminosäuren nicht, die der Mensch zu seinem Aufbau braucht.

Fremde Eiweißarten wirken auf den lebenden Organismus als Gifte ein. Die Giftwirkung des fremden Eiweißes ist vom Grad der Verwandtschaft beider Lebewesen abhängig und ist um so geringer, je enger die Verwandtschaft beider Träger ist. Spritzt man einem Bernhardinerhunde das Blut eines Windhundes ein, so tritt keine dauernde Schädigung ein, denn letztes Endes sind beide Tiere Hunde. Auch der Wolf verträgt noch eingespritztes Hundeblood; die Katze hingegen verträgt es nicht mehr und geht daran zugrunde. Die Verträglichkeit der Eiweißarten untereinander ist das sicherste Zeichen der Blutsverwandtschaft, d. h. der chemischen Verwandtschaft der Eiweißmoleküle des Blutes. Die Tiere gleicher Tierarten bilden Eiweißmoleküle aus, die einander sehr ähnlich sind. (Es gibt allerdings von der Grundregel Ausnahmen, die bei Bluttransfusionen [= Übertragungen] zu beachten sind. Beim Menschen gibt es 4 Blutgruppen, die in bestimmten Kombinationen von Spender und Empfänger Gerinnung des Blutes oder Auflösung der Blutkörperchen hervorrufen). Die *dritte Aufgabe* des Eiweißabbaues im Darmkanal besteht darin, das artfremde und daher für den eigenen Körper giftige und unzuträgliche Eiweiß aufzuspalten und damit seine Giftwirkung zu vernichten. Im Körper werden dann die Aminosäuren zu artem Eiweiß wieder zusammengefügt.

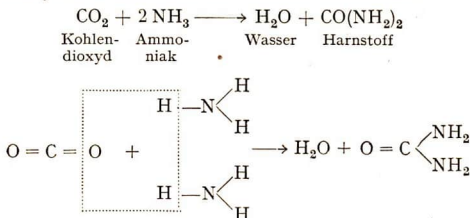
sammengefügt werden. Damit wird auch dem artfremden Eiweiß seine Giftwirkung auf die eigenen Eiweiße genommen.

[867] **Die Bildung des Harnstoffes.** Im Tiere vollziehen sich zwei Formen des Eiweißstoffwechsels. In dem einen Falle werden die durch die Darmwandung aufgenommenen Aminosäuren zum Aufbau von artem Eiweiß verwendet, wodurch die Substanz des Körpers vermehrt wird. Im anderen Falle dienen Eiweißstoffe als Betriebsstoffe, die im Körper abgebaut werden, um die in ihnen gebundene Energie für die Aufrechterhaltung des Lebensprozesses nutzbar zu machen. Hierbei werden die Aminosäuren weiter ab-

Bei der als Betriebsstoff aufgenommenen Eiweißnahrung erfolgt ein Abbau der sich bildenden Aminosäuren zu Ammoniak und Fettsäuren. Das Ammoniak verbindet sich mit dem Kohlendioxyd zu Harnstoff  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , der farblose, leicht wasserlösliche Kristalle bildet und mit dem



gebaut, wobei als Endprodukte verwickelter Umsetzungen in der Leber und in der Niere Ammoniak und Fettsäuren auftreten. Aus Ammoniak und Kohlendioxyd setzt sich dann der Harnstoff zusammen:



Der Harnstoff wird mit dem Harn ausgeschieden; er ist das Endprodukt des tierischen Abbaues von Eiweißstoffen.

Harnstoff bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Ein erwachsener Mensch scheidet täglich etwa 20 g Harnstoff mit dem Harne aus.

Unter Mitwirkung von Bakterien wird der Harnstoff im Boden in Ammoniak und Kohlendioxyd gespalten.



Bodenbakterien führen anschließend die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure durch, welche sich mit den Bodensalzen unter Bildung von Nitraten umsetzt. Die wasserlöslichen Nitrate (Salpeter) werden von den Pflanzenwurzeln als stickstoffhaltige Rohstoffe aufgenommen und dienen den Pflanzen zum Aufbau neuer Eiweißverbindungen.

[868] **Die Erkennungsreaktionen der Eiweißstoffe.** Zwei Reaktionen sind zum Erkennen der Eiweißstoffe besonders wichtig:

- Bringt man Eiweißstoffe mit Salpetersäure zusammen, so tritt bei nachfolgendem Laugenüberschuß eine intensive Gelbfärbung ein. Deshalb färbt sich die menschliche Haut durch Salpetersäure [233] gelb.
- Erwärmt man die Eiweißstoffe mit Alkalilauge und fügt dem Gemisch einen Tropfen verdünnte Kupfersulfatlösung zu, so bildet sich eine Violett-färbung aus (*Biuretreaktion*).

Harn ausgeschieden wird. Im Boden wird der Harnstoff in Ammoniak und Kohlendioxyd gespalten. Bodenbakterien oxydieren das Ammoniak zu Salpetersäure. Diese bildet mit den Bodensalzen Nitrate, die von den Pflanzen als stickstoffhaltige Rohstoffe zum Aufbau von Pflanzeneiweiß verwendet werden.

Als Erkennungsreaktionen auf Eiweißstoffe verwendet man die Gelbfärbung der Eiweiße bei Einwirkung von Salpetersäure und die Violett-färbung bei Einwirkung von Alkalilauge und verdünnter Kupfersulfatlösung (*Biuretreaktion*). Formaldehyd und Gerbstoffe bringen die Eiweißstoffe zum Gerinnen.

Allgemein werden die Eiweißstoffe durch Formaldehyd zum Gerinnen gebracht. Auf dieser Reaktion beruht das Abtöten von Krankheitskeimen durch Formalin [731]. Auch Gerbstoffe bringen die Eiweißstoffe zum Gerinnen [906]; diese Reaktion nutzt man beim Gerben von Fellen und Häuten technisch aus.

[869] **Die Proteine.** Zu den einfachen Eiweißstoffen oder Proteinen<sup>1)</sup> gehören die *Albumine*<sup>2)</sup>. Sie sind in Wasser löslich und werden durch konzentrierte Salzlösungen ausgefällt. Albumine sind z. B. das Eieralbumin, das Milchalbumin (= Lactalbumin) und das Blutserumalbumin.

Im Gegensatz zu den Albuminen sind die *Globuline*<sup>3)</sup> in Wasser unlöslich, lösen sich aber in verdünnten Salzlösungen auf. Globuline sind die meisten Pflanzeiweiße, wie z. B. das Aleuron im Weizenkorn (Abb. 215). Ein Globulin ist auch das *Fibrinogen*<sup>4)</sup>, das im Blutplasma enthalten ist. Beim Austritt des Blutes aus dem Körper gerinnt es und geht in das unlösliche Fibrin über, das den Wundverschluß bildet.

Rein tierische Eiweißstoffe sind die *Gerüsteiweiße*. Sie bilden den Hauptbestandteil des faserigen Bindegewebes, des Knochen- und Knorpelgewebes und der Haut mit ihren besonderen Bildungen. Alle Gerüsteiweiße haben einen besonders hohen Stickstoffgehalt. Zu ihnen gehört das *Kollagen*<sup>5)</sup> der Knochen und Knorpel, das beim Kochen mit Wasser in Leim übergeht. Reiner Knochenleim ist die Gelatine. Das *Keratin*<sup>6)</sup> (der Hornstoff) ist der Hauptbestandteil der Haare, Nägel, Hufe, Hörner, Federn und Schuppen. Das Keratin zeichnet sich durch seinen hohen Schwefelgehalt aus.

[870] **Die Proteide (= Eiweißverbindungen).** Außer den einfachen, eigentlichen Eiweißen kennen wir zahlreiche Verbindungen von Eiweißen mit anorganischen Stoffen, wie der Phosphorsäure, oder mit kompliziert zusammengesetzten organischen Stoffen. Diese Eiweißverbindungen bezeichnet man als Proteide. Zu ihnen gehören die Enzyme oder Fermente [149].

Die Eiweißstoffe oder Proteine umfassen

- a) die wasserlöslichen Albumine, zu denen die bekanntesten Eiweißstoffe zählen (Eieralbumin, Milchalbumin, Serumalbumin);
- b) die wasserunlöslichen Globuline, zu denen die meisten Pflanzeiweiße gehören (Aleuron). Auch das Fibrinogen im Blutplasma gehört zu den Globulinen;
- c) die Gerüsteiweiße als Aufbauelemente des Bindegewebes, der Knochen, des Knorpels und der Haut. Zu ihnen gehört das Kollagen der Knorpel und Knochen und das Keratin der Haare, Nägel, Federn und Schuppen.

Proteide sind Eiweiße, die teils mit anorganischen, teils mit kompliziert gebauten organischen Verbindungen gekoppelt sind.

Zu den Phosphorproteiden gehört das Kasein der Milch. Durch Formal-

<sup>1)</sup> protos (griech.) = der erste; Protein = der erste wichtige Stoff im tierischen Organismus

<sup>2)</sup> albus (lat.) = weiß; albumen (lat.) = Eiweiß

<sup>3)</sup> globulus (lat.) = kleine Kugel

<sup>4)</sup> fiber (lat.) = Faser; Fibrinogen = Faserbildner

<sup>5)</sup> colla (lat.) = Leim; Kollagen = Leimbildner

<sup>6)</sup> kérés (griech.) = Horn

Phosphorproteide sind Eiweißstoffe, die mit der Phosphorsäure verbunden sind. Zu ihnen gehört das *Kasein* als wichtigster Eiweißstoff der Milch. Durch Säuren wird es aus der Milch ausgefällt und zur Käsebereitung verwendet. Das bei der Buttergewinnung in der Magermilch zurückbleibende Kasein wird technisch mit Formaldehyd gehärtet [731]. Es entsteht dann eine plastische Masse, das Kunsthorn oder *Galalith*<sup>1)</sup>, das zur Herstellung von künstlichem Schildpatt, von Knöpfen usw. Verwendung findet. In alkalischer Lösung kann man das Kasein durch Spinnbrausen in ein saures Bad pressen und mit Formaldehyd härten. Es entsteht dann eine Kunstwolle, die chemisch der Naturwolle nahesteht. Die Erzeugung von Kaseinwolle wird besonders in Italien betrieben (Lanital<sup>2)</sup>).

Die *Nukleoproteide*<sup>3)</sup> sind Eiweiße, die mit Nukleinsäure gekoppelt sind. Sie bilden den Hauptbestandteil der Zellkerne und enthalten etwa 6% Phosphor.

Die *Chromoproteide*<sup>4)</sup> sind Eiweiße in Verbindung mit kompliziert gebauten Farbstoffen. Zu ihnen gehört der Farbstoff des Wirbeltierblutes, das *Hämoglobin*<sup>5)</sup>. Es besteht aus einem Eiweißstoff, der mit dem eisenhaltigen Farbstoff Hämin vereinigt ist. Mit dem Hämin-Farbstoff ist das *Chlorophyll*<sup>6)</sup>, der grüne Farbstoff der Pflanzen, nahe verwandt.

In der Lunge vereinigt sich das Hämoglobin mit dem eingeatmeten Sauerstoff zu *Oxyhämoglobin*, das in den Geweben des Körpers seinen Sauerstoff leicht wieder an den Stellen des Bedarfes abgibt. So bildet das Hämoglobin das Transportmittel für den Sauerstoff im tierischen und menschlichen Körper. Viel leichter noch als den Sauerstoff nimmt das Hämoglobin Kohlenmonoxyd auf und bildet mit ihm das *Kohlenoxydhämoglobin*. Dieses kann keinen Sauerstoff mehr aufnehmen und in die Gewebe transportieren; daher tritt bei CO-Aufnahme eine innere Erstickung des Lebewesens ein. Kohlenmonoxyd gehört zu den gefährlichen Giftstoffen für den tierischen Körper. Nur bei großem Sauerstoffüberschuß gelingt es, das Kohlenoxyd ganz langsam wieder gegen Sauerstoff auszutauschen (künstliche Atmung in Sauerstoffatmosphäre).

dehyd gehärtet bildet es das Kunsthorn (Galalith) und die Kaseinwolle. Die Nukleoproteide stellen den Hauptbestandteil der Zellkerne dar.

Zu den Chromoproteiden gehört das Hämoglobin des Wirbeltierblutes, das bei der Atmung den Sauerstoff aus der Lunge in die Gewebe überträgt. Mit dem Sauerstoff geht es eine Bindung zu Oxyhämoglobin ein, gibt aber den Sauerstoff leicht an Stellen des Bedarfes wieder ab. So dient Hämoglobin als Sauerstoffüberträger im tierischen und menschlichen Körper. Noch leichter verbindet es sich mit Kohlenoxyd zu Kohlenoxydhämoglobin und kann dann keinen Sauerstoff mehr übertragen.

<sup>1)</sup> gala (griech.) = Milch; lithos (griech.) = Stein

<sup>2)</sup> Abkürzung für „lana italiana“ = Italienische (Kunst)-Wolle

<sup>3)</sup> nucleus (lat.) = Kern. <sup>4)</sup> chrōma (griech.) = Farbe

<sup>5)</sup> haima (griech.) = Blut; globus (lat.) = Kugel

<sup>6)</sup> chloros (griech.) = gelbgrün; phyllon (griech.) = Blatt

## B. Die ringförmigen Kohlenwasserstoffe

### 117. Kapitel: Das Benzol als Ausgangsverbindung der aromatischen Ringkohlenwasserstoffe

#### A. Lehrgang

[871] **Die aromatischen Verbindungen.** In vielen Pflanzen finden wir Substanzen, die durch einen angenehmen, aromatischen Geruch ausgezeichnet sind. Denken Sie an Vanille, an das Bittermandelöl, an Kümmelöl oder Pfefferminzöl, an Blütendüfte usw. Schon früher, als man ihre chemische Zusammensetzung noch nicht kannte, faßte man diese Verbindungen wegen ihres aromatischen Geruches als „aromatische Verbindungen“ zusammen. Später erkannte man, daß diese Substanzen auch in ihrem chemischen Bau weitgehend übereinstimmen. Während sich alle organischen Verbindungen der Kettenkohlenwasserstoffe von der Grundverbindung Methan  $\text{CH}_4$  ableiten lassen, kann man alle aromatischen Verbindungen auf die Grundverbindung *Benzol*  $\text{C}_6\text{H}_6$  zurückführen<sup>1)</sup>. Obwohl wir heute auch geruchlose Stoffe kennen, hat man den Namen „aromatisch“ für alle Benzolabkömmlinge beibehalten.

[872] **Untersuchungen am Benzol.** Schon beim äußerlichen Betrachten der Benzolformel und bei ihrem Vergleich mit der Formel des Methans fällt uns auf, daß die aromatischen Verbindungen einen wesentlich niedrigeren Wasserstoffgehalt aufweisen als die gesättigten Verbindungen der Kettenkohlenwasserstoffe. Die Anzahl der Wasserstoffatome des Benzols stimmt mit der Anzahl der Kohlenstoffatome überein.

Untersuchungen der aromatischen Verbindungen ergaben zunächst die überraschende Tatsache, daß diese Verbindungen trotz ihres geringen Wasserstoffgehaltes in ihrem chemischen Verhalten den Eindruck gesättigter Verbindungen machen, während die Reaktionen ungesättigter Verbindungen sehr stark zurücktreten. Dies ist nur durch eine besondere Bindungsart der Kohlenstoffatome untereinander zu erklären.

Weiter zeigte sich bei chemischen Untersuchungen, daß

#### B. Kurzfassung

In vielen Pflanzen kommen Stoffe mit angenehmen Gerüchen vor, die man früher als „aromatische Verbindungen“ zusammenfaßte. Sie alle stimmen in ihrem chemischen Bau überein und lassen sich auf das Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  als Grundverbindung zurückführen.

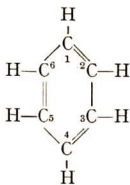
Benzol besitzt gegenüber den gesättigten Kettenkohlenwasserstoffen auffallend wenig Wasserstoffatome im Molekül. Chemisch zeigt es den Charakter einer gesättigten Verbindung. Sämtliche Wasserstoffatome des Benzols sind untereinander gleichwertig.

<sup>1)</sup> Der Name wird von Benzoësäure abgeleitet, die zuerst aus Benzoëharz gewonnen wurde. Weitere Ableitungen: Benzin, Benzaldehyd.



die sechs Wasserstoffatome untereinander vollkommen gleichwertig sind. Bei jedem Monosubstitutionsprodukt (ein Wasserstoff ist ersetzt) ist es gleichgültig, welches der 6 Wasserstoffatome des Benzols ersetzt ist.

[873] **Die Strukturformel des Benzols.** Eine offene Kohlenstoffkette kann diese Tatsachen nicht erklären. An ihr gibt es stets endständige und mittelständige Kohlenstoffatome, deren Wasserstoffatome ungleichwertig sind. Nur bei der Annahme eines geschlossenen Ringes von sechs Kohlenstoffatomen ist die völlige Gleichwertigkeit aller Wasserstoffatome erklärlich. So stellte Kekulé<sup>1)</sup> im Jahre 1865 die Strukturformel des Benzols als Sechsering dar: An jeder Ecke des Benzolringes steht ein Kohlenstoffatom, das nach außen an einer freien Wertigkeit ein Wasserstoffatom trägt. Den Benzolring bezeichnet man auch als *Benzolkern*. Die durch Ersatz von Wasserstoffatomen an den Benzolkern herantretenden Gruppen bezeichnet man dann als *Seitenketten*. Den in allen aromatischen Verbindungen auftretenden Benzolring vereinfacht man in den Formelbildern zu einem Sechseck, an dem nur die Seitenketten näher bezeichnet werden.



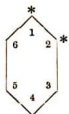
Im Benzol bilden die sechs Kohlenstoffatome einen geschlossenen Kohlenstoffring und tragen nach außen je ein Wasserstoffatom. Diesen Benzolring bezeichnet man auch als Benzolkern. In vereinfachter Schreibung wird in den Formelbildern der Benzolring als einfaches Sechseck dargestellt, an dem nur die Seitenketten näher bezeichnet werden.



Bei genauem Nachrechnen der Wertigkeitsverhältnisse in der Ringstrukturformel ergibt sich, daß jedes Kohlenstoffatom noch eine weitere, im vereinfachten Ring nicht dargestellte Wertigkeit besitzt, denn der Kohlenstoff ist vierwertig. Es liegen verschiedene Versuche vor, diese fehlende Wertigkeit ebenfalls bildlich zur Darstellung zu bringen, so z.B. durch drei Doppelbindungen im Ring, die mit drei Einfachbindungen abwechseln (Kekulé). Die entstehenden Formelbilder entsprechen aber nicht den tatsächlichen Gegebenheiten. Hier liegt ein Fall vor, der sich bildlich nicht zur Darstellung bringen läßt. Erst die moderne Elektronentheorie vermag die sehr schwierigen und verwickelten Verhältnisse aufzuklären.

<sup>1)</sup> August Kekulé, Chemiker, \* 1829 in Darmstadt, † 1896 in Bonn. Seine Lehren von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und vom Aufbau des Benzolringes bilden die Fundamente der organischen Chemie.

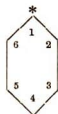
[874] Die verschiedenen Möglichkeiten der Bildung von Benzolabkömmlingen. Wird im Benzolring nur ein Wasserstoffatom ersetzt, so ist es gleichgültig, welches substituiert wird. Es gibt immer nur ein Substitutionsprodukt. Werden zwei Wasserstoffatome ersetzt, so treten folgende Möglichkeiten räumlicher Anordnung auf:



a) 1,2-Stellung  
= Orthostellung<sup>1)</sup>



b) 1,3-Stellung  
= Metastellung<sup>2)</sup>



c) 1,4-Stellung  
= Parastellung<sup>3)</sup>

- a) Es können zwei benachbarte Wasserstoffatome ersetzt werden, z. B. 1 + 2 oder 1 + 6. Diese Stellung bezeichnet man als 1,2-Stellung<sup>4)</sup> oder Orthostellung.
- b) Es können zwei Wasserstoffatome ersetzt werden, zwischen denen ein nicht ersetztes Wasserstoffatom verbleibt. Man bezeichnet diese Stellung als 1,3-Stellung oder Metastellung.
- c) Es können zwei Wasserstoffatome ersetzt werden, die im Benzolring einander gegenüberstehen. Sie befinden sich in der 1,4-Stellung oder Parastellung. Es ergeben sich demnach beim Ersatz zweier Wasserstoffatome theoretisch drei Möglichkeiten, die alle drei auch tatsächlich bei Disubstitutionsprodukten gefunden werden. Die 3 Isomeren haben verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften.

[875] Darstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe stellt man technisch durch Trockendestillation aus der Steinkohle bei etwa 1000° C her und gewinnt hierbei als Endprodukte Stadtgas, Gaswasser, Koks und 3% des Kohlengewichtes an Steinkohlenteer.

Der Steinkohlenteer ist eine dicke, eigentümlich riechende Masse, die durch darin schwebende Kohlenstoffteilchen schwarz gefärbt ist. Er ist ein kompliziertes Gemenge aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen und deren Abkömmlingen; unter ihnen überwiegen die aromatischen Verbindungen.

Da alle Wasserstoffatome des Benzolringes untereinander gleichwertig sind, gibt es beim Ersatz eines Wasserstoffatoms nur eine Möglichkeit der Verbindungsbildung. Beim Ersatz von zwei Wasserstoffatomen sind drei räumliche Anordnungen dieser Wasserstoffatome denkbar:

- a) die Orthostellung  
(= 1,2-Stellung der beiden ersetzten H-  
atome),
- b) die Metastellung  
(= 1,3-Stellung),
- c) die Parastellung  
(= 1,4-Stellung).

Technisch gewinnt man die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Trockendestillation von Steinkohle. Der hierbei anfallende Teer (3% der Kohle) ist ein kompliziertes Gemisch von Kohlenwasserstoffen und deren Abkömmlingen; unter ihnen überwiegen die aromatischen Verbindungen.

<sup>1)</sup> orthos (griech.) = richtig, gerade; <sup>2)</sup> meta (griech.) = außerdem, nachher; <sup>3)</sup> para (griech.) = wider, gegen; <sup>4)</sup> (sprich: Eins-zwei-Stellung)

Durch fraktionierte Destillation [12] gewinnt man aus dem Steinkohlenteer:

- a) durch Erhitzen bis auf 180° C die Leichtöle: etwa 1%,
- b) durch Erhitzen bis auf 250° C die Mittelöle: etwa 12%,
- c) durch Erhitzen bis auf 300° C die Schweröle: etwa 9%,
- d) durch Erhitzen über 300° C das Anthrazenöl: etwa 19%.

Der Rest von etwa 60% ist eine schwarze, feste Masse, das Steinkohlenpech.

Durch fraktionierte Destillation wird der Teer in Leichtöle, Mittelöle, Schweröle und Anthrazenöl zerlegt. Als fester Rückstand bleibt Pech übrig.

[876] **Benzol.** Bei der fraktionierten Destillation des Steinkohlenteeres entsteht als erste Fraktion das Leichtöl. Wird dieses nochmals für sich einer fraktionierten Destillation unterworfen, so kann man aus ihm hauptsächlich drei Verbindungen isolieren: das *Benzol*  $C_6H_6$ , das *Toluol*  $C_7H_8$  und das *Xylol*  $C_8H_{10}$ . Benzol ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Es siedet bei 80° C und erstarrt bei 6° C kristallinisch. Benzol besitzt einen eigentümlichen, aromatischen Geruch und brennt mit stark leuchtender, rußender Flamme. In Wasser ist das Benzol unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Äther auf. In der Technik wird das Benzol als Lösungsmittel für Fette, Harze und Kautschuk viel verwendet, ferner als Motortreibstoff und als Ausgangsstoff zur Darstellung zahlreicher aromatischer Verbindungen.

Benzol wird durch fraktionierte Destillation aus Leichtöl gewonnen. Benzol ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Es siedet bei 80° C und erstarrt bei 6° C. Benzol brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme.

## 118. Kapitel: Benzolabkömmlinge

---

### A. Lehrgang

---

### B. Kurzfassung

---

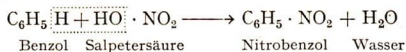
[877] **Die Halogenabkömmlinge des Benzols.** Im Gegensatz zu den Kettenverbindungen ist der Benzolring nur schwer mit Halogenen zur Reaktion zu bringen. Nur unter Mitwirkung von Katalysatoren bilden sich unter Abspaltung von Halogenwasserstoff Substitutionsverbindungen aus. Dann bildet das Benzol mit Chlor das flüssige *Monochlorbenzol*  $C_6H_5Cl$  aus. Das *Dichlorbenzol*  $C_6H_4Cl_2$  in der Parastellung [874] ist fest, während die entsprechenden Ortho- und Metaverbindungen flüssig sind. Man verwendet das Paradichlorbenzol als Mottenpulver (Globol). Durch fortgesetzte Halogenierung gelangt man schließlich zum Hexachlorbenzol  $C_6Cl_6$ , bei dem alle Wasserstoffatome des Benzols durch Chlor ersetzt sind. Es ist chemisch eine sehr stabile Verbindung.

Der Benzolring läßt sich nur schwer durch Halogene angreifen. Die Halogensubstitutionsverbindungen bilden sich nur unter Mitwirkung von Katalysatoren. Man kann das Benzol dann in verschiedenen Stufen bis zur Endstufe des Hexachlorbenzols  $C_6Cl_6$  halogenieren.

[878] **Benennung der Benzolabkömmlinge.** Es gibt drei Dichlorbenzole, je nachdem ob bei der Substituierung die Ortho-, die Meta- oder die Parastellung verwirklicht wird. Die Bezeichnung dieser Verbindungen kann auf zwei Arten erfolgen. Wir schreiben: o-Dichlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol für die Orthoverbindung. Hierbei ist „o“ die Abkürzung für „Ortho“, und „1,2“ bezeichnet die Stellung der eingetretenen Chloratome im Molekül. Die Metaverbindung wird als m-Dichlorbenzol oder 1,3-Dichlorbenzol bezeichnet und die Paraverbindung als p-Dichlorbenzol oder 1,4-Dichlorbenzol. Sie lesen dann: „Paradichlorbenzol“ bzw. „Eins-vier-Dichlorbenzol“.

Bei den Dichlorbenzolen unterscheiden wir nach der räumlichen Anordnung der Chloratome  
das Orthodichlorbenzol  
= o-Dichlorbenzol  
= 1,2-Dichlorbenzol,  
das Metadichlorbenzol  
= m-Dichlorbenzol  
= 1,3-Dichlorbenzol  
und  
das Paradichlorbenzol  
= p-Dichlorbenzol  
= 1,4-Dichlorbenzol.

[879] **Die Salpetersäureabkömmlinge des Benzols.** Im Gegensatz zu den Kettenkohlenwasserstoffen wird der Benzolring von konzentrierter Salpetersäure leicht angegriffen:



Es entsteht das *Nitrobenzol*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ . Bei dieser Reaktion entsteht gleichzeitig Wasser, das die konzentrierte Salpetersäure verdünnt und ihre Wirksamkeit beeinträchtigt. Man verwendet daher zur Nitrierung ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure, wobei letztere das gebildete Wasser an sich reißt (Schwefelsäure ist hygroskopisch! [182]). Unter Wasserabspaltung tritt die Nitrogruppe  $\text{NO}_2$  an die Stelle eines Wasserstoffatoms in den Benzolring ein.

Das Mononitrobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  ist eine sehr beständige, gelbliche, giftige Flüssigkeit, deren Geruch Ähnlichkeit mit dem Geruch des Bittermandelöls hat. Man verwendet das Nitrobenzol als Parfüm, besonders zur Parfümierung billiger Seifensorten. In großen Mengen wird es durch Nitrieren von Benzol in den Farbenfabriken hergestellt und dort verbraucht.

[880] **Die Ammoniakabkömmlinge des Benzols.** Das Aminobenzol oder Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$  wurde zuerst aus dem Pflanzenfarbstoff Indigo durch Trockendestillation gewonnen und erhielt seinen Namen „Anilin“ nach „Anil“, der portugiesischen Benennung des Indigos. Aminobenzol findet sich in geringer Menge auch im Steinkohlenteer.

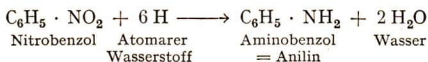
Benzol läßt sich durch konzentrierte Salpetersäure leicht nitrieren, d. h. in Verbindungen überführen, welche die  $\text{NO}_2$ -Gruppe enthalten und als Nitroverbindungen bezeichnet werden.

In großen Mengen wird das Nitrobenzol in den Farbenfabriken hergestellt und verwendet. Außerdem dient es zum Parfümieren billiger Seifensorten.

Durch Reduktion von Nitrobenzol mit Wasserstoff im Entstehungszustand erhält man das Aminobenzol oder Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ . Anilin ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit,



Fabrikationsmäßig wird das Anilin durch Reduktion von Nitrobenzol mit Wasserstoff im Entstehungszustand (d. h. mit atomarem Wasserstoff) gewonnen:



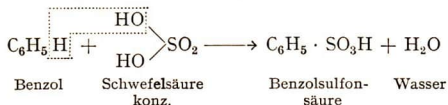
In der Technik geschieht dies durch Behandeln des Nitrobenzols mit Salzsäure und Eisenspänen.

Anilin ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in Wasser nur sehr wenig löslich ist und einen unangenehmen Geruch besitzt. An der Luft färbt sich das Anilin allmählich gelb und verharzt schließlich.

Anilin und Nitrobenzol sind heftig wirkende Blutgifte. Man erkennt das Anilin an seiner Reaktion in wässriger Lösung mit Chlorkalk; es zeigt dann eine intensive Violettfärbung.

Da in Aminoverbindungen die H-Atome leichter ersetzt werden können als im Benzol, werden aus ihnen viele komplizierte Benzolabkömmlinge synthetisch hergestellt.

**[881] Die Schwefelsäureabkömmlinge des Benzols.** Mit konzentrierter Schwefelsäure reagiert das Benzol unter Bildung von *Benzolsulfonsäuren*:



Die Sulfonsäuren entstehen leicht aus fast allen aromatischen Verbindungen durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure. Man verwandelt unlösliche aromatische Verbindungen in Sulfonsäuren, um sie in Wasser löslich zu machen. Dies ist namentlich bei Farbstoffen für die Färberei von großer Wichtigkeit. Sehr viele unserer gebräuchlichen Farbstoffe sind Sulfonsäuren oder deren Salze.

Die freien Sulfonsäuren sind farblose, kristallisierte Substanzen, die häufig hygroskopisch sind und sich in Wasser sehr leicht lösen. Alle Sulfonsäuren enthalten die einwertige *Sulfogruppe*  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

**[882] Die Hydroxylabkömmlinge des Benzols.** Verbindungen, die eine oder mehrere direkt an den Benzol-

die farblos ist und sich in Wasser nur wenig löst. Sie verbreitet einen unangenehmen Geruch. Aminobenzol und Nitrobenzol sind heftig wirkende Blutgifte. Die Wasserstoffatome des Benzolringes lassen sich im Aminobenzol viel leichter substituieren als im reinen Benzol.

Bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf den Benzolring bildet sich die Benzolsulfonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . Die Sulfonsäuren kann man durch Schwefelsäureeinwirkung aus fast allen aromatischen Verbindungen erhalten. Es sind leicht wasserlösliche Verbindungen, welche die einwertige Sulfogruppe  $-\text{SO}_3\text{H}$  besitzen.

Phenole sind Verbindungen, die eine oder mehrere

kern gebundene Hydroxylgruppen enthalten, nennt man *Phenole*<sup>1)</sup>. Bei ihnen findet man einen großen Teil der Alkoholeigenschaften der Fettreihe wieder. Beim Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Metalle (Natrium) entstehen aus den Phenolen als Salze die *Phenolate*. Mit Alkylhalogeniden bilden die Phenole aromatische Äther und können andererseits auch aromatische Ester bilden. Die Phenole haben leicht sauren Charakter, der durch die negative *Phenylgruppe* —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bedingt ist. In der gleichen Weise wie die Aminogruppe —NH<sub>2</sub> des Aminobenzols bewirkt auch die Hydroxylgruppe —OH des Phenols, daß die übrigen Wasserstoffatome des Benzolringes leichter substituiert werden können als beim intakten Benzol.

Das Phenol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · OH wird auch Karbolsäure genannt, weil es schwach saure Lösungen bildet, die Lackmuspapier rot färben. Dieser Name ist abgeleitet vom lateinischen carbo = Kohle und oleum = Öl, weil die Karbolsäure bei der fraktionierten Destillation des Steinkohlenteers im Karbolöl angereichert ist; sie wurde 1834 im Steinkohlenteer entdeckt. Der Name Karbol- „säure“ ist aber insofern irreführend, als die Verbindung keine Karboxylgruppe —COOH besitzt, die das Charakteristikum der organischen Säuren ist.

Das Phenol kristallisiert in farblosen Nadeln; an der Luft färbt es sich allmählich rötlich. Es besitzt einen starken, teeartigen Geruch und ist sehr giftig. Die wässrige Lösung wird als Desinfektionsmittel verwendet und diente früher auch als Desinfiziens bei der Wundbehandlung. Phenol löst sich schwer in Wasser. Es wird zur Herstellung von Salizylsäure und zur Darstellung zahlreicher Arzneimittel, Farbstoffe und Kunstharze verwendet.

**[1883] Die Karboxylabkömmlinge des Benzols (Aromatische Säuren).** Die einfachste aromatische Säure ist die *Benzoësäure* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · COOH. Alle aromatischen Säuren besitzen eine oder mehrere Karboxylgruppen, die direkt an den Benzolkern gebunden sind.

Die Benzoësäure findet sich hauptsächlich als Ester in vielen natürlichen Harzen und Balsamen, so z. B. im Benzoëharz, im Perubalsam usw. Sie bildet glänzende, farblose Kristallblättchen, die in heißem Wasser und in Alkohol löslich sind, riecht aroma-

Hydroxylgruppen am Benzolring tragen. In den Phenolen sind, wie im Aminobenzol, die restlichen Wasserstoffatome leichter ersetzbar als im reinen Benzol.

Durch Metalle wird der Hydroxylwasserstoff der Phenole ersetzt, wobei sich als Salze die Phenolate bilden.

Das Phenol = Karbolsäure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · OH hat viele Eigenschaften mit den fettsauren Alkoholen gemeinsam; daneben zeigen sich aber auch neue Eigenschaften durch den sauren Charakter der Phenylgruppe.

Das Phenol ist im Steinkohlenteer enthalten. Es kristallisiert in farblosen Nadeln, die sich an der Luft allmählich rötlich färben. Es besitzt einen teeartigen Geruch und ist sehr giftig. Phenol findet Verwendung als Desinfektionsmittel und zur Herstellung vieler aromatischer Verbindungen.

Die Benzoësäure

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH ist die einfachste aromatische Säure. In ihr ist die Karboxylgruppe direkt an den Benzolring angeschlossen. Die Benzoësäure bildet farblose Kristallblättchen und besitzt einen aromatischen Geruch. Sie kommt als Ester in vielen Harzen und Balsamen vor.

<sup>1)</sup> Von phainein (griech.) = leuchten, weil es dem Stadtgas die Leuchtkraft gab.

tisch und bildet auch würzig riechende Ester (Benzoë-säureäthylester  $C_6H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5$  mit Pfefferminzgeruch).

[884] **Aldehydabkömmlinge des Benzols.** Der bekannteste aromatische Aldehyd ist der *Benzaldehyd* oder das *Bittermandelöl*  $C_6H_5 \cdot CHO$ . Es kommt im Amygdalin der bitteren Mandeln vor, das durch Enzymwirkung in Benzaldehyd, Traubenzucker und Blausäure aufgespalten wird. Benzaldehyd riecht angenehm nach bitteren Mandeln und dient daher zur Bereitung von Likören und Konditoreiwaren. Der Benzaldehyd entspricht dem Formaldehyd  $H \cdot CHO$  in der Kettenchemie. Er hat wie dieser reduzierende Wirkung und scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel ab ([729], Versuch 266).

Der Benzaldehyd  $C_6H_5 \cdot CHO$  heißt auch Bittermandelöl. Er ist eine ölige, farblose Flüssigkeit von Bittermandelgeruch und findet sich im Amygdalin der bitteren Mandeln. Als Aldehyd besitzt er reduzierende Eigenschaften.

[885] **Überblick.** Die Abschnitte [877] bis [884] zeigen Ihnen, daß in der aromatischen Chemie die gleichen Aufbaugesetze walten wie in der Chemie der Kettenkohlenwasserstoffe. Wieder läßt sich, mehr oder weniger leicht, der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff durch verschiedene Atome oder Radikale ersetzen. Hierbei tritt der Benzolrest, das *Phenyl* —  $C_6H_5$ , mit Halogenen, der Sulfogruppe —  $SO_3H$ , der Nitrogruppe —  $NO_2$ , der Aminogruppe —  $NH_2$ , der Hydroxylgruppe —  $OH$ , der Karboxylgruppe —  $COOH$  und der Aldehydgruppe —  $CHO$  zu den Benzolabkömmlingen zusammen. Ist einmal ein Wasserstoffatom des Benzolringes ersetzt, so gelingt es viel leichter, auch die übrigen Wasserstoffatome zu substituieren. Somit geben diese Benzolabkömmlinge leicht die Möglichkeit weiterer Substitutionen und des sonst recht schwierigen chemischen Angriffs auf den soliden und festen Benzolring.

Benzol bildet die gleichen Substitutionsverbindungen wie die Kettenverbindungen der organischen Chemie. Ist einmal eine Substitution am Benzolring erfolgt, so lassen sich weitere Substitutionen von Wasserstoffatomen viel leichter durchführen als am intakten Benzolring.

## 119. Kapitel: Mehrwertige Phenole — Phenolkunsthharze

---

### A. Lehrgang

### B. Kurzfassung

---

[886] **Mehrwertige Phenole.** Wir lernten bereits, daß die Phenole chemischen Angriffen viel weniger Widerstand entgegensetzen als der intakte Benzolring. Die einwertigen Phenole besitzen eine Hydroxylgruppe,

Wir unterscheiden einwertige und mehrwertige Phenole, je nachdem, ob ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzol-

die direkt an den Benzolring gebunden ist. Daneben gibt es auch mehrwertige Phenole, die mehrere Hydroxylgruppen am Benzolring besitzen. Wird schon das Phenol durch Oxydationsmittel ziemlich leicht angegriffen, so gilt dies in erhöhtem Maße von den mehrwertigen Phenolen, die kräftige Reduktionsmittel darstellen. Ihre alkalischen Lösungen nehmen den Sauerstoff aus der Luft auf und färben sich unter Zersetzung dunkelbraun. Ihre wässrigen Lösungen reduzieren Silbernitrat zu Silber und scheiden aus der Fehling'schen Lösung Kupfer(1)oxyd aus [729]. Wegen dieser reduzierenden Wirkung werden die mehrwertigen Phenole in der Photographie als Entwicklersubstanzen [578] verwendet.

[887] **Die zweiwertigen Phenole.** Beim Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch Hydroxylgruppen gehen aus dem Benzol die zweiwertigen Phenole hervor. Sie haben die Formel  $C_6H_4(OH)_2$ . Es gibt drei zweiwertige Phenole, die sich durch die räumliche Anordnung der OH-Gruppen unterscheiden:



Brenzkatechin  
= o-Dioxybenzol



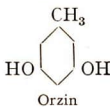
Resorzin  
= m-Dioxybenzol



Hydrochinon  
= p-Dioxybenzol

Das *Brenzkatechin* ist in vielen Harzen enthalten. Das *Hydrochinon* besitzt unter den zweiwertigen Phenolen das stärkste Reduktionsvermögen und ist daher einer der bekanntesten photographischen Entwickler, besonders für Bromsilberplatten.

Ein Methylabkömmling des Resorzins ist das *Orzin*. Es ist die Muttersubstanz des kompliziert aufgebauten Lackmusfarbstoffes. Man gewinnt den Farbstoff durch Behandlung der Lackmuspflechten mit Ammoniak und Kaliumkarbonat. Lackmus ist uns aus dem chemischen Laboratorium als Indikator und Gruppenreagens zur Erkennung von Säuren [160] und Laugen [212] und zur Feststellung des Neutralpunktes bekannt ([218] und [469]).



Orzin

ringes durch Hydroxylgruppen ersetzt sind. Die mehrwertigen Phenole werden durch Oxydationsmittel leicht angegriffen und sind kräftige Reduktionsmittel. Man verwendet sie in der Photographie als Entwickler.

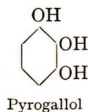
Unter den drei zweiwertigen Phenolen hat das Hydrochinon die stärksten Reduktionseigenschaften; es ist einer der bekanntesten photographischen Entwickler. Ein Abkömmling des Resorzins ist der Lackmusfarbstoff, ein wichtiger chemischer Indikator für Säuren und Laugen.

[888] **Dreiwertige Phenole.** Unter den dreiwertigen Phenolen ist am bekanntesten das *Pyrogallol*  $C_6H_3(OH)_3$ .

Unter den dreiwertigen Phenolen ist am bekannt-



Es ist in Wasser leicht löslich. In alkalischer Lösung ist es ein kräftiges Reduktionsmittel, nimmt den Sauerstoff der Luft auf und färbt sich dabei intensiv braun. Man verwendet das Pyrogallol als Haarfärbemittel und als photographischen Entwickler.



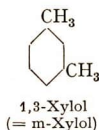
testen das Pyrogallol  $C_6H_3(OH)_3$ . Es ist ein kräftiges Reduktionsmittel und wird als Haarfärbemittel und als photographischer Entwickler verwendet.

[889] **Toluol und Xylol.** Vom Benzol leitet sich das *Toluol* ab, bei dem ein Wasserstoffatom des Benzols durch die Methylgruppe  $-CH_3$  ersetzt ist. Es hat die Formel  $C_6H_5 \cdot CH_3$ . Das Toluol ist dem Benzol sehr ähnlich und wird wie dieses aus dem Leichtöl des Steinkohlenteers gewonnen [876]. Es erhielt seinen Namen vom Tolubalsam, einem harzähnlichen Stoff, der aus einem südamerikanischen Schmetterlingsblütler gewonnen wird und als Räuchermittel dient.

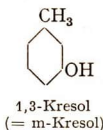


Durch Ersatz eines Benzolwasserstoffes durch die Methylgruppe entsteht das Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$ . Es ist im Leichtöl des Steinkohlenteers enthalten und wird durch fraktionierte Destillation aus diesem gewonnen. Ein Dimethylbenzol ist das Xylol mit der Formel  $C_6H_4(CH_3)_2$ .

Ein weiterer Methylabkömmling des Benzols ist das Dimethylbenzol oder *Xylol*  $C_6H_4(CH_3)_2$ , das sich ebenfalls im Leichtöl des Steinkohlenteers findet.



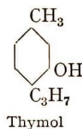
[890] **Die Kresole.** Wie das Phenol sich vom Benzol ableitet, so kann man durch Einführung einer Hydroxylgruppe aus dem Toluol das *Kresol* herleiten, das die Formel  $C_6H_4 \cdot OH \cdot CH_3$  besitzt. Man gewinnt es aus dem Steinkohlenteer, und zwar aus dem Karbolöl [371] nach Abdestillation der Phenole.



Die Kresole sind weniger giftige und weniger stark riechende Desinfektionsmittel als die Karbolsäure. Ein bekanntes, kräftiges Desinfektionsmittel ist das *Lysol*, ein in reiner Ölseife gelöstes Kresol. Kresolabkömmlinge werden bei der Behandlung der Tuberkulose medizinisch angewendet.

Durch Einführung einer Hydroxylgruppe in das Toluol erhält man das Kresol  $C_6H_4 \cdot OH \cdot CH_3$ . Man gewinnt es aus dem Karbolöl des Steinkohlenteers. Es ist ein wirksames Desinfektionsmittel. Bekannt als Desinfektionsmittel ist auch das Lysol, ein Kresol, das in reiner Ölseife gelöst ist.

Ein wichtiges Antiseptikum ist auch das Methylpropylphenol oder *Thymol*  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot C_3H_7$ . Es trägt am Benzolkern eine Hydroxylgruppe (= Phenol), eine Methylgruppe  $-CH_3$  und eine Propylgruppe  $-C_3H_7$ . In der Natur findet es



Das Thymol ist ein Antiseptikum, das im Thymianöl vorkommt und der wirksame Bestandteil vieler Mundwässer ist.

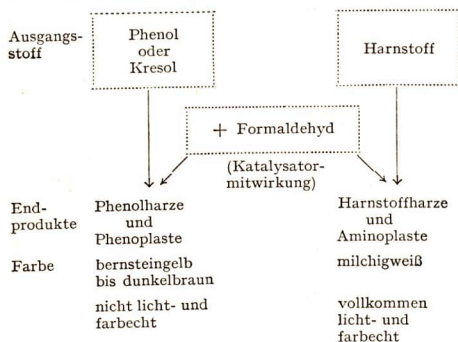
sich im Thymianöl und ist als Antiseptikum in vielen Mundwässern enthalten.

[891] **Bakeit.** Durch Zusammenschmelzen von Phenol mit Formaldehyd entstehen harzartige Produkte, die dem Bernstein ähnlich sehen. Der Chemiker Baekeland (sprich: Baekeland) entdeckte 1909, daß die entstehenden Mischprodukte beim Erwärmen zunächst lösliche und schmelzbare Kunstharze ergeben, die beim Erreichen einer bestimmten Temperatur erhärten und in unlösliche und unschmelzbare Massen übergehen. Baekeland gelang es, den Vorgang der Verharzung vom Vorgang der Härtung zu trennen, so daß die Masse zunächst gut formbar ist und erst nach der Verformung erhärtet. Nach ihm erhielten die Phenolharze den Namen Bakelit.

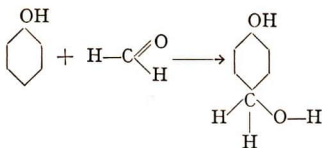
Bakelit ist ein Phenolharz, das durch Zusammenschmelzen von Phenol mit Formaldehyd gewonnen wird. Beim Erhitzen geht das Phenolharz über ein lösliches, schmelzbares und verformbares Zwischenstadium in ein hartes, unlösliches und unschmelzbares Endstadium über.

[892] **Phenoplaste und Aminoplaste.** Zwei wichtige Gruppen von Kunstharzen erhält man durch Kondensation mit Formaldehyd:

Phenolharze und Phenoplaste entstehen durch Kondensation von Phenol mit Formaldehyd, die Harnstoffharze und Aminoplaste durch Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd.



Während man unter *Polymerisation* das Zusammenlegen vieler Moleküle zu einem großen Molekül unter Erhaltung der ursprünglichen Zusammensetzung versteht, bilden sich bei der *Kondensation* neue Großmoleküle unter Ausscheidung von Nebenprodukten, meist Wasser. Aus Phenol oder Kresol entstehen die Phenolharze und Phenoplaste, aus dem Harnstoff (der die Aminogruppe enthält) die Harnstoffharze und Aminoplaste. Hierbei verbindet sich zunächst der Ausgangsstoff bei Gegenwart von Natronlauge mit dem Formaldehyd:



Phenol    Formaldehyd

Kondensations-  
produkt

[893] **Die Verarbeitung der Kunstharze.** Die Einzelmoleküle des harzartigen Kondensationsproduktes vereinigen sich unter Wasseraustritt zu größeren Molekülverbänden; es entstehen durch Kondensation plastische Harze (Phenoplaste). Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssig oder fest und lösen sich in Alkohol und anderen Lösungsmitteln. Sie sind schmelzbar und gießbar und dienen zur Herstellung von Lacken, Kitten, Gießlingen und Preßmassen.

Erwärmt man die Harze auf etwa 130° C, so bilden sich neue Kondensationsprodukte, die bei gewöhnlicher Temperatur fest und spröde sind, bei 130° C aber erweichen und gepreßt werden können.

Beim Erwärmen auf höhere Temperaturen (150° bis 180° C) entstehen daraus Kunststoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur chemisch fast unangreifbar sind und nicht mehr nachträglich geschmolzen und gepreßt werden können.

Der größte Teil der erzeugten Kunstharze dient zur Gewinnung von Preßmasse. Dies ist ein Gemenge von plastischen Harzen mit Farben und Füllstoffen (Holzmehl, Textilfasern, Zellulose, Gesteinsmehl usw.). Beim Erwärmen und Pressen schmelzen die Harze auf, durchtränken die Füllstoffe und Farben und mischen sich mit ihnen. Die Füllstoffe ändern die Eigenschaften der Kunstharze ab und geben ihnen eine hohe Schlagfestigkeit, Zähigkeit und Oberflächengüte. Die Preßkörper haben eine gute elektrische Isolierfähigkeit. Viele Gebrauchsartikel bestehen aus Kunstharzpreßstoffen, so z. B. die Lichtschalter, die Steckdosen, die Telefonhörer, Knöpfe, Dosen, ja selbst Lagerschalen und Zahnräder für Maschinen. Während früher die Radiogehäuse aus vielen Einzelteilen zusammengesetzt werden mußten, werden sie heute unter hohem Druck und bei hoher Temperatur aus Kunstharzen in einem einzigen Arbeitsgang gepreßt.

Die Einzelmoleküle des Kondensates treten unter Wasseraustritt zu größeren Molekülverbänden zusammen. Zunächst bilden sich harzartige Stoffe, die geschmolzen, gegossen und gepreßt werden können. Bei höheren Temperaturen geht die Kondensation weiter. Es bilden sich Kunstharze heraus, die weder schmelzbar noch verformbar sind, dafür aber chemisch kaum angreifbar sind.

Aus plastischen Harzen, Farbstoffen und Füllmasse wird Preßmasse hergestellt und unter hohem Druck und bei hoher Temperatur zu Formlingen verpreßt.

Mit Kunstharz getränkte Gewebestoffe und Papiere werden zwischen geheizten Preßplatten zu geschichteten Preßkörpern verarbeitet, die als Hartpapier, Hartgewebe und Hartholz weitgehende Verwendung finden.

Man kann auch Papier, Gewebestoffen und dünne Holzlagen mit den Harzen durchtränken. Die getränkten Stoffen werden in beliebig vielen Schichten übereinandergelegt und zwischen erhitzten Pressplatten unter sehr hohem Druck zu einheitlichen Körpern verpresst. Es entstehen Pressplatten und Röhren aus Hartpapier, Hartgewebe und Hartholz, indem das geschmolzene Kunstharz die Einzelschichten durchtränkt, vergütet, härtet und zusammenleimt. Diese geschichteten Pressstoffe finden in der Elektrotechnik und im Maschinenbau weitgehende Verwendung. In Spiritus gelöste Phenolharze dienen zur Herstellung von Lacken und Kittungen, die Aminoplaste zur Herstellung von Kaltleim und Warmleim.

## 120. Kapitel: Die Chemie der Teerfarbstoffe

---

### A. Lehrgang

[894] **Die Entwicklung der Färberei.** Die Verwendung von Farben ist fast so alt wie die Menschheitsgeschichte. Anfangs benutzte man die vorgefundenen Mineralfarben, später auch Pflanzenfarben. Schon zu Beginn unserer Geschichtsschreibung hatten die Indier, die Chinesen, die Perser und die Ägypter große Fertigkeit in der Färbung von Geweben entwickelt. Die Griechen und Römer gewannen den kostbaren Purpurfarbstoff aus dem Drüsenensaft der Purpurschnecke. Die Krappwurzel und die Kermes-Schildlaus lieferten ihnen rote Farbstoffe; blau färbten sie mit dem Färberwaid, braun mit Nußrinde und schwarz mit dem Saft der Galläpfel. Bei der Entdeckung Südamerikas wurde eine Fülle neuer Farbstoffe bekannt; bald kamen die südamerikanischen Farbhölzer und der rote Farbstoff der mexikanischen Koschenille-Schildlaus<sup>1)</sup> nach Europa. Diese natürlichen Farbstoffe sind heute zum größten Teil durch synthetische ersetzt, die meist aus dem Teer gewonnen werden.

[895] **Die Entwicklung der Teerfarbstoffindustrie.** Die Geschichte der Teerfarbenindustrie beginnt mit dem Wirken August Wilhelm von Hofmanns<sup>2)</sup>, der von

---

### B. Kurzfassung

Ursprünglich verwendete man als Farben die Mineralfarben und später die Farbstoffe, die im Pflanzen- und Tierreich angetroffen wurden. Bekannt und begehrt war der Purpurfarbstoff der Purpurschnecke und der rote Farbstoff der Kermes- und Koschenille-Schildlaus. Man färbte mit dem roten Farbstoff der Krappwurzel, mit dem blauen Farbstoff des Färberwaides und schließlich auch mit den Farbhölzern Südamerikas.

Die ersten brauchbaren Teerfarben wurden in dem Laboratorium

---

<sup>1)</sup> Sprich: Koschenille    <sup>2)</sup> August Wilhelm von Hofmann, Chemiker, \* 1818 in Gießen, † 1892 in Berlin



1845 bis 1864 eine Professur in London innehatte. In seinem Laboratorium wurden die ersten brauchbaren Teerfarbstoffe entwickelt. Hier entdeckte der Engländer Perkin 1856 bei dem Versuche, aus Anilin das Heilmittel Chinin herzustellen, einen braunvioletten Anilinfarbstoff, das Mauvein.

Diese Entdeckung gab den Anstoß zur Entwicklung vieler prächtiger Teerfarbstoffe, nachdem Kekulé durch Aufstellung seiner Benzolformel [873] die theoretischen Grundlagen für die Erforschung der aromatischen Verbindungen geliefert hatte. 1869 stellten Graebe und Liebermann in Berlin zum ersten Male einen natürlichen Farbstoff künstlich her; es war der begehrte rote Krappfarbstoff, das Alizarin. 1887 gelang dann Adolph von Baeyer in München die äußerst schwierige Indigosynthese, die seit 1897 großtechnisch durchgeführt wird.

August Wilhelm von Hofmanns entwickelt. Dort fand Perkin 1856 den Anilinfarbstoff Mauvein.

1869 gelang die erste Synthese eines natürlich vorkommenden Farbstoffes, des Krappfarbstoffes Alizarin, und 1887 wurde von Baeyer die künstliche Synthese des Indigos durchgeführt.

[896] **Wie ist ein Farbstoff aufgebaut?** Unserem Auge erscheinen nur die Verbindungen farbig, welche die Fähigkeit haben, aus dem Spektrum des weißen Tageslichtes bestimmte Strahlenbereiche zu verschlucken, zu absorbieren. Die Verbindungen erscheinen dann jeweils in der Komplementärfarbe zum absorbierten Wellenbereich. Bei der Absorption von Violett erscheinen sie gelbgrün, beim Absorbieren des blauen Bereiches erscheinen sie gelb, bei Absorption von Grün sehen sie purpurn aus und bei Absorption von Rot blaugrün.

Genaue Untersuchungen der farbigen Verbindungen zeigten, daß eine wirksame Absorption im sichtbaren Wellenbereich allgemein nur dann eintritt, wenn mehrere ungesättigte Gruppen in den Benzolring eintreten; man bezeichnet sie als chromophore Gruppen, als „Farbträger“. Zu den Farbträgern gehören die Äthylengruppe  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , die Azogruppe  $-\text{N}=\text{N}-$ , die

Karbonylgruppe  $\text{>C}=\text{O}$ , die Nitrogruppe  $-\text{N}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  und die Nitrosogruppe  $-\text{N}=\text{O}$ .

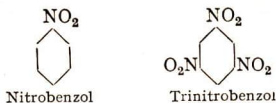
Das Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  ist eine farblose Verbindung:



Das Nitrobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ , das nur eine chromophore Gruppe besitzt, ist schwach gelb gefärbt, färbt aber die Faser nicht an. Das Trinitrobenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ ,

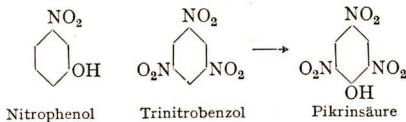
Verbindungen erscheinen unserem Auge dann als farbig, wenn sie einen bestimmten Wellenbereich des weißen Lichtes absorbieren. Sie erscheinen in den Komplementärfarben des absorbierten Wellenbereiches.

Eine wirksame Absorption im sichtbaren Wellenbereich zeigen nur die aromatischen Verbindungen, bei denen mehrere ungesättigte Radikale in den Benzolring eingetreten sind. Derartige Farbträger sind die Äthylen-, die Azo-, die Karbonyl-, die Nitro- und die Nitrosogruppe. Die farbigen Verbindungen haften erst dann auf der Faser, wenn noch eine Hydroxylgruppe oder eine Aminogruppe in das Molekül eingetreten ist.



das drei chromophore Gruppen besitzt, ist zwar schön gelb gefärbt, ist aber immer noch kein Farbstoff.

Das Haften der Farben auf der Faser ist abhängig vom Eintreten einer weiteren Gruppe in das Molekül, die der Substanz sauren oder basischen Charakter verleiht und die man als *auxochrome*<sup>1)</sup> Gruppe bezeichnet. Als eine solche Gruppe können auftreten die Hydroxylgruppe —OH, die Aminogruppe —NH<sub>2</sub> und die Sulfogruppe —SO<sub>3</sub>H [881]. Tritt in das Molekül des Nitrobenzols C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NO<sub>2</sub> noch eine Hydroxylgruppe ein, so entsteht das Nitrophenol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>·OH. Es ist wie das Nitro-



benzol gelb gefärbt und färbt auch schon die Faser schwach gelb an. Aus dem Trinitrobenzol C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> wird durch Eintritt einer Hydroxylgruppe die Pikrinsäure C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH. Diese ist intensiv gelb gefärbt und ist einer der am längsten bekannten Farbstoffe für die tierische Faser. Heute kommt den Nitrofarbstoffen keine technische Bedeutung mehr zu.

**[897] Welche Bedingungen muß ein Farbstoff erfüllen?** Wie in [896] gezeigt wurde, ist nicht jede farbige Verbindung gleichzeitig Farbstoff. Die Farbstoffe müssen nicht nur eine große Deckkraft aufweisen, sondern sie müssen auch auf der Faser haften; sie müssen waschecht sein und dürfen im Sonnenlichte nicht merklich ausbleichen. Wird die Faser nur äußerlich mit einem Farblack überzogen, so läßt sich dieser leicht wieder abreiben. Ein solcher „Farbstoff“ kommt höchstens für den Tapetendruck in Betracht, nicht hingegen für die Zeugfärberei. Die einzelnen Farbstoffe verhalten sich oft recht verschieden gegenüber tierischen und pflanzlichen Fasern. Dies ist ohne weiteres verständlich, wenn wir bedenken, daß die tierischen Fasern

Die Farbstoffe müssen fest auf der Faser haften. Sie müssen eine gute Deckkraft besitzen und licht- und waschecht sein. Während die tierischen Fasern (Wolle und Seide) meist direkt angefärbt werden, müssen die pflanzlichen Fasern meist vor dem Färben durch Beizen behandelt werden.

<sup>1)</sup> auxanein (griech.) = zunehmen, wachsen lassen

(Wolle und Seide) aus Eiweißstoffen (Proteinen) aufgebaut sind, während die Pflanzenfaserstoffe (Baumwolle, Leinen, Papier, Kunstseide) zu den Zellulosen gehören. Wolle und Seide können bereits mit sauren und basischen Farbstoffen ohne Vorbereitung gefärbt werden, während Baumwolle und die aus Zellulose bestehenden synthetischen Fasern meist einer Vorbehandlung mit einer Beize bedürfen.

[898] **Beizenfarbstoffe.** Nur wenige Farbstoffe färben die Zellulosefasern (Baumwolle und Zellwolle) unmittelbar, indem sie im Inneren der Faser einen färbenden Niederschlag bilden, der sehr fest haftet. Zu diesen direkt färbenden Stoffen gehört das Kongorot.

Die überwiegende Mehrzahl der Farbstoffe haftet auf Baumwolle erst durch Vermittlung einer Beize, die sich sowohl mit dem Farbstoff als auch mit der Faser unlöslich verbindet. Hierbei findet im Gegensatz zu der vorher beschriebenen mechanischen Färbung eine *chemische Färbung* statt. Als Beizen dienen Aluminiumazetat, Chromsalze, Eisensalze und Zinnsalze. Die Beizen dringen in die Fasern ein, in denen sich fein verteiltes Metalloxyd niederschlägt. Wird die Faser dann mit dem Farbstoff zusammengebracht, so vereinigt sich das in der Faser niedergeschlagene Metalloxyd mit dem Farbstoff unter Bildung einer komplexen Verbindung, eines *Farblacks*, dessen große Moleküle bei nachfolgender Behandlung mit Wasser (Waschen des Gewebes) nicht wieder aus der Faser herauswandern können. Durch chemische Umsetzungen sind „echte“ Farbstoffe in der Faser entstanden.

Zu den Beizenfarbstoffen gehört das Alizarin. In neuerer Zeit ist die Anwendung von Beizenfarbstoffen wegen der Umständlichkeit des Färbeverfahrens zurückgegangen, da man inzwischen gelernt hat, auch von Natur unlösliche Farbstoffe an der Faser zu fixieren.

[899] **Neuartige Färbemethoden.** Heute verwendet man in der Zeugfärberei hauptsächlich die Entwicklungsfarbstoffe und die Küpenfarbstoffe. Beide gehen von unlöslichen Farbstoffen aus. Die Entwicklungsfarben kommen erst nach Zusatz eines anderen löslichen Stoffes zur angefärbten Faser direkt auf der Faser zur Entwicklung, so z. B. das Anilinschwarz.

Den Küpenfarbstoffen kommt heute besondere Bedeutung zu, da zu ihnen Indigo, Indanthren und die

Die Beizen schlagen in den Fasern fein verteiltes Metalloxyd nieder, das sich beim Färben mit dem eingebrungenen Farbstoff zu komplexen Verbindungen vereinigt. Diese Farblacke können wegen ihrer beachtlichen Molekülgröße nicht wieder aus der Faser herausdringen; die Farbstoffe erweisen sich daher als „echt“.

Die Entwicklungsfarben kommen erst nach Zusatz eines anderen löslichen Stoffes direkt auf der Faser zur Entwicklung.

Von besonderer Bedeutung sind die Küpenfarbstoffe, zu denen Indigo und die Indanthrenfarben zählen. Da sie in

Schwefelfarbstoffe gehören. Sie sind in Wasser unlöslich, können also nicht unmittelbar zum Anfärben verwendet werden. Die Küpenfarbstoffe werden zunächst durch Reduktion in alkalilösliche Produkte verwandelt. Mit der alkalischen Lösung, der Küpe, werden die anzufärbenden Fasern (Tier- und Pflanzenfasern) getränkt. Nachträglich wirkt der Luftsauerstoff oxydierend, wobei sich auf der Faser der Farbstoff ausbildet. So wird der unlösliche Indigo zu Indigoweiß reduziert, das in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist. Mit dieser Lösung wird das Gewebe getränkt und dann der Einwirkung von Luftsauerstoff ausgesetzt. Das Indigoweiß wird langsam zu Indigoblau oxydiert, das fest mit der Faser verbunden ist.

Küpen- und Entwicklungsfarben sind wegen ihrer Echtheit heute für die Baumwoll- und Wollfärberei von größter Bedeutung. Unter ihnen übertreffen die Indanthrenfarbstoffe den Indigo noch an Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkungen des Lichtes, der Waschflüssigkeiten und des Körperschweißes.

Wasser unlöslich sind, werden sie vor dem Färben durch Reduktion in alkalilösliche Verbindungen übergeführt, die nicht mehr den gewünschten Farbton zeigen. Mit ihnen werden die Gewebe getränkt. Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs werden sie nachträglich zum Farbstoff oxydiert, der fest mit der Faser verbunden ist.

Die Indanthrenfarbstoffe übertreffen sogar den Indigo an Wasch- und Lichtechtheit.

**[900] Färbungsversuche.** Nun wollen wir in einigen kleinen Versuchen einmal selbst die Anfärbung von Geweben probieren.

● Versuch 310: Wollfärbung mit Fuchsin.

*Tauchen Sie Wolle oder Seide in erwärmte Fuchsinlösung! Beim nachträglichen Auswaschen mit Wasser bleibt der Farbstoff auf der tierischen Faser haften.*

● Versuch 311: Beizenfarbstoffe färben ohne vorangehende Beize Pflanzenfasern nicht waschecht.

*Tauchen Sie Baumwolle oder Zellwolle in erwärmte Fuchsinlösung! Beim nachfolgenden Auswaschen geht der Farbstoff wieder in Lösung. Fuchsin färbt also ohne Beize Pflanzenfasern nicht farbecht.*

● Versuch 312: Baumwollfärbung mit Fuchsin.

*Legen Sie Baumwolle oder Zellwolle einige Zeit in eine kalte, etwa 1% ige Tanninlösung als Beize! Färben Sie dann das Gewebe in warmer Fuchsinlösung aus! Es entsteht eine tiefrote Färbung, die sich auch in kochendem Wasser als echt erweist.*

● Versuch 313: Berliner-Blau-Färbung.

*Legen Sie Baumwolle oder Zellwolle in eine Lösung von Eisen(2)salz, z. B. in eine Lösung von Eisenaun! Drücken Sie das Gewebe aus und übertragen Sie es in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz! Die entstehende Blaufärbung läßt sich durch Kochen nicht wieder entfernen.*

● Versuch 314: Gelbfärbung mit Bleichromat.

*Legen Sie Baumwolle oder Zellwolle etwa 10 Minuten in eine heiße Lösung von Bleiazetat! Spülen Sie das Gewebe dann in Kalkwasser, und färben Sie etwa 10 Minuten durch Kochen in einer Lösung von Kaliumbichromat aus! Es bildet sich eine Gelbfärbung von Bleichromat.*



● Versuch 315: Farbendruck.

*Rühren Sie aus gepulvertem Bleiazetat und Gummiarabikum unter Zusatz von wenig Wasser einen dicken Brei an! Schneiden Sie ein Muster oder einen Namenszug in eine Schablone, und streichen Sie den Brei unter Verwendung der Schablone auf Baumwoll- oder Zellwollgewebe! Färben Sie dann den vorbehandelten Stoff in einer heißen Lösung von Kaliumbichromat etwa 10 Minuten aus! Sie erhalten auf dem Gewebe einen gelben Farbendruck.*

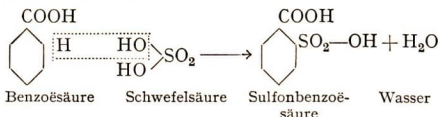
## 121. Kapitel: Die aromatischen Säuren

### A. Lehrgang

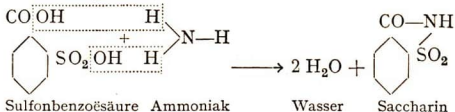
### B. Kurzfassung

[901] **Abkömmlinge der Benzoessäure.** Die einfachste aromatische Säure ist die Benzoessäure, welche eine Karboxylgruppe enthält, die an den Benzolring gebunden ist.

Behandelt man die Benzoessäure mit konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man eine Sulfonsäure [881]



Die Sulfonbenzoessäure reagiert mit Ammoniak unter Wasserabspaltung:



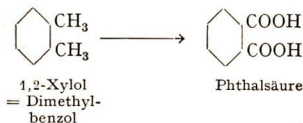
Der entstehende Ammoniak-Abkömmling der Sulfonbenzoessäure ist unter dem Namen *Saccharin*<sup>1)</sup> bekannt. Es ist ein weißes, kristallines Pulver, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, aber in Alkohol und Äther leicht gelöst werden kann. Saccharin hat einen außergewöhnlich süßen Geschmack. Seine Süßkraft übertrifft die des Rohrzuckers um das 500fache. Es wird daher vielfach als Zuckerersatz und als Süßstoff für Zuckerkrankte verwendet. Dem Saccharin kommt keinerlei Nährwert zu; es stellt ein reines Genußmittel dar.

Die Benzoessäure ist eine einbasische aromatische Säure. Sie enthält eine Karboxylgruppe, die direkt an den Benzolring gebunden ist.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht aus der Benzoessäure die Sulfonbenzoessäure, die mit Ammoniak das Saccharin bildet. Dieses hat einen außergewöhnlich süßen Geschmack und süßt 500 mal so stark wie Rohrzucker; es ist aber nur ein Genußmittel ohne Nährwert, das auch von Zuckerkranken zum Süßen der Speisen verwendet werden kann.

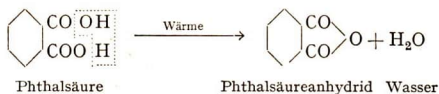
<sup>1)</sup> saccharum (lat.) = Zucker

[902] **Zweibasische aromatische Säuren.** Zu den zweibasischen aromatischen Säuren gehört die *Phthalsäure* ( $C_6H_4(COOH)_2$ ). Man gewinnt sie durch Oxydation von solchen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die zwei Seitenketten in der Orthostellung [874] Phthalsäure enthalten, also z. B. aus 1,2-Xylol (= o-Xylol):



Die Phthalsäure wird in großen Mengen zur Herstellung anderer aromatischer Verbindungen und zur Herstellung von Kunstharzen für die Lackindustrie verbraucht; sie ist der Ausgangsstoff zur Herstellung wertvoller Farben, vor allem des künstlichen Indigos.

Die Phthalsäure ist ein kristallisierter Stoff, der in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich ist. Bei  $230^\circ\text{C}$  schmilzt die Phthalsäure und geht unter Wasserabspaltung in Phthalsäureanhydrid über:



[903] **Abkömmlinge der Phthalsäure.** Erhitzt man die Phthalsäure mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht das *Phenolphthalein*, dessen Name uns über die Bildungsweise Aufschluß gibt. Das Phenolphthalein ist ein gelbliches Pulver, das in Wasser unlöslich ist, in Alkohol aber leicht gelöst werden kann. Die alkoholische Lösung dient als Reagens auf Alkalien, da sie durch diese blutrot gefärbt wird, in saurer Lösung hingegen farblos bleibt.

Phenolphthalein dient in der Elektrotechnik zur Herstellung von Polreagenzpapier, das mit einer Lösung von Natriumsulfat und Phenolphthalein getränkt ist. Das Polreagenzpapier wird zur Feststellung des negativen Poles einer Leitung verwendet. Man feuchtet das Papier an und setzt die beiden Pole der elektrischen Leitung auf das Papier. Sofort findet eine

Die Phthalsäure ist eine zweibasische aromatische Säure, die durch Oxydation von 1,2-Xylol hergestellt wird.

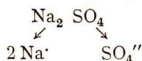
Phthalsäure dient zur Herstellung vieler aromatischer Verbindungen und ist der Ausgangsstoff zur Gewinnung wertvoller Farben, Lacke und Kunstharze.

Bei Einwirkung von Phenol entsteht aus Phthalsäure das Phenolphthalein, das sich bei Anwesenheit von Laugen blutrot färbt (Indikator für Alkalien).

Auch der Farbstoff Fluoreszein und der Farbstoff der roten Tinte, das Eosin, sind Abkömmlinge der Phthalsäure.

<sup>1)</sup> Sprich: Ftaälsäure

Elektrolyse der Salzlösung statt, wobei das Natriumsulfat in Natrium-Ionen und Sulfat-Ionen zerfällt:



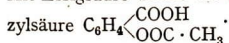
Das Natrium-Kation wandert zum negativen Pol, der Kathode, und setzt sich dort mit dem Wasser zu Natronlauge um:  $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$ . Die Natronlauge bewirkt Rotfärbung des Phenolphthaleins. So markiert sich infolge der Laugenbildung der negative Pol durch intensive Rotfärbung auf dem Papier. Wird das farblose Phthalsäureanhydrid mit Resorzin [887] erwärmt, so erhält man das *Fluoreszein*. Die gelbrote Lösung dieses Farbstoffes zeigt in alkalischen Flüssigkeiten eine prachtvolle gelbgrüne Fluoreszenz. Das Kaliumsalz des Tetrabromfluoreszeins ist ein roter Farbstoff, der unter dem Namen *Eosin* in den Handel kommt und dessen Lösung rote Tinte ergibt.

[904] **Aromatische Oxysäuren.** Die aromatischen Oxysäuren enthalten außer der Karboxylgruppe noch eine oder mehrere an den Kern angelagerte Hydroxylgruppen, die man sich durch Oxydation der betreffenden Wasserstoffatome entstanden denken kann (daher der Name „Oxysäure“). Sie sind also aromatische Säuren und Phenole zu gleicher Zeit. Die einfachste aromatische Oxysäure ist die Oxybenzoesäure oder Salizylsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ . Ihren Namen erhielt sie vom

Salizin, einem in der Weide (*Salix*) vorkommenden Stoff, aus dem sie gewonnen wurde. Salizylsäure ist ein kristalliner Stoff, der in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die Salizylsäure ist eine starke Säure. Sie wirkt gärungshemmend und fäulnisverhindernd. Daher wird sie zum Konservieren von Nahrungsmitteln und Getränken und zum Imprägnieren von Verbandstoffen verwendet, denn sie ist geruchlos, fast geschmacklos und in verdünnten Lösungen nicht giftig. Die Salze der Salizylsäure heißen *Salizylate*.

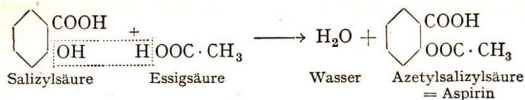
Das Natriumsalizylat  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{COONa}$  wird ebenso wie die Salizylsäure als fäulniswidriges Mittel verwendet und dient auch innerlich als Arzneimittel gegen Gelenkrheumatismus.

Mit Essigsäure bildet die Salizylsäure die Azetylsal-



Zu den aromatischen Oxysäuren gehört die Salizylsäure. Unter Oxysäuren verstehen wir Säuren, die außer der Karboxylgruppe noch Hydroxylgruppen am Kern aufweisen. Die Salizylsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$  wirkt gärungshemmend und fäulnisverhindernd. Sie wird zum Konservieren von Nahrungsmitteln verwendet.

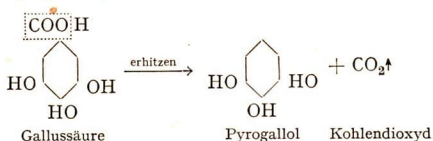
Die Salze der Salizylsäure sind die Salizylate. Natriumsalizylat ist ebenfalls fäulniswidrig und ein Arzneimittel. Das Azetylderivat der Salizylsäure ist das Aspirin, das ein wichtiges Arzneimittel gegen Fieber ist und schmerzlindernd wirkt.



Dieses Azetylderivat der Salizylsäure ist unter dem Namen *Aspirin* ein wichtiges Arzneimittel gegen Fieber und zur Schmerzlinderung.

[905] Die Gallussäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$ . Haben wir in der Salizylsäure eine Mono-oxy-benzoësäure kennengelernt, so stellt sich uns die Gallussäure als eine Trioxybenzoësäure dar, bei der in den Benzolring außer der Karboxylgruppe noch drei Hydroxylgruppen eingetreten sind.

Die Gallussäure ist als Bestandteil von Gerbstoffen in Rinden, Blättern und Früchten weit verbreitet. Sie findet sich z. B. im chinesischen Tee. Ihren Namen erhielt sie von ihrem Vorkommen in den Galläpfeln, deren Hauptbestandteil der Gerbstoff Tannin ist. Man gewinnt die Gallussäure durch Kochen von Tannin in Alkalien. Sie kristallisiert in feinen Nadeln, die in kochendem Wasser leicht löslich sind, und besitzt einen säuerlichen, zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen spaltet sie Kohlendioxyd ab und geht in Pyrogallol [888] über:



Die Gerbsäure ist eine Trioxybenzoësäure, die außer der Karboxylgruppe drei Hydroxylgruppen am Benzolkern besitzt. Sie ist ein Bestandteil der Gerbstoffe, die sich in vielen Pflanzen finden, so z. B. im chinesischen Tee und in den Galläpfeln. Die Gallussäure besitzt einen zusammenziehenden, säuerlichen Geschmack.

## 122. Kapitel: Gerbstoffe und Gerberei

### A. Lehrgang

### B. Kurzfassung

[906] **Gerbstoffe.** Die Gerbstoffe oder Gerbsäuren sind im Pflanzenreich weit verbreitet. Es sind Verbindungen, die wie Säuren wirken, einen zusammenziehenden Geschmack besitzen und in Wasser leicht löslich sind. Die Gerbstoffe fällen Eiweißstoffe und Alkaloide

Gerbstoffe sind im Pflanzenreich weit verbreitet. Sie wirken wie Säuren, haben einen zusammenziehenden Geschmack, fällen Eiweißstoffe und



aus ihren Lösungen aus und führen die Tierhaut in Leder über. Mit Eisen(3)salzen geben die Gerbstoffe schwarze oder grüne Fällungen (Tinte).

Alkaloide aus ihren Lösungen aus und führen Tierhaut in Leder über.

[907] **Tannin.** Einer der bekanntesten Gerbstoffe ist das Tannin der Galläpfel, das man auch als Gallusgerbsäure oder kurz als Gerbsäure bezeichnet. Man gewinnt das Tannin aus den Galläpfeln, von denen manche asiatische Arten bis zu 75% enthalten.

Tannin ist ein gelbliches, amorphes Pulver, das in Wasser leicht löslich ist und dessen Lösung schwach sauren Charakter aufweist. Mit Eisen(3)salzen bildet es einen schwarzen Niederschlag, aus dem z. B. der sichtbar werdende Schriftzug bei Verwendung von Eisengallustinte besteht.

Tannin findet sich in vielen Pflanzen und gibt diesen einen eigentümlichen, bitteren Geschmack. Läßt man schwarzen Tee zu lange ziehen, so löst sich die Gallusgerbsäure in dem Getränk und erzeugt darin den bitteren Geschmack. Durch Zusatz von Milch verschwindet der bittere Geschmack wieder, weil sich das Tannin mit den Eiweißstoffen der Milch zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt und ausfällt.

[908] **Eisengallustinte.** Die Herstellung von Eisengallustinte beruht auf der Reaktion der Gallussäure mit Eisen(3)salzen; es entsteht ein schwarzer Niederschlag. Diese Niederschlagsbildung findet zwischen Gallussäure und Eisen(2)salzen nicht statt.

● Versuch 316: Herstellung von Eisengallustinte. *Ziehen Sie gepulverte Galläpfel mit Wasser aus, und mischen Sie die filtrierte Lösung mit einer Lösung von Eisen(2)sulfat, der eine Spur Schwefelsäure beigelegt ist! Die Lösung ist Eisengallustinte.*

Ohne den Schwefelsäurezusatz würde das Eisen(2)salz sofort zu Eisen(3)salz oxydieren, das einen dicken, schwarzen Niederschlag mit der Gallussäure bildet. Bei Gegenwart von Schwefelsäure geht die Oxydation so langsam, daß zunächst die Niederschlagsbildung unterbleibt und der Tintenfluß aus der Feder nicht gehemmt wird. Bringt man die schwach braun aussehende Lösung auf Papier, so dringt sie in die Poren des Papiers ein. Die in der Lösung enthaltene freie Schwefelsäure wird durch die basisch wirkenden Füllstoffe des Papiers (Tonerde) neutralisiert; nun vollzieht sich während des Auftrocknens der Oxydations-

Einer der bekanntesten Gerbstoffe ist das Tannin der Galläpfel. Seine wässrige Lösung ist schwach sauer und bildet mit Eisen(3)salzen einen schwarzen Niederschlag (Tinte).

Tannin findet sich in vielen Pflanzenteilen und verleiht diesen einen bitteren Geschmack (Tee).

Eisengallustinte entsteht, wenn man eine Lösung von Gallussäure oder Tannin mit einer Eisen(2)sulfatlösung bei Gegenwart von freier Schwefelsäure zusammenbringt. Die nur schwach gefärbte Lösung reagiert mit den basischen Füllstoffen des Papiers und wird von diesen neutralisiert. Beim Verschwinden der Säure werden die Eisen(2)salze zu Eisen(3)salzen oxydiert, die mit den Gerbstoffen eine dicke schwarze Fällung geben. Die Fällung entsteht in den Papierfasern, während andere Tinten auf der Oberfläche haften. Daher dient die Eisengallustinte als Urkudentinte.

prozeß zu Eisen(3)salzen, und die zunächst kaum sichtbaren Schriftzüge verwandeln sich in einen tief-schwarzen Niederschlag. Meist gibt man der Eisengallustinte einen blauen Farbstoff bei (Indigo). Dann fließt die Tinte blau von der Feder; die Schriftzüge sind gut sichtbar und dunkeln tiefschwarz nach. Da der schwarze Niederschlag nicht auf, sondern in den Papierfasern entsteht, läßt sich die Eisengallustinte nicht wieder entfernen (Urkundentinte). Die meisten Gebrauchstinten hingegen haften nur auf der Faser.

**[909] Die Lohgerberei oder Rotgerberei.** In der Lohgerberei werden die tierischen Häute durch Gerbstoffe in Leder umgewandelt, das 30 bis 50% Gerbstoffe enthält. Die Tierhäute bestehen aus drei Schichten: der Oberhaut, der Lederhaut und der Fetthaut oder Unterhaut. Von ihnen dient nur die mittlere Schicht zur Lederbereitung. Die Rohhaut wird beim Trocknen steif und hornig; in nassem Zustande geht sie schnell in Fäulnis über. Das Leder hingegen ist geschmeidig und biegsam und fault in der Nässe nicht.

Zunächst werden die Häute in nassem Zustande aufgehängt, wobei die Oberhaut und die Unterhaut in Fäulnis übergehen und sich anschließend durch Abschaben leicht entfernen lassen. Vielfach hilft man auch durch Einweichen der Häute in Kalkmilch nach. Die zugerichteten Häute werden horizontal in Gruben ausgebreitet, wobei man zwischen je zwei Häute eine Schicht Eichenrinde, die Lohe, oder anderes gerbstoffhaltiges Material einstreut. Dann füllt man die Gruben mit Wasser. Nach etwa zwei Monaten werden die Häute in eine zweite Grube mit frischer Lohe übertragen. Diese Behandlung wiederholt man noch zwei- bis dreimal, wobei der Gerbstoff immer konzentrierter gewählt wird. Bei starken Häuten dauert die Gerbung eineinhalb bis zwei Jahre. Eine schnellere Gerbung wird durch Anwendung von Gerbstoffextrakten oder ausländischen Gerbmitteln erzielt. Die Hautfasern saugen die Gerbstofflösungen auf. Der Gerbstoff wirkt chemisch ein; er umhüllt die Fasern, so daß diese beim Trocknen nicht zusammenkleben können; die Haut bleibt nun elastisch. Das fertige Leder wird durch Trocknen, Klopfen und Walzen nachbereitet. Lohgares Leder zeichnet sich durch außerordentlich große Haltbarkeit aus; es ist völlig wasserdicht und dient vor allem als Sohlenleder. Russisches Juchten ist mit Weidenrinde gegerbt und nachträglich mit

In der Lohgerberei werden die Häute zunächst vorbehandelt, indem man sie in der Nässe faulen läßt oder chemisch mit Kalkmilch behandelt. Dann werden die Ober- und die Unterhaut mechanisch durch Abschaben entfernt, so daß nur die mittlere Hautschicht, die Lederhaut, übrigbleibt.

Die Lederhaut wird in Wassergruben der Einwirkung von Gerbstoffen ausgesetzt, welche in die Haut eindringen und die einzelnen Fasern umhüllen. Aus der spröden Haut wird das elastische Leder.

Birkenteeröl eingerieben. Neben der Lohgerberei gibt es noch andere Verfahren, die an Stelle des Gerbstoffes Tannin andere Gerbmittel verwenden.

[910] **Weißgerberei und Chromgerberei.** In der Weißgerberei benutzt man eine kochsalzhaltige Alaunlösung als Gerbmittel. Der Alaun verbindet sich mit den Eiweißstoffen der Haut, doch ist diese Verbindung wasserlöslich und wenig stabil. Das weißgare Leder ist daher wenig wasserbeständig. Es läßt sich aber in sehr kurzer Zeit herstellen, ist weiß und kann leicht gefärbt werden. Vielfach setzt man der Alaunlösung noch das kleberhaltige Mehl und Eidotter zu und erhält dann Glacéleder für Handschuhe und feines Schuhleder, wie z. B. das weißgare Ziegenleder (Chevreau).

Auch die Chromgerberei arbeitet mit anorganischen Gerbmitteln. Durch Chromverbindungen wird in wenigen Tagen das feste und widerstandsfähige Chromleder erzeugt, das wasserundurchlässig ist und zur Herstellung von Oberleder für feine Schuhwaren (Boxcalfleder) und zur Fabrikation von Maschinenriemen Verwendung findet.

[911] **Die Ölgerberei.** In der Ölgerberei werden die Gerbstoffe durch tierische Fette, und zwar besonders durch Lebertran ersetzt. Dieser wird in die vorbereitete Haut eingewalkt und anschließend durch einwirkenden Luftsauerstoff zu Oxyfettsäuren oxydiert, die gerbende Eigenschaften besitzen. Nach dem Gerben wird das Leder vom überschüssigen Fett befreit und durch mechanische Behandlung geschmeidig gemacht. Ölgares Leder wird meist aus feineren Häuten bereitet (Kalbleder, Schafleder, Ziegenleder, Hirschleder). Es dient als waschechtes Leder zur Herstellung von Handschuhen, Lederhosen und -jacken, Geldtaschen, Brieftaschen usw.

In der Weißgerberei werden die Alaunlösungen als Gerbmittel verwendet. Der Alaun verbindet sich mit den Eiweißstoffen der Haut. Diese Verbindungen sind aber nicht wasserbeständig. Weißgares Leder läßt sich in sehr kurzer Zeit herstellen. Es wird als Glacéleder für Handschuhe und als Schuhleder (Chevreau) verwendet. Chromleder ist fest und widerstandsfähig. Aus Chromleder werden Schuhwaren (Boxcalf) und Maschinenriemen hergestellt.

In der Ölgerberei werden feinere Tierhäute mit Lebertran behandelt. Der einwirkende Luftsauerstoff oxydiert die eingewalkten Fette zu Oxyfettsäuren, die gerbende Eigenschaften aufweisen. Ölgares Leder ist waschecht und dient zur Herstellung von Handschuhen, Lederbekleidung und Geldtaschen.

---

## K. Zusammenfassung (116. — 122. Kapitel)

---

### *116. Kapitel: Die Eiweißstoffe*

Bei der Verdauung im Darmkanal werden die Eiweißstoffe durch Pepsin zu Peptonen abgebaut und diese durch Trypsin in Peptide und durch Erepsin in Aminosäuren aufgespalten. Aus den Aminosäuren werden dann arteigene Eiweiße aufgebaut, oder die Aminosäuren werden zu Ammoniak verbrannt. Ammoniak baut mit Kohlendioxyd den Harnstoff auf, der den Körper mit dem Harn verläßt.

Die Eiweißstoffe werden eingeteilt in a) Eiweiße oder Proteine und b) Eiweißverbindungen oder Proteide. Man erkennt die Eiweiße an der Gelbfärbung mit Salpetersäure und durch die Biuretreaktion.

### *B. Die ringförmigen Kohlenwasserstoffe*

#### *117. Kapitel: Das Benzol als Ausgangsverbindung der aromatischen Ringkohlenwasserstoffe*

Die Ausgangsverbindung der aromatischen Chemie ist das Benzol  $C_6H_6$ , dessen Kohlenstoffatome zu einem Sechsering zusammengeschlossen sind. Benzol ist im Steinkohlenteer enthalten und findet sich bei dessen fraktionierter Destillation in den Leichtölen. Es brennt mit stark rußender Flamme. Man verwendet das Benzol als Lösungsmittel für Fette, Harze und Kautschuk, als Motorentreibstoff und als Ausgangsverbindung zur Herstellung vieler aromatischer Verbindungen.

#### *118. Kapitel: Benzolabkömmlinge*

Vom Benzol leitet sich das Nitrobenzol  $C_6H_5 \cdot NO_2$  durch Eintritt der Nitrogruppe  $-NO_2$  in den Benzolring ab. Man verwendet es wegen seines Bittermandelgeruches als Seifenparfüm und außerdem zur Herstellung von Farbstoffen. Das Aminobenzol oder Anilin  $C_6H_5 \cdot NH_2$  ist ein Ammoniakabkömmling des Benzols; es dient zur Darstellung vieler aromatischer Verbindungen, vor allem der wichtigen Anilinfarben. Die Schwefelsäureabkömmlinge des Benzols sind die Sulfonsäuren, welche die Sulfogruppe  $-SO_3H$  besitzen. Durch Eintritt von Hydroxylgruppen in den Benzolring entstehen die Phenole. Das Phenol  $C_6H_5 \cdot OH$  ist Ausgangsverbindung zur Darstellung von Salizylsäure, von Arzneimitteln, Farbstoffen und Kunstharzen. Die Benzoësäure  $C_6H_5 \cdot COOH$  ist die einfachste aromatische Säure, und Benzaldehyd oder Bittermandelöl  $C_6H_5 \cdot CHO$  der einfachste aromatische Aldehyd.

#### *119. Kapitel: Mehrwertige Phenole — Phenolkunstharze*

Die mehrwertigen Phenole sind Reduktionsmittel und werden in der Photographie als Entwicklersubstanzen verwendet, so z. B. das Hydrochinon. Durch Zusammenschmelzen von Phenolen mit Formaldehyd entstehen die Phenolharze (Bakelit) und die Phenoplaste, durch Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Formaldehyd die Harnstoffharze und Aminoplaste. Diese hochmolekularen Verbindungen sind heute vielverwendete Kunststoffe. Sie werden durch Pressen zu vielen Gebrauchsartikeln verarbeitet. Durch Tränken und Zusammenkleben vieler Lagen von Papier, Gewebe oder Holz mit Kunstharzen entstehen die geschichteten Preßkörper, die als Hartpapier, Hartgewebe und Hartholz Verwendung finden.

#### *120. Kapitel: Die Chemie der Teerfarbstoffe*

Die Farbstoffe enthalten mehrere ungesättigte Gruppen am Benzolkern, die als Farbträger das farbige Aussehen der Verbindung bewirken. Es treten Hydroxyl- oder Aminogruppen hinzu, die zum Festhaften des Farbstoffes auf der



Faser führen. Tierische Fasern werden meist ohne Vorbereitung direkt mit dem Farbstoff angefärbt. Pflanzliche Fasern müssen in den meisten Fällen vor dem Färben gebeizt werden. Die Beizen schlagen sich als fein verteilte Metalloxyde in den Fasern nieder und bilden mit dem nachträglich zugeführten Farbstoff komplexe Verbindungen, die Farblacke, aus. Wegen ihrer Molekülgröße können die Farblacke die Fasern nicht wieder verlassen. Zu den Beizenfarbstoffen gehört das *Alizarin*.

Heute werden Entwicklungsfarbstoffe und Küpenfarbstoffe in der Zeugfärberei bevorzugt. Erstere bilden sich durch Hinzufügen einer zweiten Komponente unmittelbar auf der Faser aus und haften dort fest. Die Küpenfarbstoffe sind unlöslich und müssen durch Reduktion zunächst in alkalilösliche, aber unbunte Verbindungen übergeführt werden. Mit diesen werden die Gewebe getränkt. Durch nachträgliche Oxydation an der Luft bilden sich dann die festhaftenden Farbstoffe zurück. Zu den Küpenfarbstoffen gehören der *Indigo* und die *Indanthrenfarbstoffe*, die den Indigo noch an Lichtechtheit und Waschechtheit übertreffen.

### 121. Kapitel: Die aromatischen Säuren

Von der Sulfonbenzoesäure leitet sich das *Saccharin* ab, das die Süßkraft des Rohrzuckers um das 500fache übertrifft. Die *Phthalsäure*  $C_6H_4(COOH)_2$  ist eine zweibasische aromatische Säure; von ihr leiten sich ab das *Phenolphthalein* (Indikator für Laugen), das Fluoreszein und das Eosin. Zu den aromatischen Oxysäuren gehört die Salizylsäure  $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$ , die als gärungs- und fäulnishemmendes Mittel zum Konservieren von Nahrungsmitteln dient. Ihr Azetylderivat ist das schmerzlindernde *Aspirin*, ein Wohltäter der Menschheit. Die *Gallussäure*  $C_6H_2(OH)_3COOH$  ist eine Trioxybenzoesäure, die als Bestandteil der Gerbstoffe im Pflanzenreich weitverbreitet ist.

### 122. Kapitel: Gerbstoffe und Gerberei

Gerbstoffe sind Pflanzenstoffe, die wie Säuren wirken, in Wasser leicht löslich sind und einen zusammenziehenden Geschmack besitzen. Sie fällen Eiweißstoffe und Alkaloide aus ihren Lösungen aus und führen Tierhaut in Leder über. Mit Eisensalzen geben sie dunkle Fällungen (Tinten). Einer der bekanntesten Gerbstoffe ist das *Tannin* der Galläpfel, das mit Eisensalzen einen schwarzen Niederschlag liefert; dieser findet als Urkundentinte (Eisengallustinte) Verwendung.

Die Lederhaut der Tierhäute saugt beim Lagern in Gerbstofflösungen die Gerbstoffe auf und verwandelt sich in Leder (Lohgerberei). Andere Gerbverfahren verwenden als Gerbmittel Alaunlösungen (Weißgerberei), Chromverbindungen (Chromgerberei) und Lebertran (Ölgerberei; Herstellung von Lederbekleidung).