

Chole-
substan-
ure 559.
ine 561.
6. Albu-
me oder

Einleitung.

Während sich die anorganische Chemie zunächst an der chemischen Erforschung der Mineralien entwickelte und daher früher auch als Mineralchemie bezeichnet wurde, begann die Entwicklung der organischen Chemie mit der Untersuchung der Stoffwechselproducte der Pflanzen und Thiere. Lavoisier zeigte gegen Ende des vorigen Jahrhunderts, dass bei der Verbrennung der im Pflanzen- und Thierorganismus vorkommenden, sog. organischen Substanzen stets Kohlensäure und Wasser entstehen, er bewies, dass die in ihren Eigenschaften so ausserordentlich verschiedenen organischen Verbindungen meist nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind, denen sich zuweilen, namentlich in Thiersubstanzen, der Stickstoff beigesellt. Ferner sprach Lavoisier die Ansicht aus, dass in den organischen Substanzen besondere zusammengesetzte Atomgruppen oder Radicale anzunehmen seien, während er die mineralischen Substanzen als directe Verbindungen der einzelnen Elemente auffasste.

Da es nun lange Zeit nicht gelingen wollte, erstere aus den Elementen synthetisch darzustellen, so glaubte man, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen den organischen und anorganischen Substanzen bestehe, und unterschied die Chemie der ersteren als organische Chemie streng von der anorganischen. Es bildete sich die Ansicht, dass die chemischen Elemente in den lebendigen Körpern anderen Gesetzen unterworfen seien, als in der sog. leblosen Natur, dass die organischen Substanzen nur in den Organismen unter dem Einfluss einer besonderen „Lebenskraft“ (Berzelius) gebildet würden, und dass es nicht möglich wäre, dieselben künstlich darzustellen.

Eine Thatsache genügte, um diese auf negativen Ergebnissen beruhenden Beschränkungen als unbegründet zu erweisen. Im Jahre 1828 wurde durch Wöhler der Harnstoff als erste organische Substanz künstlich dargestellt. Durch diese Synthese, welcher sich

bald einige andere anschlossen, war die Annahme einer besonderen Kraft bei der Bildung der organischen Substanzen widerlegt.

Alle anderen Versuche, die organischen Substanzen von den anorganischen abzugrenzen — Chemie der einfachen und Chemie der zusammengesetzten Radicale —, erwiesen sich als erfolglos. Wir wissen jetzt, dass dieselben sich nicht wesentlich von einander unterscheiden, dass die Eigenthümlichkeiten der organischen Verbindungen nur auf der Natur ihres wesentlichen Bestandtheiles, des Kohlenstoffs, beruhen, und dass alle durch den Lebensprocess der Pflanzen und Thiere hervorgebrachten chemischen Verbindungen künstlich aus den Elementen dargestellt werden können.

Die organische Chemie ist daher die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Die Trennung der Chemie der Kohlenstoffverbindungen von der Chemie der anderen Elemente, der sog. anorganischen Chemie ist nur durch Zweckmässigkeits-Rücksichten geboten, vor allem dadurch, dass die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen die Zahl der bis jetzt bekannten Verbindungen der anderen Elemente unter sich bei weitem übertrifft. Keines der anderen Elemente besitzt in dem Maasse wie der Kohlenstoff die Fähigkeit, dass sich seine Atome untereinander zu vereinigen vermögen zu offenen und geschlossenen Ketten oder Ringen. So entstehen die mannigfaltigsten Kohlenstoffkerne, mit denen die Atome oder Atomgruppen anderer Elemente zu den organischen Verbindungen zusammengelagert sind.

Die Entwicklung der Chemie der Kohlenstoffverbindungen hat eine Reihe für den Nationalwohlstand höchst wichtiger Industriezweige theils ins Leben gerufen, theils zur raschen glänzenden Entfaltung gebracht¹⁾. Für die Erforschung der chemischen Vorgänge im organischen Pflanzen- und Thierkörper, also für die physiologische Chemie sind die Fortschritte der organischen Chemie ebenfalls von der grössten Bedeutung.

Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen.

Organische Elementaranalyse.

Die meisten der in den Pflanzen und Thieren vorkommenden Kohlenstoffverbindungen bestehen, wie bereits Lavoisier, der Begründer der „organischen Elementaranalyse“ bewiesen hat, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, viele enthalten auch

1) „Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit“ von H. Wichelhaus, 1893.

Stic
net.
halter
gege
unmi
dung
die e
ein s
Säure
Meth
dung
beste
rein
stall
punk
litativ
Sauer
thode
nach

daran
verke
Wass
einer
oxyd
Kohle
dioxy
fängt
und
werde
heiter
sich v
erwan
lich b
gewa

dann

2. Auf
Bd. 2,

Stickstoff; man hat daher diese Elemente als organogene bezeichnet. Einige in der Natur vorkommende organische Substanzen enthalten auch Schwefel und Phosphor. Künstlich lassen sich dagegen fast alle Elemente, Metalloide und Metalle, mit Kohlenstoff unmittelbar verbinden. Die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen ist überaus gross. Es ist daher ein allgemeines Verfahren, die einzelnen Verbindungen aus einem Gemenge abzuscheiden, wie ein solches in der Mineralchemie zur Trennung der Basen und Säuren besteht, nicht durchführbar. Es existiren nur besondere Methoden zur Trennung gewisser Gemenge organischer Verbindungen. Die Aufgabe der organischen Elementaranalyse besteht nur darin, die in einer Kohlenstoffverbindung, nachdem sie rein dargestellt und durch ihre physikalischen Eigenschaften: Krystallform, spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt, Siedepunkt, als einheitlich charakterisirt ist, enthaltenen Elemente qualitativ und quantitativ festzustellen. Zur directen Bestimmung des Sauerstoffs existiren keine practisch anwendbaren, einfachen Methoden; man berechnet seine Menge gewöhnlich aus dem Deficit, nachdem alle anderen Bestandtheile bestimmt sind.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Der Kohlenstoffgehalt einer Substanz lässt sich meistens daran erkennen, dass dieselbe beim Glühen unter Luftabschluss verkohlt. Ganz allgemein findet man ihn, wie auch den Gehalt an Wasserstoff, durch eine Verbrennung. Man mengt die Substanz in einer Glasröhre mit Kupferoxyd und erhitzt; hierbei gibt das Kupferoxyd seinen Sauerstoff ab, es wird zu Kupfer reducirt und der Kohlenstoff der organischen Verbindung verbrennt dann zu Kohlendioxyd, der Wasserstoff zu Wasser. Zur quantitativen Bestimmung fängt man beide Producte getrennt in besonderen Apparaten auf und ermittelt deren Gewichtszunahme. Kohlenstoff und Wasserstoff werden stets gleichzeitig in einer Operation bestimmt. Die Einzelheiten der quantitativen Elementaranalyse, um deren Ausbildung sich vor allen Liebig (Pogg. A. (1831) 21, 1) die grössten Verdienste erwarb, sind in den Lehrbüchern der analytischen Chemie¹⁾ ausführlich beschrieben; es seien daher hier nur die Grundzüge der angewandten Methoden dargelegt.

Die Verbrennung wird mittelst Kupferoxyd oder geschmolzenem und dann gekörntem Bleichromat in einer je nach der geringeren oder grösseren

1) „Anleitung zur Analyse organischer Körper“ von J. Liebig, 2. Aufl. 1853. „Quantitative chemische Analyse“ von R. Fresenius, 6. Aufl. Bd. 2, S. 1—110. „Chemische Analyse organischer Stoffe“ von Vortmann.

ren Flüchtigkeit der organischen Substanz 50–70 cm langen Röhre aus schwer schmelzbarem Glase ausgeführt.

Schwer verbrennliche Substanzen mischt man mit gepulvertem Kupferoxyd, gepulvertem Bleichromat oder mit Kupferoxyd unter Zusatz von Kaliumdichromat.

Die Glasröhre ist an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen und das ausgezogene Ende meist bajonetförmig gebogen (Liebig), oder sie ist an beiden Enden offen (Glaser A. Suppl. 7, 213). Man verwendet auch nach dem Vorschlag von Cloëz ein eisernes Rohr (Z. anal. Ch. 2, 413).

Die Röhre liegt in einem geeigneten Verbrennungsofen, der früher mit Holzkohlenfeuer geheizt wurde, jetzt fast ausschliesslich für Leuchtgasfeuer eingerichtet wird (A. W. Hofmann A. 90, 235; 107, 37; Erlennmeyer sen. A. 139, 70; Glaser l. c.; Anschütz u. Kekulé A. 228, 301; Fuchs B. 25, 2723).

Nach der Beschickung wird das andere Ende des Verbrennungsröhres mit einem Apparat zur Absorption des bei der Verbrennung entstehenden Wassers verbunden. Als Absorptionsmittel für Wasser dient:

1. sorgfältig gereinigtes und bei 180° getrocknetes Chlorcalcium, mit dem ein U-förmiges Rohr gefüllt wird;
2. concentrirte reine Schwefelsäure, die sich in einem schlangenförmig gewundenen Rohr befindet, oder mit der Bimssteinstückchen getränkt werden, die ein U-Rohr füllen (Mathesius Z. anal. Ch. 23, 345);
3. erbsengrosse Kugeln aus glasiger Phosphorsäure, mit denen man ein U-Rohr besetzt.

Der Apparat zur Absorption des Wassers steht in luftdichter Verbindung mit dem Apparat zur Absorption der Kohlensäure. Man verwendete früher ausschliesslich zur Absorption der Kohlensäure den Kaliapparat von Liebig, später kam der Kaliapparat von Geissler in Aufnahme, und neuerdings empfahl Delisle (B. 24, 271) ein derartiges Absorptionsgefäss. Statt der mit concentrirter Kalilauge besetzten Apparate verwendet man besonders in der Technik häufig mit gekörntem Natronkalk besetzte U-Röhren (Mulder, Z. anal. Ch. 1, 2).

Nach Beendigung der Verbrennung drückt oder saugt man mittelst eines Aspirators trocken von Kohlensäure befreiten Sauerstoff, dann trocken von Kohlensäure befreite Luft durch den Verbrennungsapparat, wobei zu beachten ist, dass die Trockenapparate für Sauerstoff und Luft mit demselben Mittel gefüllt sind, welches vorn zur Absorption des Wassers dient. Sobald der ganze Verbrennungsapparat mit Luft gefüllt ist, nimmt man die vor der Verbrennung gewogenen Vorlagen ab und wägt getrennt den Wasser- und den Kohlensäure-Absorptionsapparat.

Die Zunahme des Gewichtes des Wasser-Absorptionsapparates ergibt die Menge des aus der abgewogenen Menge der verbrannten Substanz entstandenen Wassers, diejenige des Kohlensäure-Absorptionsapparates die Menge der entstandenen Kohlensäure. Hieraus lässt sich, da man die Zusammensetzung des Wassers und der Kohlensäure kennt, die Menge des in der verbrannten Substanz enthaltenen Wasserstoffs und Kohlenstoffs und daraus der Procentgehalt an beiden Elementen berechnen.

Fig. 1. Stellt das eine Ende eines Verbrennungsofens nach Kekulé und Anschütz dar, in dem eine mit den Vorlagen zur Absorption von Wasser (*Chlorcalciumrohr* A nach Klinger) und Kohlensäure (*Absorptionsapparat* B nach Geissler mit Kalilauge gefüllt und U-Rohr

C ha
brennu
platten
der Ei
lichen
Deckk
Brenne
gezoge

C'

ebenfa
rohr A
Wasser
stattet.
gefüllte
calcium

Kupfer
pfer's
der org
und ei
nament
17, 1).
Schiffel

C halb mit Kalistücken, halb mit Chlorcalcium gefüllt) versehene Verbrennungsröhre V liegt. Die seitlichen, in Falzen verschiebbaren Glimmerplatten G gestatten eine bequeme Beobachtung der Flamme. E ist einer der Eisenkerne, in denen das Verbrennungsröhr V ruht; T eine der seitlichen Thonkacheln über den Glimmerplatten; D ist eine der gewölbten Deckkacheln aus Thon. In der Rinne R kann das Gasrohr, auf dem die Brenner sitzen, verschoben und zur Ausbesserung aus dem Ofen herausgezogen werden.

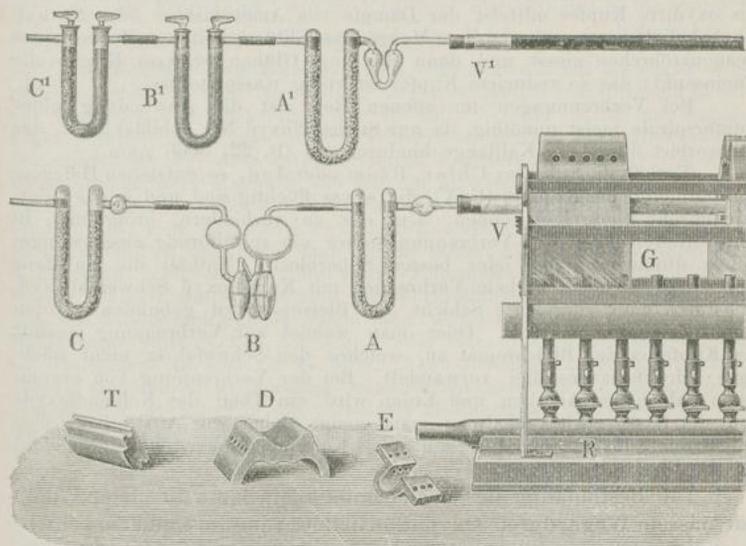


Fig. 1.

Ueber dem Verbrennungsofen zeigt Fig. 1 das vordere Ende eines ebenfalls beschickten Verbrennungsröhres V¹, das mit einem Chlorcalciumrohr A¹ nach Bredt und Posth versehen ist, in dem die Bewegung eines Wassertropfens die Geschwindigkeit der Verbrennung zu beurtheilen gestattet. B¹ ist ein mit eingeschlifenen Stopfen versehenes, mit Natronkalk gefülltes U-Rohr, C¹ ein ebensolches halb mit Natronkalk, halb mit Chlorcalcium beschickt.

Statt die organische Substanz mit dem gebundenen Sauerstoff des Kupferoxydes oder Bleichromates zu oxydiren, kann man auch nach Koppfer's Verfahren freien Sauerstoff mittelst Platinschwarz auf die Dämpfe der organischen Substanz übertragen. Es genügt dann ein weit kürzerer und einfacher construirter Verbrennungsofen, und eignet sich das Verfahren namentlich zur Verbrennung halogenhaltiger Verbindungen (Z. anal. Ch. 17, 1). Nach Dudley eignet sich zur Verbrennung der Substanz im Schiffchen ein Platinrohr mit vorgelegtem körnigem Manganoxyd (B. 21, 3172).

Wenn die Substanz Stickstoff enthält, so leitet man die Verbrennungsgase zur Reduction etwa entstandener Stickstoffoxyde über eine zum Glühen erhitzte Schicht von metallischem Kupfer, das in Form von Drehspänen oder als Drahtnetzrolle in den vorderen Theil der dann etwas länger zu nehmenden Verbrennungsröhre eingeführt wird. Das zuvor im Wasserstoffstrom reducirte Kupfer schliesst meist Wasserstoff ein, durch dessen Verbrennung Wasser gebildet würde; es ist daher nöthig, nach der Reduction dasselbe im Luftbade oder besser im Kohlensäurestrom oder im Vacuum auf etwa 200° zu erhitzen. Zweckmässig reducirt man das oxydirte Kupfer mittelst der Dämpfe von Ameisensäure oder Methylalkohol, indem man eine geringe Menge dieser Flüssigkeiten in ein trockenes Reagenzröhrchen giesst und dann die zum Glühen erhitzte Kupferrolle hineinsenkt; das so reducirte Kupfer ist völlig wasserstofffrei.

Bei Verbrennungen im offenen Rohr ist die Anwendung einer Kupferspirale meist unnöthig, da nur Stickstoffoxyd NO gebildet wird, das unabsorbirt durch die Kalilauge hindurchgeht (B. 22, 3066 Anm.)

Enthält die Substanz Chlor, Brom oder Jod, so entstehen Halogenverbindungen des Kupfers (CuX), die etwas flüchtig sind und in das Chlorcalciumrohr übergehen können. Um das zu verhindern, bringt man in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre ein spiralförmig zusammengerolltes dünnes Kupfer- oder besser Silberblech. Enthält die Substanz Schwefel, so entsteht beim Verbrennen mit Kupferoxyd Schwefeldioxyd, das durch eine vorgelegte Schicht von Bleisuperoxyd gebunden werden kann (Z. anal. Ch. 17, 1). Oder man wendet zur Verbrennung anstatt des Kupferoxydes Bleichromat an, welches den Schwefel in nicht flüchtiges schwefelsaures Blei verwandelt. Bei der Verbrennung von organischen Salzen der Alkalien und Erden wird ein Theil des Kohlendioxyds von der Basis zurückgehalten; man mengt daher zur Austreibung desselben der Substanz im Schiffchen etwas Kaliumbichromat oder Chromoxyd bei (B. 13, 1641).

Die Bestimmung des Kohlenstoffs allein kann in vielen Fällen auf nassem Wege durch Oxydation mit Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure erfolgen (Messinger, B. 21, 2910; vgl. A. 273, 151).

Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoffgehalt der Kohlenstoffverbindungen lässt sich in vielen Fällen daran erkennen, dass sie beim Erhitzen oder Verbrennen den Geruch von verbrannten Federn entwickeln. Viele stickstoffhaltige Substanzen bilden beim Erhitzen mit Alkalien (am besten mit Natronkalk) Ammoniak. Ein ganz allgemeines, sehr empfindliches Verfahren zum Nachweis von Stickstoff ist folgendes: Man erhitzt die zu prüfende Substanz in einem Reagenzröhrchen mit etwas Natrium oder Kalium, bei explodirbaren Substanzen unter Zusatz von trockener Soda. Es bildet sich hierbei, meist unter schwacher Verpuffung, Cyankalium. Den Rückstand löst man in Wasser, fügt zum Filtrate etwas eisenoxydhaltige Eisenvitriollösung und einige Tropfen Kalilauge, erwärmt etwas und versetzt dann

mit überschüssiger Salzsäure; ein ungelöst bleibender blauer Niederschlag von Berlinerblau oder eine bläulich grüne Färbung zeigt den Stickstoffgehalt der geprüften Substanz an.

Quantitativ bestimmt man den Stickstoff:

1. als Stickstoff nach der Methode von Dumas;
- 2a. als Ammoniak durch Glühen der Substanz mit Natronkalk nach der Methode von Will und Varrentrap;
- 2b. als Ammoniak durch Erhitzen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure nach der Methode von Kjeldahl.

1) **Methode von Dumas.** Man verbrennt die mit Kupferoxyd gemischte Substanz unter Anwendung von vorgelegtem metallischem Kupfer zur Reduction von Stickstoffoxyden in einem vorher völlig mit Kohlensäure gefüllten Rohr aus schwer schmelzbarem Glas. Die Kohlensäureatmosphäre erzeugt man entweder durch Erhitzen von trockenem Mononatriumcarbonat oder Magnesit, die sich im hinteren zugeschmolzenen Theil des Verbrennungsrohres befinden; oder durch einen Kohlensäureentwicklungsapparat z. B. den von Kreuzler Z. anal. Ch. **24**, 440 empfohlenen. In letzterem Fall verwendet man ein an beiden Enden offenes Rohr. Die Kohlensäure wird, wenn nöthig, durch Schwefelsäure getrocknet. Zweckmässig evacuirt man vor Beginn der Verbrennung das Verbrennungsrohr mit der Wasserstrahlpumpe, indem man jedesmal das evacuirt Rohr mit Kohlensäure füllt (A. **233**, 330 Anm.), oder man evacuirt mit einer Quecksilberluftpumpe (Z. anal. Ch. **17**, 409). Nach Beendigung der Verbrennung drängt man durch Kohlensäure sämmtlichen noch im Verbrennungsrohr verbliebenen Stickstoff in die vorgelegte Gasmessröhre „Azotometer“ verschiedener Form (Zulkowsky A. **182**, 296; B. **13**, 1099; Schwarz B. **13**, 771; Ludwig B. **13**, 883; H. Schiff B. **13**, 885; Staedel B. **13**, 2243; Groves B. **13**, 1341; Ilinski B. **17**, 1348), in welchem Kalilauge den aufgefangenen Stickstoff von aller Kohlensäure befreit.

Aus dem Volum V_t des Gases, dem Barometerstand p und der Spannung s der Kalilauge (Wüllner Pogg. A. **103**, 529; **110**, 564) bei der Temperatur t der umgebenden Luft lässt sich das Volum V_0 bei 0^0 und 760 mm Druck berechnen (vgl. Anorg. Ch. **7**, Aufl. S. 132):

$$V_0 = \frac{V_t (p-s)}{760 (1 + 0,003665t)}$$

Multipliziert man den Ausdruck für V_0 mit der Zahl für das Gramm-Gewicht von 1 ccm Stickstoff bei 0^0 und 760 mm also mit 0,0012562, so erhält man das Gewicht G des Stickstoffvolums in Grammen:

$$G = \frac{V_t (p-s)}{760 (1 + 1,003665t)} \cdot 0,0012562,$$

eine Zahl, aus der man den Procentgehalt der analysirten Kohlenstoffverbindung an Stickstoff berechnet.

Anstatt das beobachtete Gasvolum V nach dem Barometerstande und der Aussentemperatur auf den Normalzustand von 760 mm und 0^0 zu reduciren, kann man diese Reduction weit einfacher durch Vergleichung des beobachteten Dampf- oder Gasvolumen mit der Ausdehnung eines bei 760 mm und 0^0 gemessenen Normalvolumen (100) ausführen, — gemäss der Gleichung:

$$V_0 = V \cdot \frac{100}{v},$$

in welcher v das veränderte Normalvolum (100) bezeichnet. Es können dazu *Gasvolumometer* von Kreuzler (B. 17, 30) und Winkler (B. 18, 2534), oder der *Nitrometer* von Lunge (B. 18, 2030; 23, 440; 24, 1656, 3491), J. A. Müller (B. 26, R. 388) dienen.

Nach Frankland-Armstrong führt man die Verbrennung ohne Vorlegung von metallischem Kupfer im Vacuum aus, fängt zugleich mit dem Stickstoff das gebildete Stickstoffoxyd auf und absorbiert dann letzteres (B. 22, 3065).

Ueber Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff vgl. Hempel Z. anal. Ch. 17, 409; E. Pflüger *ibid.* 18, 296; Jannasch u. V. Meyer A. 233, 375.

Ueber die gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff für den Fall, dass der Kohlenstoff allein auf nassem Wege nach Messinger bestimmt worden ist (S. 6), vgl. Gehrenbeck B. 22, 1694.

Ueber die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff vgl. Klingemann A. 275, 92.

2) **Methode von Will und Varrentrap.** Beim Glühen der meisten stickstoffhaltigen organischen Substanzen (mit Ausnahme der Nitrokörper) mit Alkalien wird aller Stickstoff als Ammoniak ausgeschieden. Man mengt die gewogene, fein gepulverte Substanz mit Natronkalk (etwa 10 Th.), bringt das Gemenge in eine etwa 30 cm lange Verbrennungsröhre und füllt die Röhre weiter mit Natronkalk an. Das offene Ende der Röhre verbindet man mit einem Kugelapparat, welcher verdünnte Salzsäure enthält. Hierauf erhitzt man auf einem Verbrennungssofen zuerst den vordern, dann den das Gemenge enthaltenden Theil der Verbrennungsröhre. Um alles Ammoniak aus der letzteren in den Kugelapparat überzuführen, aspirirt man durch den Apparat einen Luftstrom, nachdem die zugeschmolzene Spitze abgebrochen ist. Aus der vorgelegten Salzsäure fällt man mittelst Platinchlorid den entstandenen Salmiak als Ammoniumplatinchlorid ($\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$), glüht den Niederschlag und wägt das hinterbliebene Platin: 1 Atom Platin entspricht 2 Mol. NH_3 , mithin 2 Atomen Stickstoff.

Oder man titrirt, indem man in den Apparat eine bestimmte Menge Säure einführt und den Ueberschuss unter Anwendung von Fluoresceïn oder Methylorange als Indicator zurücktitrirt.

Gewöhnlich wird nach diesem Verfahren etwas zu wenig Stickstoff erhalten, da ein Theil des Ammoniaks leicht Zersetzung erleidet; man vermeidet das, wenn man dem Substanzgemenge etwas Zucker zusetzt und die Röhre nicht zu stark erhitzt (Z. anal. Ch. 19, 91). Ferner muss die Röhre möglichst mit Natronkalk gefüllt sein (Z. anal. Ch. 21, 278).

Um die Methode von Will und Varrentrap auch allgemeiner anwendbar zu machen, fügt man dem Natronkalk reducirende Substanzen hinzu. Nach dem Verfahren von Goldberg (B. 16, 2549) dient dazu ein Gemenge von Natronkalk (100 Th.), mit Zinnsulfür (100 Th.) und Schwefel (20 Th.), welches sich namentlich zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Nitro- und Azokörpern eignet. Nach Arnold (B. 18, 806) ist ein Gemenge von Natronkalk (2 Th.) mit Natriumhyposulfit (1 Th.) und Natriumformiat (1 Th.) auch für Nitrate geeignet.

3) **Methode von Kjeldahl.** Man erhitzt die Substanz mit conc. Schwefelsäure bis zur Lösung und fügt dann Kaliumpermanganat hinzu bis

zur g
der Sti
nach V
trieben
Bestim
vgl. au
stanz r
Kalium
oxyd (3
Deriva

rasch i
vor all
sich ei
sind za
mein a

Stickst
stimme
die Am
man d
bestim

B

stanze
darau,
Sehr o
Substa
dem K
sich b
Sicher
fende
die Ma
nitratl

schme
Schwe
einen
erhitzt
Schwe
von S
Phos
peter
Schwe

zur grünen Färbung; hierbei wird die organische Substanz zerstört und der Stickstoff in Ammoniak verwandelt; letzteres wird aus der Lösung nach Verdünnen mit Wasser durch Destillation mit Natronlauge ausgetrieben (Z. anal. Ch. 22, 366). Die Methode eignet sich namentlich zur Bestimmung des Stickstoffs in Pflanzentheilen und in thierischen Stoffen; vgl. auch Harnstoff. Bei Nitro- und Cyanverbindungen muss man die Substanz mit Zucker vermischen, bei Nitraten mit Benzoësäure; Zusatz von Kaliumpermanganat ist meist unnöthig, dagegen ein Zusatz von Quecksilberoxyd (B. 18, R. 199, 297) höchst vortheilhaft. Für Pyridin- und Chinolin-Derivate eignet sich diese Bestimmungs-Methode nicht (B. 19, R. 367, 368).

Die Kjeldahlsche Methode zur Stickstoffbestimmung hat sich rasch in der Technik und Wissenschaft eingebürgert. Sie empfiehlt sich vor allem durch die Einfachheit der Apparate und Operationen, wodurch sich eine Reihe von Bestimmungen nebeneinander ausführen lassen. Es sind zahlreiche Modificationen der Methode ersonnen worden, um sie allgemein anwendbar zu machen, jedoch ist dies noch keineswegs gelungen.

Anhang: In den Nitro- und Nitroverbindungen lässt sich der Stickstoffgehalt indirect mittelst einer titrirten Lösung von Zinnchlorür bestimmen. Die Gruppen NO_2 und NO werden durch das Zinnchlorür in die Amidgruppe verwandelt, indem Zinnchlorid gebildet wird, dessen Menge man durch Titrirung des überschüssigen Zinnchlorürs mittelst Jodlösung bestimmt — Methode von Limpricht (B. 11, 40).

Bestimmung der Halogene, des Schwefels und Phosphors.

Qualitativer Nachweis: In brennbaren organischen Substanzen erkennt man einen Gehalt an Chlor, Brom und Jod meist daran, dass dieselben mit grünlich gesäumter Flamme brennen. Sehr empfindlich ist folgende Reaction: Man bringt die organische Substanz mit vorher ausgeglühten in einem Platindrahtöhr haftendem Kupferoxyd in die nichtleuchtende Gasflamme. Dieselbe färbt sich bei Gegenwart von Chlor, Brom, Jod intensiv grünlich blau. Sicherer weist man den Halogenegehalt nach, indem man die zu prüfende Verbindung mit etwas halogenfreiem, gebranntem Kalk glüht, die Masse in Salpetersäure löst und die filtrirte Lösung mit Silbernitratlösung versetzt.

Der Schwefelgehalt lässt sich häufig nachweisen durch Verschmelzen der Substanz mit etwas Kalihydrat; es entsteht dann Schwefelkalium, welches mit Wasser auf einer blanken Silbermünze einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber hervorruft. Oder man erhitzt die Substanz mit Natrium und prüft die filtrirte Lösung auf Schwefelnatrium mit Nitroprussidnatrium, wodurch bei Anwesenheit von Schwefel eine purpurviolette Färbung auftritt. Schwefel und Phosphor bestimmt man durch Oxydation der Substanz mit Salpeter und Kaliumcarbonat und Aufsuchen der etwa entstandenen Schwefel- oder Phosphorsäure.

Quantitative Bestimmung: Zur Bestimmung der Halogene erhitzt man die mit chlorfreiem Kalk gemischte Substanz in einer an einem Ende zugeschmolzenen 33 cm langen Röhre aus schwer schmelzbarem Glas, löst den Inhalt nach dem Erkalten in verdünnter Salpetersäure, filtrirt und fällt das Halogen mittelst Silberlösung.

Leichter als durch Kalk wird die Zersetzung durch ein Gemenge von Kalk mit $\frac{1}{4}$ Th. Natriumcarbonat oder von 1 Th. Natriumcarbonat mit 2 Th. Kalisalpeter bewirkt und kann bei weniger flüchtigen Substanzen im Platin- oder Porzellantiegel auf der Gaslampe ausgeführt werden (Volhard A. 190, 40; Schiff, A. 195, 293). Bei jodhaltigen Körpern entsteht etwas Jodsäure, welche nach dem Lösen der Masse mittelst schwefliger Säure reducirt werden muss. An Stelle der gewichtsanalytischen Bestimmung der gebildeten Halogenmetalle empfiehlt sich sehr das titrimetrische Verfahren von Volhard mittelst Rhodanammonium (A. 190, 1).

Man kann auch die Substanz mit Eisen, Eisenoxyd und Natriumcarbonat glühen (E. Kopp, B. 10, 290).

Man verbrennt die halogenhaltigen Verbindungen im Sauerstoffstrom, indem man die Gase über platinirten Quarz leitet und fängt die Verbrennungsproducte in geeigneten Lösungen auf (Zulkowsky, B. 18, R. 648).

Man verbrennt die Substanz im Sauerstoffstrom und leitet die Verbrennungsproducte über reinen glühenden Aetzkalk oder Natronkalk. In der Lösung des Kalkes in verdünnter Salpetersäure bestimmt man die Halogene, Schwefelsäure und Phosphorsäure. In ähnlicher Weise lässt sich auch Arsen bestimmen (Brügelmann, Z. anal. Ch. 15, 1; 16, 1). Nach Sauer fängt man die durch Verbrennung der Substanz gebildete schweflige Säure in bromhaltiger Salzsäure auf (Ibid. 12, 178).

Nach dem Verfahren von Klason zur Bestimmung von Schwefel, wie auch der Halogene, oxydirt man die Substanz in einem mit Nitrosedämpfen beladenen über Platinrollen geleiteten Sauerstoffstrom (B. 19, 1910). Ueber die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas siehe Poleck, Z. anal. Ch. 22, 171.

Sehr häufig wendet man das Verfahren von Carius (Z. anal. Ch. 1, 240; 4, 451; 10, 103, Linnemann, ibid. 11, 325, Obermeyer, B. 20, 2928) zur Bestimmung sowohl der Halogene als des Schwefels und Phosphors organischer Substanzen an. Man erhitzt die in einem Glasröhrchen abgewogene Substanz mit conc. Salpetersäure und etwas Silbernitrat in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150–300° und bestimmt die Menge des gebildeten Halogensilbers, der Schwefelsäure und Phosphorsäure. Zum Erhitzen der Röhre eignet sich namentlich der Ofen von Babo (B. 13, 1219). Die Methode gibt nicht immer zuverlässige Zahlen (A. 223, 184).

In vielen Fällen, namentlich bei in Wasser löslichen Substanzen, lassen sich die Halogene durch Einwirkung von Natriumamalgam abscheiden und in Halogensalze überführen, deren Menge in der abfiltrirten Lösung bestimmt wird (Kekulé, A. Suppl. 1, 340).

Sehr geeignet ist häufig die Bestimmung des Schwefels und Phosphors auf nassem Wege, durch Oxydation mit Kaliumper-

mang
(Mess)

Ern

setzung
in der

nen An
funden

den El

procent

Dividirt
(C = 12)

und Sa
1 : 2 : 1

ist CH₂

die wal

bindung

zu den

In der

Formel

Milchsä

I

Ableitu

den Pr

tungsfe

her die

Es ges

Erforse

ihrer D

tigen S

Lösung

I

tischer

manganat und Aetzkali, oder mit Kaliumbichromat und Salzsäure (Messinger B. 21, 2914).

Ermittelung der chemischen Molecularformel¹⁾.

Die Elementaranalyse ergibt die procentische Zusammensetzung der analysirten Substanz. Eine weitere Aufgabe besteht in der Ermittlung der atomistischen Molecularformel.

Das einfachste Verhältniss der in einer Verbindung enthaltenen Anzahl von Elementaratomen erfährt man, wenn man die gefundenen Procentzahlen durch die Atomgewichte der entsprechenden Elemente dividirt.

Angenommen die Elementaranalyse der Milchsäure habe folgende procentische Zusammensetzung ergeben:

Kohlenstoff	40,0	pCt.
Wasserstoff	6,6	"
Sauerstoff	53,4	" (durch Differenz)
	100,0	

Dividirt man diese Procentzahlen durch die entsprechenden Atomgewichte (C = 12, H = 1, O = 16), so erhält man folgende Quotienten:

$$\frac{40,0}{12} = 3,3 \qquad \frac{6,6}{1} = 6,6 \qquad \frac{53,4}{16} = 3,3.$$

Das Verhältniss der Anzahl der Atome von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Milchsäure ist demnach wie 3,3 : 6,6 : 3,3, oder wie 1 : 2 : 1. Das heisst, die einfachste atomistische Formel der Milchsäure ist CH_2O ; es bleibt aber unentschieden, welches Vielfache dieser Formel die wahre Zusammensetzung ausdrückt. Die kleinste Formel für eine Verbindung, welche das Verhältniss der Anzahl der Atome anderer Elemente zu den Kohlenstoffatomen ausdrückt, nennt man empirische Formel. In der That kennen wir verschiedene Substanzen von der empirischen Formel CH_2O , wie den Formaldehyd CH_2O , die Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, die Milchsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, den Traubenzucker $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ etc.

Für verwickelt zusammengesetzte Substanzen ist sogar die Ableitung der einfachsten Formel keine zuverlässige, da sich aus den Procentzahlen, bei Berücksichtigung der möglichen Beobachtungsfehler, verschiedene Formeln berechnen lassen. Es muss daher die wahre Molecularformel anderweitig festgestellt werden. Es geschieht das nach drei allgemeinen Methoden: 1. Durch die Erforschung der chemischen Umwandlungen der Substanzen und ihrer Derivate; 2) durch die Bestimmung der Dampfdichte der flüchtigen Substanzen; 3) durch Ermittlung gewisser Eigenschaften der Lösungen löslicher Substanzen.

1) Die Bestimmung des Moleculargewichts in theoretischer und practischer Beziehung von K. Windisch. 1892.

1) Bestimmung des Moleculargewichtes auf chemischem Wege.

Das Verfahren ist für alle Substanzen verwendbar, aber es führt nicht immer zu entscheidenden Ergebnissen. Es besteht darin, dass man Derivate der gegebenen Substanz darstellt, dieselben analysirt und ihre Zusammensetzung mit der angegebenen Formel der Stammsubstanz vergleicht. Am einfachsten stellt sich die Aufgabe, wenn die Substanz eine Säure oder Base ist. Man führt sie dann in ein Salz über, bestimmt die Menge des mit der Säure verbundenen Metalls oder der mit der Base verbundenen Mineralsäure und berechnet daraus die Aequivalentformel. Zur Erläuterung mögliche folgende Beispiele dienen.

Man stellt das Silbersalz der Milchsäure dar (die Silbersalze sind meist leicht rein zu erhalten und krystallisiren meist ohne Krystallwasser) und bestimmt die in ihm enthaltene Menge Silber. Man findet dann 54,8 pCt. Silber. Da das Atomgewicht des Silbers = 107,7, so berechnet sich die Menge der im milchsauren Silber mit 1 Atom Silber verbundenen anderen Bestandtheile nach dem Ansatz

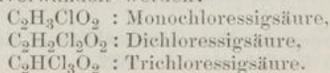
$$54,8 : (100 - 54,8) = 107,7 : x \\ x = 89,0.$$

Unter der Annahme, dass die Milchsäure einbasisch ist, dass im Silbersalz 1 Atom Wasserstoff durch Silber vertreten ist, folgt hieraus, dass das Moleculargewicht der freien Milchsäure = $89 + 1 = 90$. Mithin muss die einfachste empirische Formel der Milchsäure $\text{CH}_2\text{O} = 30$ dreifach werden. Die Molecularformel der freien Milchsäure ist daher $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = 90$:

$\text{C}_3 =$	36	40,0
$\text{H}_6 =$	6	6,7
$\text{O}_3 =$	48	53,3
	90	100,0.

Ist die organische Substanz eine Base, so stellt man gewöhnlich das Platindoppelsalz dar. Diese Doppelsalze sind dem Ammoniumplatinchlorid $\text{PtCl}_4 \cdot 2(\text{NH}_3\text{HCl})$ ähnlich constituirt, indem das Ammoniak durch die Base vertreten ist. Man bestimmt in dem Doppelsalz die Platinmenge durch Glühen und berechnet die mit 1 Atom Platin (198 Th.) verbundene Menge der anderen Bestandtheile. Indem man von der gefundenen Zahl 6 Atome Chlor und 2 Atome Wasserstoff abzieht und dann durch 2 dividirt, findet man das Aequivalent- resp. das Moleculargewicht der Base.

Oder man unterwirft die organische Substanz den verschiedensten Reactionen, untersucht z. B. wie sie sich bei der Substitution ihres Wasserstoffs durch Chlor verhält. Die einfachste Formel für die Essigsäure ist, wie oben erwähnt, CH_3O . Durch Substitution entstehen aus der Essigsäure drei Säuren, die durch Behandeln mit nasirendem Wasserstoff wieder in Essigsäure zurückverwandelt werden:



Mithin müssen in der Essigsäure selbst drei substituierbare Wasserstoffatome vorhanden sein. Dies führt zu der Formel $C_2H_4O_2$ für Essigsäure.

Ist die Moleculargrösse einer analysirten Verbindung ermittelt, so hat man öfter die empirische Formel zu vervielfachen um eine Formel zu erhalten, die aussagt, wie viele Atome der eine Verbindung zusammensetzenden Elemente in einem Molecül der Verbindung enthalten sind. Man nennt diese Formel die empirische Molecularformel.

2) Bestimmung des Moleculargewichtes aus der Dampfdichte.

Dies Verfahren ist nur für unzersetzt flüchtige und vergasbare Substanzen geeignet. Es beruht auf dem Gesetz von Avogadro, nach welchem gleich grosse Volumen der normalen Gase und Dämpfe, bei Gleichheit von Temperatur und Druck, gleich viel Molecüle enthalten (vgl. Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 79, 181). Die Moleculargewichte verhalten sich daher wie die specifischen Gewichte. Da man nun die specif. Gewichte auf $H = 1$ bezieht, die Moleculargewichte aber auf $H_2 = 2$, so findet man die Moleculargewichte indem man die specif. Gewichte mit 2 multiplicirt. Wird das specif. Gewicht auf Luft = 1 bezogen, so ist das Moleculargewicht gleich dem specif. Gewicht multiplicirt mit 28,86 (da die Luft 14,43 mal schwerer ist als Wasserstoff):

		Molecular-Gew.	Specif. Gew.	
Luft	—	= —	14,43	1
Wasserstoff	H_2	= 2	1	0,0693
Sauerstoff	O_2	= 31,92	15,96	1,1060
Wasser	H_2O	= 17,96	8,98	0,622
Grubengas	CH_4	= 15,97	7,98	0,553.

Die aus den specifischen Gewichten abgeleiteten Moleculargewichte sind, wie die Erfahrung gezeigt hat, mit den auf chemischem Wege ermittelten fast stets identisch. Wenn eine Abweichung stattfindet, so ist diese stets dadurch verursacht, dass die Substanz beim Uebergang in Dampfform eine Zersetzung oder Dissociation erleidet.

Die Methoden zur Dampfdichtebestimmung beruhen auf zwei wesentlich verschiedenen Verfahren. Nach dem einen ermittelt man das Gewicht des Dampfes, indem man ein von demselben erfülltes Gefäss von bekanntem Rauminhalt wägt: Methoden von Dumas und von Bunsen. Nach dem andern Verfahren wird eine gewogene Menge der Substanz verdampft und das Volum des Dampfes bestimmt; hierbei kann das Dampfvolum entweder direct

gemessen werden: Methoden von Gay-Lussac und A. W. Hofmann, oder man berechnet dasselbe aus der äquivalenten Menge einer durch den Dampf verdrängten Flüssigkeit: Verdrängungsmethoden. Die ersteren drei Methoden, deren nähere Beschreibung in ausführlichen Handbüchern¹⁾ zu finden ist, werden gegenwärtig in chemischen Laboratorien seltener angewandt, da dieselben jetzt durch ein auf der Verdrängungsmethode beruhendes Verfahren von V. Meyer fast völlig ersetzt sind, welches bei grösster Einfachheit in der Ausführung für die gewöhnlichen Zwecke der Dampfdichtebestimmung ausreichende Resultate liefert.

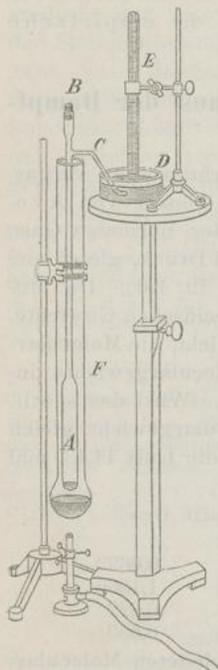


Fig. 2.

sich nach der zu bestimmenden Substanz, indem ihr Siedepunkt höher liegen muss, als der der letzteren. Man verwendet als Heizflüssigkeiten Wasser (100°), Xylol (gegen 140°), Anilin (184°), Benzoësäureäthylester (213°), Benzoësäure-amyloester (261°), Diphenylamin (310°).

Die Dampfdichte S ist gleich dem Gewicht des Dampfes P (gegeben durch das Gewicht der angewandten Substanz) dividirt durch das Gewicht des gleich grossen Volum Luft P' :

$$S = \frac{P}{P'}$$

Das Gewicht von 1 cem Luft bei 0° und 760 mm Druck beträgt 0,001293

¹⁾ Siehe z. B. Handwörterbuch der Chemie v. Ladenburg Bd. 3, 244.

Gramm
steht u
des Wa
sich na

Mithin

frei, er
des Mo
handelt
Ungena
der Su
bracht
richtun
mann
Zur Pr
ratur e
versehe

(B. 11,
werden
Perro
dampfu
reinem

nament
die in g
2204; 2
Bestimm
Luft- o
verdrän

der Dic
V. M
14, 356
Meyer

rühren
B. 25, 1
311), R

B. 17,
Biltz

und 0°

Gramm. Das gefundene Luftvolum V_t bei der beobachteten Temperatur steht unter dem Druck $p-s$, wenn p den Barometerstand und s die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bedeutet. Sein Gewicht berechnet sich nach der Formel

$$P' = 0,001293 \cdot V_t \cdot \frac{1}{1 + 0,00367t} \cdot \frac{p-s}{760} \text{ } ^1).$$

Mithin ist die gesuchte Dampfdichte

$$S = \frac{P(1 + 0,00367t) \cdot 760}{0,001293 \cdot V_t \cdot (p-s)}$$

Die Methode von V. Meyer, obgleich im Princip nicht ganz fehlerfrei, ergibt praktisch völlig genügende Resultate, da es bei der Ableitung des Moleculargewichtes aus der Dampfdichte sich um relativ grosse Zahlen handelt und kleine Differenzen nicht in Betracht kommen. Eine grössere Ungenauigkeit resultirt aus dem beschriebenen Verfahren zur Einführung der Substanz, da hierbei zugleich einige Luftblasen in den Apparat gebracht werden. Zur Vermeidung dieses Fehlers sind verschiedene Vorrichtungen von L. Meyer (B. 13, 991), Piccard (B. 13, 1080), Mahlmann (B. 18, 1624), V. Meyer u. Biltz (B. 21, 688) angegeben worden. Zur Prüfung der Substanz auf ihre Zersetzbarkeit bei der Versuchstemperatur erhitzt man eine geringe Menge derselben in einem mit langer Spitze versehenen Glaskügelchen (B. 14, 1466).

Substanzen, die über 300° siedend, erhitzt man in einem Bleibade (B. 11, 2255). Bei höheren Temperaturen, bei denen Glas erweicht, werden Porzellangefässe angewandt und die Erhitzung in Gasöfen (von Perrot) vorgenommen (B. 12, 1112). Bei Substanzen, die bei der Verdampfung durch Luft verändert werden, füllt man den Apparat zuvor mit reinem Stickstoff an (B. 18, 2809, 21, 688).

An Stelle der Apparate von Porzellan wendet man zweckmässig, namentlich bei Substanzen, die letzteres angreifen, solche von Platin an, die in glasierte Porzellanröhren eingeschlossen im Ofen erhitzt werden (B. 12, 2204; Z. phys. Ch. 1, 146; B. 21, 688). Die Apparate gestatten zugleich Bestimmungen der Temperaturen, indem man die in ihnen enthaltene Luft- oder Stickstoffmenge durch Kohlendioxyd- oder Chlorwasserstoffgas verdrängt (B. 15, 141; Z. phys. Ch. 1, 153).

Ueber Abänderungen der Verdrängungsmethode zur Bestimmung der Dichte von Gasen s. V. Meyer: B. 15, 137, 1161, 2771; Langer u. V. Meyer: Pyrotechnische Untersuchungen 1885; Crafts: B. 13, 851, 14, 356, 16, 457. Ueber Luftbäder zum Erhitzen und Regulatoren s. L. Meyer: B. 16, 1087; 17, 478.

Modificationen des Verdrängungsverfahrens für geringeren Druck rühren von La Coste (B. 18, 2122), Schall (B. 22, 140 dort Literatur; B. 25, R. 444), Eykmann (B. 22, 2754), V. Meyer u. Demuth (B. 23, 311), Richards (B. 23, 919 Anm.), Neuberg (B. 24, 729, 2543) her.

Ueber ein abgeändertes Verfahren von Nilson u. Pettersson s. B. 17, 987; 19, R. 88 und J. pr. Ch. 33, 1. Ueber das Verfahren von Biltz s. B. 21, 2767.

¹⁾ Einfacher führt man die Reduction des Luftvolum auf 760 mm und 0° durch Vergleichung mit einem Normalvolum aus (S. 8).

3) Bestimmung des Moleculargewichtes in Lösungen.

a) Aus dem osmotischen Druck.

Nach der von van t'Hoff in neuester Zeit (Z. phys. Ch. 1, 481; 3, 198) entwickelten wichtigen Theorie der Lösungen¹⁾ zeigen die chemischen Substanzen in verdünnten Lösungen ein ganz ähnliches Verhalten, wie im gas- oder dampfförmigen Zustande, so dass die für Gase gültigen Gesetze (von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro) auch für Lösungen die gleiche Geltung haben. Entsprechend dem durch die Gastheilchen bewirkten Druck, üben auch die gelösten Substanztheilchen einen Druck aus, der sich direct in den osmotischen Erscheinungen äussert und daher osmotischer Druck genannt wird. Derselbe ist gleich dem Druck, welchen die gleiche Menge der Substanz ausüben würde, wenn sie in gasförmigem Zustande bei derselben Temperatur den gleichen Raum einnähme, wie die Lösung. Lösungen, welche moleculare Mengen der verschiedenen Substanzen enthalten, üben den gleichen osmotischen Druck aus. Man kann daher, ähnlich wie aus dem Gasvolum oder Gasdruck, auch aus dem osmotischen Druck direct die Moleculargewichte von gelösten Substanzen ableiten.

Die Bestimmung des osmotischen Druckes geschieht nach Pfeffer mittelst sog. künstlicher Zellen mit halbdurchlässigen Wänden. Geeignete Abänderungen versprechen das Verfahren praktisch anwendbar zu machen (Ladenburg, B. 22, 1225).

Ein anderes Verfahren zur Ermittlung des osmotischen Druckes, die plasmolytische Methode von de Vries (Z. phys. Ch. 2, 415) beruht auf Verwendung lebender Pflanzenzellen.

Die Berechnung des Moleculargewichtes geschieht am einfachsten mittelst der allgemeinen Gasgleichung

$$pv = RT$$

in welcher R eine Constante und T die sog. absolute Temperatur von -273° an gerechnet bedeutet. Soll die Gasgleichung zugleich das Avogadro'sche Gesetz umfassen (dass moleculare Mengen der Gase oder gelösten Substanzen bei Gleichheit von Temperatur und Druck dasselbe Volum einnehmen), so muss man stets moleculare Mengen der Substanzen berücksichtigen. Für Grammmoleculargewichte (also 2 gr Wasserstoff oder 31,92 gr Sauerstoff) bei der Temperatur von 0° (oder 273°) und dem Druck (Gasdruck oder osmotischer Druck) von 76 mm Quecksilber beträgt die Constante 84500

$$p \cdot v = 84500 \cdot T^{\circ}$$

¹⁾ s. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. 1890. Lothar Meyer, Grundzüge der theoretischen Chemie, 2. Aufl. 1893.

²⁾ $R = \frac{pv}{T}$; $p = 1033 = 76 \times 13,59$ (spec. Gew. des Quecksilbers); $v = 22330 = 32,92/0,001430$ (Gew. von 1 ccm Sauerstoff): $R = \frac{1033 \cdot 22330}{273}$.

wobei v das Volum bezeichnet, welches dem Grammenmoleculargewicht entspricht ($v = \frac{M}{a}$, wo a das Grammengewicht von 1 ccm des Gases oder der gelösten Substanz bezeichnet, die in 1 ccm der Lösung enthalten ist). Führt man die Zahlenwerthe ein, so ergibt sich die Gleichung

$$p \cdot 13,59 \times \frac{M}{a} = 84500 (273 + t),$$

mit den vier Variablen p , M , a und t , von denen die eine berechnet werden kann, wenn die 3 anderen gegeben sind. Das Moleculargewicht M ergibt sich demnach aus der Formel

$$M = \frac{a \cdot 84500 (273 + t)}{p \cdot 13,59} = \frac{a \cdot 6218 (273 + t)}{p}.$$

b) Aus der Erniedrigung des Dampfdrucks oder der Erhöhung des Siedepunkts.

In naher Beziehung zum osmotischen Druck steht die Erniedrigung des Dampfdruckes der Lösungen. Bekanntlich zeigen bei gleichen Temperaturen die Lösungen einen geringeren Dampfdruck (f') als das reine Lösungsmittel (f) und sieden daher auch bei einer höheren Temperatur als letzteres. Die Erniedrigung des Dampfdruckes ($f - f'$) ist proportional der Menge der gelösten Substanz (Wüllner) gemäss der Gleichung

$$\frac{f - f'}{f} = k \cdot g$$

in welcher k die „relative Dampfdruckerniedrigung“ ($\frac{f - f'}{f}$)

für einprocentige Lösungen und g den Procentgehalt bedeutet.

Bezieht man die Erniedrigung nicht auf gleiche Gewichte, sondern auf moleculare Mengen der gelösten Substanzen, so findet man, dass aequimoleculare Lösungen (welche in gleichen Mengen desselben Lösungsmittels moleculare Mengen der verschiedenen Substanzen enthalten) eine gleich grosse Erniedrigung zeigen, — die moleculare Dampfdruckerniedrigung ist constant:

$$M \cdot \frac{f - f'}{f} = C.$$

Vergleicht man ferner die relativen Dampfdruckerniedrigungen in verschiedenen Lösungsmitteln, so ergibt sich wiederum, dass sie gleich sind, wenn gleiche Mengen der Substanz in molecularen Mengen der Lösungsmittel gelöst sind. In der allgemeinsten Fassung lautet das Gesetz: „Die Dampfdruckerniedrigung verhält sich zum Dampfdruck des Lösungsmittels (f) wie die Anzahl der Molecüle des gelösten Körpers (n) zur Gesamtanzahl der Molecüle ($n + N$):

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{n}{n + N}$$

Ersetzt man n und N durch die Quotienten $\frac{g}{m}$ und $\frac{G}{M}$, in welchen g u. G die Gewichtsmengen der Substanz und des Lösungsmittels, und m

und M ihre resp. Moleculargewichte bezeichnen, so lassen sich aus der Dampfdruckerniedrigung leicht die Moleculargewichte berechnen.

Diese Sätze sind empirisch von F. M. Raoult 1887 aufgefunden worden und bald darauf theoretisch von van t'Hoff (S. 16) aus dem osmotischen Druck abgeleitet worden (Z. phys. Ch. 3, 115). Dieselben gelten nur für nicht flüchtige oder (im Verhältniss zum Lösungsmittel) wenig flüchtige Substanzen und zeigen ganz dieselben Abweichungen, wie die osmotischen Drucke oder die Gefrierpunktserniedrigungen.

Die Methoden zur Bestimmung der Dampfdrucke sind noch zu wenig genau und einfach, um für praktische Moleculargewichtsbestimmungen Anwendung zu finden (B. 22, 1084; Z. phys. Ch. 4, 538). Weit einfacher und genauer ist die Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung entsprechenden Siedepunktserhöhung (Beckmann, Z. phys. Ch. 4, 539; 6, 437; 8, 223).

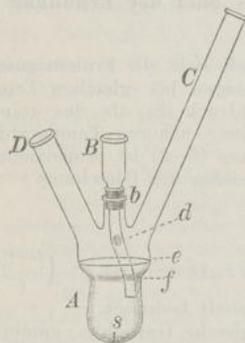


Fig. 3.

Das Siedefäß dient ein dreifach tubulirtes Kölbchen A (Fig. 3), in dessen Boden ein Platindraht s eingeschmolzen ist zur Siedeerleichterung. Man füllt das Kölbchen bis zur halben Höhe f mit Granaten oder Glasperlen. Durch den weiteren seitlichen Tubus D führt ein genaues Thermometer (nach Walferdin), das bis an die Füllung reicht, und dessen Quecksilbergefäß später ganz in das Lösungsmittel eintauchen soll. Durch den mittleren Tubus b geht das Kühlrohr B in der Weise, dass das Dampfloch d als der Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt und das untere Ende des Rohres noch etwa 1 cm von den Granaten oder Glasperlen absteht, damit nicht später durch das Aufsteigen von Dampfblasen das Ausfließen von Flüssigkeit behindert wird. Der mit Korken oder mittelst Glasschlüssen verschlossene Apparat wird bis aufs Centigramm genau tarirt und mit so viel Lösungsmittel beschickt, dass der Flüssigkeitsspiegel bei e steht. Eine zweite Wägung ergibt die Menge des Lösungsmittels. Das beschickte Siedefäß umgibt man mit einem Asbestmantel, welcher oben mit Watte ausgestopft wird und den Boden freilässt. Das Rückflussrohr B wird mit einem Soxhlet'schen Kugelhühler oder, wenn das Metall angegriffen wird, mit einem Liebig'schen Glaskühler verbunden. Man beobachtet den Siedepunkt des Lösungsmittels, dann, nachdem die Substanz durch den Tubus C eingeführt ist, aufs Neue den Siedepunkt. Hierdurch lernt man die Siedetemperaturerhöhung kennen. Das Einführen abgewogener Substanzmengen wird mehrmals wiederholt und stets die Siedetemperaturerhöhung bestimmt. Für hochsiedende Lösungsmittel hat Beckmann einen in geeigneter Weise abgeänderten Apparat angegeben (Z. phys. Ch. 8, 223).

„S. Arrhenius zeigte, dass für die moleculare Siedepunktserhöhung eine Formel gültig ist, welche der von J. H. van t'Hoff für die moleculare Gefrierpunktserniedrigung abgeleiteten (S. 19) durchaus analog ist. Die moleculare Siedepunktserhöhung d ist nämlich:

worin T
Lösungs
d. h. we
in 100 g
von p g

Darin be
p d
n
d d
d₁ d
D
Chlorofo
U
stillation
Wasser

A
wichte
ihrer I
krystall
zol, Eis
gefunde
stanz.
sonders
Mengen
sungsm
(Geset
gung, v
mittels
 $\frac{t}{p}$ die K
p
sung a
dem M
1
sungen
in 100 c

$$d = 0,02 \cdot \frac{T^2}{w},$$

worin T die absolute Siedetemperatur und w die Verdampfungswärme des Lösungsmittels bedeutet. Durch Auflösen von 1 Gramm-Molecul Stoff, d. h. wenn das Moleculargewicht des Stoffes gleich m ist, von m g Stoff in 100 g Lösungsmittel, wird der Siedepunkt um d^0 erhöht, durch Auflösen von p g Stoff in 100 g Lösungsmittel um $d_1 = d \cdot \frac{p}{m}$; daraus ergibt sich

$$m = p \cdot \frac{d}{d_1}.$$

Darin bedeutet:

p das Gewicht (in Grammen) des Stoffes, welcher in 100 gr Lösungsmittel gelöst wurde,

d die moleculare Siedepunktserhöhung ($= 0,02 \cdot \frac{T^2}{w}$),

d_1 die beobachtete Siedepunktserhöhung.⁴

Die moleculare Siedepunktserhöhung von Aether beträgt $21,1^0$, von Chloroform $36,6^0$, von Essigsäure $25,3^0$.

Ueber eine Methode zur Moleculargewichtsbestimmung durch Destillation von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten durch eingeleiteten Wasserdampf s. A. Naumann, B. 11, 429.

c) Aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes.

Am leichtesten und genauesten lassen sich die Moleculargewichte gelöster Substanzen aus der Erniedrigung der Gefrierpunkte ihrer Lösungen ableiten. Die Erniedrigung der Gefrierpunkte krystallisirbarer Lösungsmittel oder Substanzen (wie Wasser, Benzol, Eisessig) ist, wie schon Blagden (1788) und Rüdorff (1861) gefunden haben, proportional der Menge der in ihnen gelösten Substanz. Durch weitere Untersuchungen von Coppet (1871) und besonders von Raoult (seit 1882) ist es festgestellt, dass moleculare Mengen der verschiedenen Substanzen in derselben Menge des Lösungsmittels gelöst die gleiche Gefrierpunktserniedrigung zeigen (Gesetz von Raoult). Bezeichnet t die Gefrierpunktserniedrigung, welche von p Grammen der Substanz in 100 g des Lösungsmittels hervorgebracht wird, so zeigt der sog. Depressionscoefficient $\frac{t}{p}$ die Erniedrigung für 1 g der Substanz in 100 Grammen der Lösung an¹). Durch Multipliciren des Depressionscoefficienten mit dem Moleculargewicht der gelösten Substanzen erhält man die

¹) Nach Arrhenius (Z. phys. Ch. 2, 493) wird der Gehalt der Lösungen durch das Grammgewicht der Substanzen ausgedrückt, welche in 100 ccm der Lösung enthalten sind.

Moleculardepression, welche bei allen Substanzen für ein und dasselbe Lösungsmittel einen constanten Werth zeigt:

$$M \cdot \frac{t}{P} = C;$$

derselbe beträgt nach den experimentellen Bestimmungen von Raoult im Durchschnitt für Benzol 49, für Eisessig 39, für Wasser 19. Ist die Constante gegeben, so lässt sich das unbekannte Moleculargewicht der gelösten Substanz leicht berechnen:

$$M = C \frac{P}{t}.$$

Vergleicht man ferner die für verschiedene Lösungsmittel gefundenen Constanten, so findet man, dass sie in demselben Verhältniss stehen, wie die Moleculargewichte, dass mithin der Quotient aus den Moleculardepressionen und den Moleculargewichten eine constante Grösse ist (gegen 0,62). Es bedeutet dies, dass das Molecül irgend einer Substanz in 100 Moleculen einer Flüssigkeit gelöst den Erstarrungspunkt um nahe 0,62 erniedrigt.

Diese von Coppet und Raoult empirisch aufgefundenen Gesetze sind theoretisch von Guldberg (1870) und van t'Hoff (1886) aus der Dampfdruckverminderung und dem osmotischen Druck abgeleitet worden. Die Constante C für die verschiedenen Lösungsmittel ergibt sich aus der Formel $0,02 \frac{T^2}{w}$, in welcher T die Erstarrungstemperatur des Lösungsmittels vom absoluten Nullpunkt an gerechnet, und w seine latente Schmelzwärme bezeichnet. Die so von van t'Hoff berechneten Constanten sind: 53 für Benzol, 38,8 für Essigsäure, 18,9 für Wasser (s. o.).

Die obigen Gesetze haben (ebenso wie die für die Dampfdruckerniedrigung und den osmotischen Druck) directe Geltung nur für indifferenten, wenig chemisch-active Substanzen, während die Salze und die starken Säuren und Basen (d. h. alle Electrolyte) Ausnahmen bilden. Letztere zeigen grössere Gefrierpunktserniedrigungen (ebenso grössere osmotische Drucke und grössere Dampfdruckverminderung) als die berechneten, was nach der electrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius (Z. phys. Ch. 1, 577, 631; 2, 491) durch die Spaltung der Electrolyte in ihre freien Ionen erklärt wird. Aber auch die indifferenten Substanzen zeigen vielfache, meist entgegengesetzte Abweichungen, die dadurch bedingt werden, dass die gelösten Substanzen noch nicht völlig in Einzelmolecüle zerfallen sind. Am genauesten ergeben sich die Resultate in sehr verdünnten Lösungen und bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel, der auf feste Körper am meisten dissociirend einwirkt.

Verschiedene geeignete Apparate und Arbeitsverfahren sind von Auwers (B. 21, 711), Holleman (B. 21, 860), Hentschel (Z. phys. Ch. 2, 307), Beckmann (Z. phys. Ch. 2, 638), Eykman (Z. phys. Ch. 2,

964), H
mann u

Ve
diges, 2-
Stützen (H
mittels (H
schickt u
chem ein
nebst ein
eingesetz
A ist mit
B befesti
gleichung
in ein Be
für Eisess
Wasser, f
bestimmt
sungsmitt
seinen Ge
des Rühr
blechschr
mometer
einige Ze
Gefrierpu
dann lässt
Stützen
hinzu, lä
cher Weis

Er
(Z. phys.
Mengen
wendung
zend), de
Benzols
zeigt den
tubulirtes
schlifene
aufgeschl
Au
geben, er
von Pat
sultate; f
Oxime (H
Au
t'Hoff
der Gefr

ein und 964), Klobukow (Z. phys. Ch. 4, 10) und Baumann und Fromm (B. 24, 1431) angegeben worden.

Verfahren von Beckmann. Ein starkwandiges, 2–3 cm weites Reagenzrohr (A) mit seitlichem Stutzen (E) (Fig. 4) wird mit 15–20 g des Lösungsmittels (bis auf Centigramme genau ausgewogen), beschickt und mittelst eines Korkes geschlossen, in welchem ein genaues Thermometer (nach Walferdin) nebst einem aus dickem Platindraht bestehenden Rührer eingesetzt ist. Der untere Theil des Reagenzrohres A ist mittelst Kork in einem etwas weiteren Glasrohr B befestigt, das als Luftmantel zur langsameren Ausgleichung der Temperaturen dient. Das Ganze wird in ein Becherglas mit einer Kühlflüssigkeit getaucht; für Eisessig (gegen 16° erstarrend) dient dazu kaltes Wasser, für Benzol (gegen 5°) genügt Eiswasser. Man bestimmt nun zunächst den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels, indem man dasselbe auf $1-2^{\circ}$ unter seinen Gefrierpunkt abkühlt und dann durch Bewegungen des Rührers (und durch zuvor hineingebrachte Platinblechschmitzel) die Krystallbildung einleitet. Das Thermometer steigt alsdann etwas und giebt in seinem, einige Zeit constant bleibenden höchsten Stande den Gefrierpunkt des angewandten Lösungsmittels an. Als dann lässt man die Masse aufthauen, fügt durch den Stutzen eine genau gewogene Menge der Substanz hinzu, lässt dieselbe sich lösen und bestimmt in gleicher Weise wie zuvor den Gefrierpunkt der Lösung.

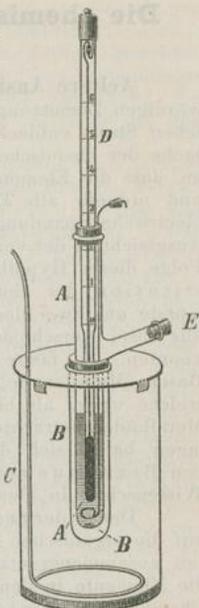


Fig. 4.

Ein sehr vereinfachtes **Verfahren von Eykmann** (Z. phys. Ch. 2, 964) gestattet die Bestimmung mit geringeren Mengen der Lösung (6 bis 8 g) und der Substanz durch Anwendung von Phenol als Lösungsmittel (gegen 38° schmelzend), dessen Moleculardepression noch grösser ist, als die des Benzols und theoretisch sich zu 76 berechnet (s. o.). Fig. 5 zeigt den von Eykmann verwendeten Apparat, ein zweifach tubulirtes Fläschchen, dessen einer Tubus durch ein eingeschliffenes Thermometer und dessen anderer Tubus durch ein aufgeschliffenes Glashütchen verschlossen ist.

Auch bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel ergeben, entgegen früheren Versuchen, nach den Untersuchungen von Paternó, die Kohlenstoffverbindungen meist normale Resultate; ausgenommen sind die Alkohole, Phenole, Säuren u. Oxime (B. 22, 1430; Z. phys. Ch. 5, 94).

Auch Naphtalin, dessen Depressionsconstante nach van t'Hoff gegen 70 beträgt, eignet sich zu Bestimmungen nach der Gefrierpunktmethode (B. 22, 2501; 23, R. 1; 24, 1431).

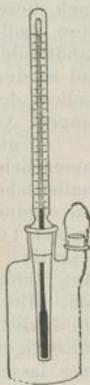


Fig. 5.

ein und
gen von
r Wasser
nte Mole-

l gefunde-
ss stehen,
Molecular-
ist (gegen
100 Mole-
erniedrigt.
en Gesetze
3) aus der
et worden.
h aus der

Lösungs-
latente
a Constan-
s. o.).

pfdrucks-
g nur für
die Salze
Ausnah-
rignungen
druckver-
nen Disso-
4; 2, 491)
lärt wird.
meist er-
den, dass
eile zer-
sehr ver-
Lösungs-
irkt.

sind von
l (Z. phys.
phys. Ch. 2,

Die chemische Constitution der Kohlenstoffverbindungen.

Aeltere Ansichten. Als im Anfange dieses Jahrhunderts die merkwürdigen Zersetzungen der chemischen Verbindungen durch den electrischen Strom entdeckt wurden, drängte sich die Ansicht auf, dass die Ursache der chemischen Affinität in electrischen Kräften bestehe. Man nahm an, dass die Elementaratome verschiedene electrische Polaritäten besäßen und ordnete alle Elemente ihrem electrischen Verhalten nach in eine electrische Spannungsreihe ein. Die chemische Vereinigung sollte auf der Ausgleichung der verschiedenen Electricitäten beruhen. Eine nothwendige Folge dieser Hypothese war die dualistische Auffassung der Constitution der chemischen Verbindungen. Jede chemische Verbindung musste aus zwei electrisch verschiedenen Gruppen bestehen, welche weiter aus zwei verschiedenen Gruppen oder Elementen zusammengesetzt sein konnten. So fasste man die Salze als Verbindungen der electropositiven Basen (Metalloxyde) mit electronegativen Säuren (Säureanhydriden) auf, welche weiter als binäre Verbindungen von Sauerstoff mit Metallen, resp. Metalloiden betrachtet wurden (Anorg. Ch. 7. Aufl. 299). Auf diesen Grundlagen baute sich die electrochemische, dualistische Theorie von Berzelius auf, welche bis Anfang der 60er Jahre die chemische Wissenschaft in Deutschland fast ausschliesslich beherrschte.

Die in der anorganischen Chemie geltenden Grundsätze wurden auch auf die organischen Substanzen angewandt. Man nahm an, dass in letzteren zusammengesetzte Gruppen, Radicale, dieselbe Rolle spielen, wie die Elemente in den Mineralverbindungen. Man definirte die organische Chemie als Chemie der zusammengesetzten Radicale (Liebig 1832) und baute die chemische Radicaltheorie auf, welche in Deutschland zugleich mit der electrochemischen Theorie in Geltung blieb. Nach dieser Theorie bestand die Aufgabe der organischen Chemie darin, diese Radicale im Sinne der dualistischen Anschauung als nähere Bestandtheile der organischen Verbindungen zu ermitteln und abzuscheiden, und so deren Constitution aufzuklären (Liebig und Wöhler: Ueber das Radical der Benzoësäure, A. 3, 249; Bunsen: Ueber die Kakodylverbindungen, A. 31, 175; 37, 1; 42, 14; 46, 1).

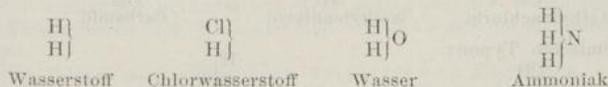
Unterdessen waren in Frankreich Thatsachen entdeckt worden, namentlich seit Anfang der 30er Jahre, mit welchen die electrochemische, dualistische Theorie nicht vereinbar war. Man hatte gefunden, dass in den organischen Verbindungen Wasserstoff durch Chlor und Brom ersetzt (substituirt) werden kann, ohne dass der Charakter der Verbindungen wesentlich verändert erschien. Den electronegativen Halogenen kam eine ganz ähnliche chemische Function zu, wie dem electropositiven Wasserstoff. Hiermit war die electrochemische Hypothese als irrtümlich erwiesen. Die dualistische Anschauung wurde durch eine unitäre ersetzt. Alle zu frühzeitigen Speculationen über die Natur der chemischen Affinität bei Seite lassend, betrachtete man die chemischen Verbindungen als nach gewissen Grundformen — Typen — zusammengesetzt, in welchen einzelne Elemente durch andere ersetzt werden können: ältere Typentheorie von Dumas, Kerntheorie von Laurent. Dabei unterschied Dumas chemische Typen und mechanische Typen. Zu demselben chemischen Typus, in die nämliche *Gattung* rechnete er die Substanzen,

die wi
schaften
mechan
Dumas
von ve
gleich v
listische
I
hatte z
valent
durch v
Nachde
wieder
tution d
der Rea
gruppen
können
basen o
(1849),
(1850) u
die Ent
einer
bezog d
brachte
Ammon
schaunn
als eine
Dumas
Liebig
cills un
Begriff
darunte
sondern
actionen
I
bindung
formen
W
von we
gesetzte
Wasser
man als
trachten
C₂
Aethylw
Zum T
durch F

die wie Essigsäure und Chloressigsäure mit denselben Grundeigenschaften begabt sind, denselben chemischen Charakter besitzen. Demselben mechanischen Typus, einer *natürlichen Familie* angehörig betrachtete Dumas mit Regnault die im Bau miteinander verwandten Verbindungen von verschiedenem chemischem Charakter: Alkohol, Essigsäure. Zugleich verneinte man die Praeexistenz von Radicalen im Sinne der dualistischen Anschauung.

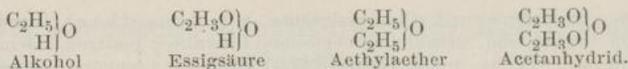
Die typisch-unityäre Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen hatte zur wichtigen Folge die richtige Feststellung der Begriffe Aequivalent, Atom und Molecül (Laurent und Gerhardt). Erst hierdurch war die sichere Grundlage zur weiteren Entwicklung gelegt. Nachdem das Molecül als chemische Einheit festgestellt war, konnte man sich wieder der Betrachtung der Gruppierung der Atome im Molecül, der Constitution der näheren Bestandtheile des Molecüls zuwenden. Die Erforschung der Reactionen der doppelten chemischen Umsetzung, wobei einzelne Atomgruppen (Radiale oder Reste) erhalten bleiben und ungetauscht werden können (Gerhardt), besonders die wichtigen Entdeckungen der Aminbasen oder substituirten Ammoniake durch Würtz (1849) und Hofmann (1849), ferner die bahnbrechenden Untersuchungen von Williamson (1850) und Chancel (1850) über die Zusammensetzung der Aether und die Entdeckung der Säureanhydride durch Gerhardt (1851) führten zu einer „typischen“ Auffassung einzelner Körpergruppen. Williamson bezog die Alkohole und Aether auf den Typus Wasser. A. W. Hofmann brachte die substituirten Ammoniake in eine ähnliche Beziehung zum Ammoniak. Eine ausgedehnte Anwendung erfuhr diese typische Anschauungsweise in der Typentheorie von Gerhardt (1853), welche als eine Verschmelzung der älteren Typen- und Substitutionstheorie von Dumas und Laurent mit der Radicaltheorie von Berzelius und Liebig betrachtet werden kann. Sie beruht auf dem Begriff des Molecüls und nimmt eine weitere Gruppierung der Atome im Molecül an. Der Begriff der Radiale war aber ein anderer geworden; man verstand darunter nicht mehr den Elementen vergleichbare, isolirbare Atomgruppen, sondern weiter nichts als Reste der Molecüle, welche bei gewissen Reactionen unverändert bleiben.

Die Kohlenstoffverbindungen den einfachsten anorganischen Verbindungen vergleichend, bezog Gerhardt dieselben auf folgende Grundformen oder Typen:



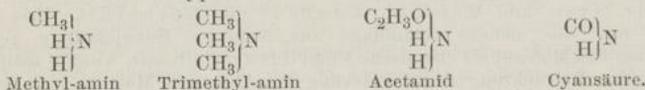
von welchen sie durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch zusammengesetzte Gruppen oder Radiale abgeleitet werden können. Auf den Typus Wasserstoff und Chlorwasserstoff bezog man alle Verbindungen, welche man als aus zwei, direct miteinander verbundenen Gruppen bestehend betrachten konnte, so z. B.:



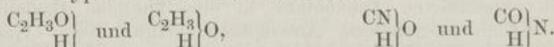


Den Haupttypen stellten sich Nebentypen zur Seite. An den Haupttypus $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ reihten sich die Nebentypen $\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{J} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, an den Haupttypus $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ O der Nebentypus $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ S u. s. w.

Zum Ammoniaktypus rechnete man alle Derivate des Ammoniaks:

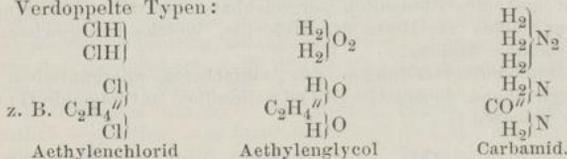


Gerhardt's Typen waren chemische Typen, er selbst drückte das so aus: „mes types sont des types de double décomposition“. Von diesem Gesichtspunkt aus wird es verständlich, dass er den Typus $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ neben den Typus $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ stellte. Diese Typen hatten aber nicht mehr die eng eingeschränkte Bedeutung wie früher. Man bezog zuweilen ein und denselben Körper auf verschiedene Typen, je nach den Umsetzungen, welche man durch die Formel ausdrücken wollte. So bezog man den Aldehyd auf den Typus Wasserstoff oder Wasser; die Cyansäure auf den Typus Wasser oder Ammoniak:

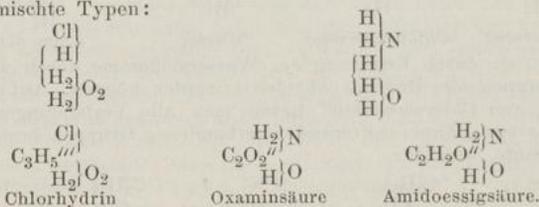


Die Entwicklung des Begriffes der mehrwerthigen (mehratomigen) Radicale, die Erkenntniss, dass in den Kohlenstoffradicalen Wasserstoff durch die Gruppen OH und NH₂ ersetzt werden kann etc., führte zur weiteren Aufstellung der multiplen und gemischten Typen (Williamson, Odling, Kekulé):

Verdoppelte Typen:



Gemischte Typen:



In diesen multiplen und gemischten Typen wurde die Vorstellung zum Ausdruck gebracht, dass durch die mehrwerthigen Radicale zwei oder mehrere *Typenmolecile*, wenn man so sagen darf, zu einem

Ganze
schen r
sieht m
unitären
der At
I

Typen u

Ueber
Radical
besonde
(Valen
Typen
zurück

für ihn

sah. 1

der Erl

zugehe

setzen.

Zeit. A

Radical

Typen

Muster

auf die

Elemen

wohl di

(A. 106

und ihn

stenz u

kulé l

mithin

sonderr

und Ve

oder V

dungen

die ato

niger

setzu

Grad v

schaft

Atome

stoffver

Meye

in die

Der jet

(Stru

Ganzen — einem Molecül — vereinigt werden. Vergleicht man diese typischen Formeln mit den gegenwärtig gebräuchlichen Structurformeln, so sieht man, dass erstere den Uebergang darstellen von den empirischen, unitären Formeln zu den jetzigen Formeln, welche die *Art der Bindung* der Atome im Molecül ausdrücken.

Der nächste Schritt war die Vermehrung der Gerhardt'schen Typen um den Typus Grubengas $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \text{C}$ durch Kekulé 1856 (A. 101, 204).

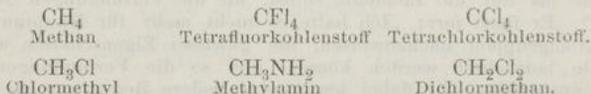
Neuere Ansichten. 1857 deutete Kekulé in seiner Abhandlung: Ueber die sog. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale (A. 104, 129) die Idee der Typen durch die Annahme einer besonderen Function der Atome — ihre Atomigkeit oder Basicität (Valenz, Werthigkeit) —, in der er die Ursache der Gerhardt'schen Typen fand. Kekulé griff dabei mehr auf Dumas' mechanische Typen zurück als auf Gerhardt's Doppelersetzungstypen. Es verschwand damit für ihn der Unterschied, den Gerhardt zwischen dem Typus $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \text{C}$ und $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{H} \end{array} \text{C}$ sah. 1858 sprach Kekulé die Forderung aus, „dass es nöthig sei, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen.“ Er fährt fort: „Ich halte es nicht mehr für Hauptaufgabe der Zeit, Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radicale betrachtet werden können und so die Verbindungen einigen Typen zuzuzählen, die dabei kaum eine andere Bedeutung als die einer Musterformel haben. Ich glaube vielmehr, dass man die Betrachtung auch auf die Constitution der Radicale selbst ausdehnen, die Beziehungen der Elemente untereinander ermitteln und aus der Natur der Elemente ebenso wohl die Natur der Radicale, wie die ihrer Verbindungen herleiten soll.“ (A. 106, 136.) Die Erkenntniss der Vierwerthigkeit der Kohlenstoffatome und ihrer Eigenschaft, sich untereinander zu verbinden, erklärte die Existenz und den Bindungswerth der Radicale sowie ihre Constitution (Kekulé l. c. und Couper, A. ch. phys. [3] 53, 469). Die Typentheorie ist mithin nicht, wie es zuweilen heisst, als irrhümlich widerlegt worden, sondern sie hat nur in einem weiteren Princip eine Verallgemeinerung und Verdeutlichung gefunden: in der Ausdehnung der Werthigkeitstheorie oder Valenztheorie von Kekulé und Couper auf die Kohlenstoffverbindungen.

Während man früher neben empirischen Formeln, welche nur die atomistische Zusammensetzung des Molecüls angaben, mehr oder weniger einseitige rationale Formeln (Berzelius), die nur Umsetzungsformeln waren, anwendete, um sich bis zu einem gewissen Grad von dem chemischen Verhalten einer Kohlenstoffverbindung Rechenschaft zu geben, sprach Kekulé jetzt von der *Art der Bindung der Atome im Molecül*, durch deren Erkenntniss die Constitution der Kohlenstoffverbindung festgestellt wird (Constitutionsformeln). Lothar Meyer führte dann den Ausdruck: *Verkettung der Kohlenstoffatome* in die Wissenschaft ein (Gesetz der Verkettung der Kohlenstoffatome). Der jetzt für diese Anschauung am meisten gebrauchte Ausdruck *Structur* (Structurformeln) rührt von Butlerow her.

Eine ausserordentlich fruchtbare Anwendung der Valenztheorie ist die Benzoltheorie Kekulé's, nach welcher zum ersten Male in einer Kohlenstoffverbindung eine geschlossene Kohlenstoffkette, ein aus sechs Kohlenstoffatomen bestehender Ring, angenommen wurde. Auf das Vorhandensein des „Benzolrings“ ist die auffallende Beständigkeit der aromatischen Verbindungen zurückzuführen. Eine Ausdehnung dieser Betrachtung auf die Pyridingruppe führte Körner zur Annahme des Pyridinrings. In immer rascherer Aufeinanderfolge sind diesen Ringsystemen zahlreiche andere in der neueren Zeit an die Seite getreten.

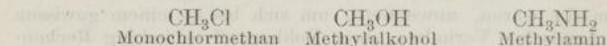
Grundsätze der Lehre oder Theorie der chemischen Structur der Kohlenstoffverbindungen, Atomverkettungstheorie oder Structurtheorie. Die Constitutions- oder Structurformeln beruhen auf folgenden aus der Erfahrung abgeleiteten und durch neue Erfahrung bestätigten Grundsätzen.

1. *Das Kohlenstoffatom ist vierwerthig*, wie das auch in der Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System zum Ausdruck kommt. Ein Atom Kohlenstoff vermag im Maximum vier gleichartige oder verschiedene einwerthige Atome oder Atomgruppen zu binden:



In wenigen Verbindungen, wie in Kohlenoxyd CO und den Isonitrilen oder Carbylaminen $\text{R}'-\text{N}=\text{C}$ (A. 270, 267) spielt das Kohlenstoffatom die Rolle eines zweiwerthigen Elementes.

2. *Die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms sind gleichwerthig*, d. h. es lassen sich keine Verschiedenheiten derselben bei der Bildung von Verbindungen nachweisen. Ersetzt man in der einfachsten Kohlenstoffverbindung dem Methan CH_4 eines der vier Wasserstoffatome durch dasselbe einwerthige Atom oder dieselbe einwerthige Atomgruppe, so entsteht jedes Monosubstitutionsproduct nur in einer Modification. Bei der Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten sind die vier Wasserstoffatome des Methans völlig gleichartig gebunden, folglich ist es einerlei, welches substituirt wird. Von



ist nur eine Modification bekannt.

3. *Die Kohlenstoffatome haben die Fähigkeit sich miteinander zu verbinden.* Bei zwei Kohlenstoffatomen kann dies in dreifacher Weise geschehen:

a. Zwei Kohlenstoffatome binden sich mit je einer Valenzein-

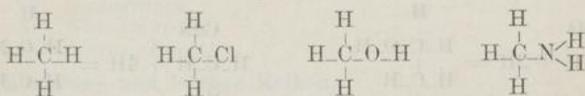
heit, dann hat die Atomgruppe $\equiv C \cdot C \equiv$ noch sechs freie Verwandtschaften zur Verfügung.

- b. Zwei Kohlenstoffatome binden sich mit je zwei Valenzeinheiten, dann hat die Atomgruppe $=C=C=$ noch vier freie Verwandtschaftseinheiten zur Verfügung.
- c. Zwei Kohlenstoffatome binden sich mit je drei Valenzeinheiten, dann hat die Atomgruppe $_C \equiv C _$ nur noch zwei freie Verwandtschaftseinheiten zur Verfügung.

Im ersten Fall befinden sich die beiden Kohlenstoffatome in einfacher, im zweiten Fall in doppelter, im dritten Fall in dreifacher Bindung und man spricht von einem einfach, doppelt oder dreifach gebundenen Kohlenstoffatompaar.

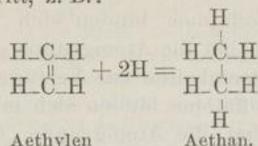
Die Kohlenstoffatome haben die Fähigkeit, sich miteinander zu verbinden, in höherem Maasse als die Atome irgend eines anderen Elementes. Es entstehen dann Kohlenstoffkerne, Kohlenstoffskelette, die entweder offene Kohlenstoffketten oder geschlossene Kohlenstoffketten, sog. Kohlenstoffringe bilden. Die Kohlenstoffkerne vermögen mit den übrig bleibenden nicht zur Kernbildung verwendeten Verwandtschaftseinheiten die Atome anderer Elemente und Atomgruppen der verschiedensten Art zu binden; auf diese Weise entstehen die zahllosen Kohlenstoffverbindungen.

Die wechselseitige Bindung der Atome versinnlicht man in den Formeln nach Couper's Vorgang häufig durch Bindestriche und nennt gerade diese Formeln, die besonders anschaulich den Bau der Kohlenstoffverbindung wiedergeben, Strukturformeln.

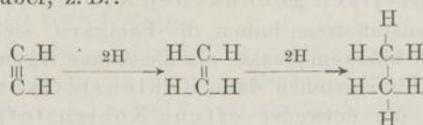


Gesättigte und ungesättigte Kohlenstoffverbindungen. Man nennt diejenigen Verbindungen, in denen nur einfach gebundene Kohlenstoffatome vorkommen „gesättigte Kohlenstoffverbindungen“ oder „Grenzverbindungen“, weil ohne Zerfall der Kohlenstoffkette weitere Valenzen nicht mehr gebunden werden können. Diejenigen Verbindungen dagegen, welche doppelt oder dreifach miteinander gebundene Kohlenstoffatompaaire enthalten, nennt man ungesättigte Verbindungen. Da zur Zusammenkettung der Kohlenstoffatome die einfache Bindung genügt, so vermag ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar noch zwei Valenzeinheiten zu binden unter Lösung der doppelten Bindung

und Uebergang derselben in eine einfache Bindung, ohne dass Zerfall der Kette eintritt, z. B.:

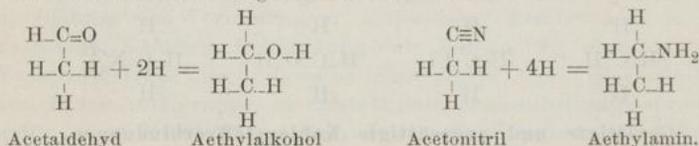


Ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar vermag vier Valenzeinheiten zu binden. Die Lösung der dreifachen Bindung kann schrittweise erfolgen, alsdann geht das dreifach gebundene Kohlenstoffatompaar zunächst in ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar über, z. B.:



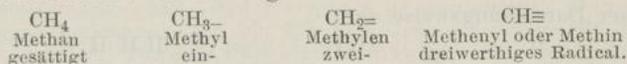
Die ungesättigten Verbindungen besitzen die Fähigkeit unter Lösung der doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung durch Addition von zwei beziehungsweise vier einwerthigen Atomen in gesättigte Verbindungen überzugehen.

Ebenso verhalten sich viele Verbindungen, die doppelt gebundenen Kohlenstoff-Sauerstoff $=\text{C}=\text{O}$ (Aldehyde und Ketone, siehe diese) oder dreifach gebundenen Kohlenstoff-Stickstoff $\text{C}\equiv\text{N}$ enthalten (Säurenitrile, s. diese). Sie sind in demselben Sinne ungesättigt und vermögen unter Lösung der doppelten, beziehungsweise dreifachen Bindung in gesättigte Verbindungen überzugehen, in denen die polyvalenten Atome nur einfach miteinander gebunden sind:

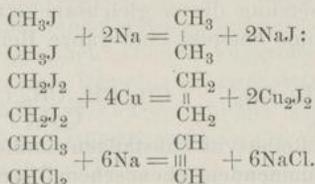


Radicale, Reste, Gruppen. Die Annahme von Radicalen, die für sich bestehen können und in den Moleculen eine Art Sonderexistenz führen, einen Staat im Staate bilden, ist längst verlassen. Die Structurformeln sind unitäre Formeln, sie räumen keinem Atom gegenüber einem anderen Atom in demselben Molecul eine bevorzugte Stellung ein. Wir nennen Radicale Atomgruppen, besonders Kohlenstoff-haltige, die bei vielen Reactionen nicht verändert werden, sich von einer Verbindung in eine andere übertragen lassen; aber auch die ein-, zwei-, drei-, und mehrwerthigen Atomcomplexe, die übrig bleiben, wenn man sich aus einem gesättigten Körper

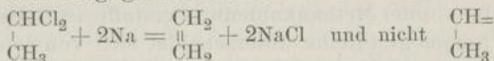
Atome oder Atomgruppen beseitigt denkt. Es führt uns das Methan durch schrittweise Wegnahme von Wasserstoff zu folgenden Radicalen von verschiedener Werthigkeit:



Scheidet man derartige Radicale aus geeigneten Verbindungen z. B. aus Halogenverbindungen ab, so vereinigen sich je zwei Radicale zu einem Molecül:



Oder es findet eine Atomverschiebung statt und es entsteht ein Molecül mit derselben Kohlenstoffatomzahl, in dem die Verwandtschaftseinheiten ausgeglichen sind:



Als gleichwerthig mit dem Ausdruck „Radical“ gebrauchen wir die Ausdrücke „Rest“, „Gruppe“ besonders bei unorganischen Radicalen z. B.:

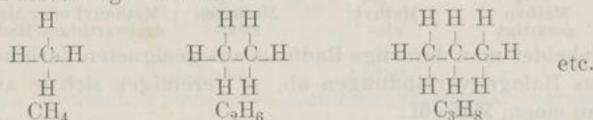
- OH Wasserrest oder Hydroxylgruppe,
- SH Schwefelwasserstoffrest oder Sulfhydrylgruppe,
- NH₂ Ammoniakrest oder Amidogruppe,
- =NH Imidogruppe,
- NO₂ Nitrogruppe,
- NO Nitrosogruppe.

Homologe und isologe Reihen.

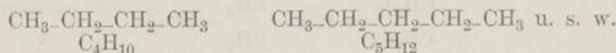
Auf die Erscheinung der Homologie lenkte 1842 Schiel (A. 43, 107; 110, 141) die Aufmerksamkeit unter Hinweis auf die Alkoholradicale, bald darauf Dumas bei den fetten Säuren. Gerhardt führte die Ausdrücke homologe und isologe Reihen ein und zeigte, welche Rolle diese Reihen bei der Classification der Kohlenstoffverbindungen spielen. Erst die Atomverkettungstheorie machte uns mit der Ursache der Homologie bekannt.

Die verschiedene Art der Verkettung der Kohlenstoffatome äussert sich am deutlichsten in den Kohlenwasserstoffen. Entzieht man dem einfachsten Kohlenwasserstoff, dem Methan CH₄, ein Atom Wasserstoff, so vermag die übrig bleibende einwerthige Gruppe CH₃ sich mit einer andern zu vereinigen zu dem Körper CH₃-CH₃ oder C₂H₆, dem Aethan oder Dimethyl. In diesem Körper kann

wieder ein Wasserstoffatom durch die Gruppe CH_3 vertreten werden, wodurch der Körper $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ das Propan entsteht. Deutlicher stellt sich die Structur dieser Körper in folgender graphischer Darstellungsweise dar:



Durch Fortsetzung dieser gleichsam kettenartigen Verbindung der Kohlenstoffatome entsteht eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen:

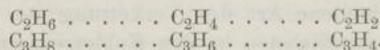


Eine solche Reihe von Substanzen ähnlicher chemischer Structur und übereinstimmendem chemischem Charakter nennt man eine *homologe Reihe*. Die Zusammensetzung einer homologen Reihe kann durch eine allgemeine empirische oder rationelle Reihenformel ausgedrückt werden. Die Reihenformel für die homologen Sumpfgas- oder Methankohlenwasserstoffe ist $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Jedes Glied einer homologen Reihe unterscheidet sich von dem nächst vorhergehenden und dem nächst folgenden um die Zusammensetzungs-differenz von CH_2 . Die Erscheinung der Homologie beruht also auf der Verkettungsfähigkeit der vierwerthigen Kohlenstoffatome.

Ausser den homologen Reihen der gesättigten oder Sumpfgaskohlenwasserstoffe gibt es noch zahlreiche andere homologe Reihen, einige der einfachsten sind die homologen Reihen der einwerthigen Alkohole, der Aldehyde und Monocarbonsäuren:

$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$
CH_4O Methylalkohol	CH_2O Formaldehyd	CH_2O_2 Ameisensäure
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ Aethylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ Acetaldehyd	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ Essigsäure
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ Propylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ Propylaldehyd	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ Propionsäure
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ Butylalkohol	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ Butylaldehyd	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ Buttersäure
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

Chemisch ähnliche Kohlenstoffverbindungen, die sich durch eine andere Zusammensetzungs-differenz als $n\text{CH}_2$ von einander unterscheiden, z. B. gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden sog. *isologe Reihen* nach Gerhardt:



Isomerie: Polymerie; Metamerie; Ketten- oder Kernisomerie; Stellungs- oder Ortsisomerie. Während man früher der Ansicht war, dass Körper mit verschiedenen Eigenschaften auch nothwendig verschiedene Zusammensetzung haben müssen, wurden im Anfang

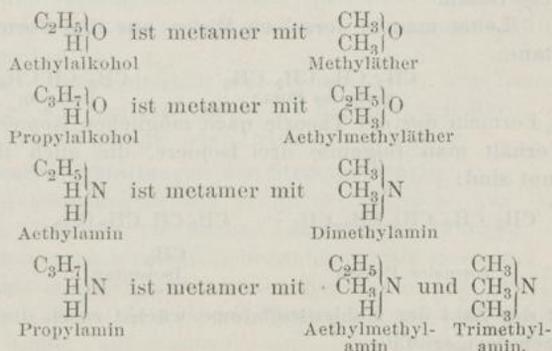
der zwanziger Jahre die ersten Kohlenstoffverbindungen aufgefunden, welche diese Ansicht als irrig erwiesen.

1823 zeigte Liebig, dass cyansaures und knallsaures Silber gleich zusammengesetzt sind. 1825 fand Faraday im comprimierten Oelgase einen flüssigen Kohlenwasserstoff von derselben Zusammensetzung wie das gasförmige Aethylen. Das Jahr 1828 brachte Wöhler's folgenreiche Entdeckung der Umwandlung von cyansaurem Ammonium in Harnstoff. 1830 stellte Berzelius fest, dass Weinsäure und Traubensäure gleich zusammengesetzt sind.

Berzelius schlug 1830 vor, Körper, die gleich zusammengesetzt sind, aber verschiedene Eigenschaften besitzen, als isomere Körper (*ισομεροίς*, aus gleichen Theilen zusammengesetzt) zu bezeichnen. 1831 unterschied Berzelius zwei Arten von Isomerie, nämlich Isomerie bei Körpern von verschieden grossem Moleculargewicht: „Polymerie“ und Isomerie bei Körpern von gleich grossem Moleculargewicht: „Metamerie“.

In rascher Aufeinanderfolge wurden zahlreiche isomere Kohlenstoffverbindungen entdeckt und damit gewann die Beantwortung der Frage nach der Ursache der Isomerieerscheinungen eine immer grössere Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie. Der allmählich erreichte tiefere Einblick in die Structur der Kohlenstoffverbindungen hatte eine weitergehende Eintheilung der Metamerieerscheinungen zur nothwendigen Folge.

Mit dem Ausdruck Metamerie bezeichnet man diejenige Art der Isomerie, die auf der Homologie der durch verschiedene polyvalente Atome zusammengehaltenen Radicale beruht. Werden homologe Radicale durch polyvalente Elemente verknüpft, so sind die Verbindungen miteinander metamer, bei denen die Summe der in den Radicalen enthaltenen Elemente gleich ist (dabei kann H als einfachstes Radical betrachtet werden), z. B.:

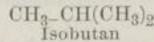
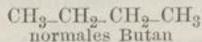


Bei dieser Ableitung blieb die Constitution der Radicale aus dem Spiel, die typischen Formeln waren ausreichend zum Verständniss. Als Ursache der Homologie haben wir die Verkettungsfähigkeit der vierwerthigen Kohlenstoffatome erkannt und auf dieselbe Ursache lassen sich andere Isomerieerscheinungen zurückführen, die nicht unter die eben als Metamerie bezeichneten Isomerieverhältnisse fallen.

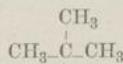
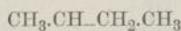
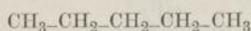
Bei der Ableitung der Formeln der fünf einfachsten Kohlenwasserstoffe der homologen Reihe C_nH_{2n+2} wurde aus der Methanformel CH_4 die Aethanformel CH_3CH_3 entwickelt und aus dieser die Propanformel $CH_3CH_2CH_3$. Bei dem Propan unterscheidet man das mittelständige Kohlenstoffatom von den endständigen Kohlenstoffatomen. Das erstere ist beiderseitig an zwei andere Kohlenstoffatome gebunden und besitzt daher noch zwei Valenzeinheiten, welche durch zwei Wasserstoffatome gesättigt sind. Die endständigen Kohlenstoffatome der Kette sind dagegen an drei Wasserstoffatome gebunden.

Anders liegt die Sache bei dem nächsten Glied der Reihe. Wir haben oben (S. 30) nur den einen Fall berücksichtigt, dass ein Wasserstoffatom einer endständigen Methylgruppe des Propan durch die CH_3 -Gruppe substituirt wurde. Das führte zu der Formel $CH_3CH_2CH_2CH_3$. Allein die CH_3 -Gruppe hätte auch ein Wasserstoffatom der mittelständigen CH_2 -Gruppe vertreten können, was zu der Formel $\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$ geführt haben würde. Dieser Kohlenwasserstoff hat eine verzweigte Kohlenstoffkette. Wir nennen das Butan, welches eine gerade fortlaufende Kette enthält, das normale Butan, das mit ihm isomere: Isobutan, zusammengezogen aus isomeres Butan.

Leitet man in derselben Weise aus den Formeln der beiden Butane:



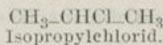
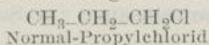
die Formeln der der Theorie nach möglichen isomeren Pentane ab, so erhält man folgende drei Isomere, die auch thatsächlich bekannt sind:



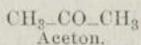
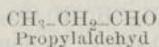
Mit der Zahl der Kohlenstoffatome wächst rasch die Zahl der möglichen Isomeriefälle.

Als Ursache der Isomerie erscheint bei den homologen Grenzkohlenwasserstoffen, wie in zahlreichen anderen Fällen, die verschiedene Constitution der Kohlenstoffkette. Die durch die verschiedene Bindungsweise, durch die verschiedene Structur des Kohlenstoffkerns oder der Kohlenstoffkette verursachte Isomerie nennt man Kern- oder Kettenisomerie.

Wieder eine andere Art der Isomerie tritt uns entgegen bei der Untersuchung der Substitutionsproducte der Grenzkohlenwasserstoffe. Nach dem Satz der Gleichwerthigkeit der vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms (S. 26) ist sowohl vom Methan als vom Aethan nur ein Monochlorsubstitutionsproduct denkbar und bekannt. Dieselbe Betrachtung, die uns oben zu der Erkenntniss geführt hat, dass zwei CH_3 -substituirte Propane, also zwei isomere Butane der Theorie nach möglich sind, führt uns dazu, dass auch zwei Monochlorpropane der Theorie nach denkbar sind, je nachdem das Chloratom ein Wasserstoffatom an einem der endständigen Kohlenstoffatome oder am mittelständigen Kohlenstoffatom ersetzt hat:



Denkt man sich zwei Wasserstoffatome an einem Kohlenstoffatom des Propanes durch ein Sauerstoffatom ersetzt, so erhält man die Isomerie:



Bei den beiden bekannten Monochlorpropanen, sowie dem Propylaldehyd und Aceton ist die Ursache der Isomerie nicht in der Verschiedenheit der Constitution der Kohlenstoffkette zu suchen, sondern in der verschiedenen Stellung der Chloratome beziehungsweise Sauerstoffatome an derselben Kohlenstoffkette. Die Isomerie, welche durch die verschiedene Stellung substituierender Elemente an derselben Kohlenstoffkette verursacht wird, nennt man *Stellungs- oder Ortsisomerie*.

Die innige Verwandtschaft der beiden Arten von Isomerie geht zur Genüge aus der Ableitung der Begriffe von Kern- oder Kettenisomerie und Stellungs- oder Ortsisomerie hervor.

Neuere Gestaltungen der Structurtheorie.

Die Atomverketzungstheorie eröffnete uns nicht nur einen Einblick in die Ursachen zahlreicher Isomerieerscheinungen, sondern sie liess uns auch noch nicht bekannte voraussehen und begrenzte ihre Zahl in einer ganz bestimmten Weise. In der That wurden in vielen Fällen die von der Theorie angezeigten isomeren Modificationen später aufgefunden. Nur bei manchen anfangs

wenig zahlreichen Isomerien blieben die aus den synthetischen und analytischen Reactionen abgeleiteten Structurformeln ungenügend, insofern als verschiedene Verbindungen bekannt wurden, denen dieselbe Structurformel beizulegen war. Die grösste Aehnlichkeit in den für die Structur beweisenden Reactionen war verbunden mit völliger Verschiedenheit vor allem der physikalischen Eigenschaften der hierher gehörigen Kohlenstoffverbindungen. Man war zunächst geneigt, solche Verbindungen als physikalisch Isomere zu bezeichnen, indem man sie durch Annahme verschieden grosser Complexe chemisch gleichartiger Molecüle deutete. Einige besonders gut untersuchte Gruppen derartiger Isomerien sind die folgenden:

1. Die vier *symmetrischen Dioxycbernsteinsäuren*: $\text{HOHC.CO}_2\text{H}$
 $\text{HOHC.CO}_2\text{H}$

Die gewöhnliche oder Rechts-Weinsäure und die Traubensäure, deren Isomerie bereits 1830 Berzelius feststellte (S. 31), denen später durch Pasteur's klassische Untersuchungen die sog. Linksweinsäure und die inactive oder Mesoweinsäure zur Seite trat.

2. Die beiden *symmetrischen Aethylendicarbonsäuren*: $\text{CH.CO}_2\text{H}$
 $\text{CH.CO}_2\text{H}$

Die Fumarsäure und die Maleïnsäure.

3. Die drei *α -Oxypropionsäuren* $\text{CH}_3\text{CH(OH).CO}_2\text{H}$, die inactive Gährungsmilchsäure und die Fleischmilchsäure, zu denen neuerdings die Linksmilchsäure sich gesellte; u. a. m.

Unter diesen Verbindungen befinden sich Substanzen, welche verflüssigt, also geschmolzen oder in Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach links oder rechts abzulenken vermögen. Die Richtung der Ablenkung wird durch den Zusatz „Rechts“ oder „Links“ zu dem Namen der betreffenden Substanzen gekennzeichnet. Derartige Kohlenstoffverbindungen nennt man „optisch active“ Substanzen (S. 59) im Gegensatz zu zahllosen anderen Kohlenstoffverbindungen, welche verflüssigt auf die Ebene des polarisirten Lichtes ohne Einfluss sind, den „optisch inactiven“ oder „inactiven“ Kohlenstoffverbindungen.

Eine unmittelbare Synthese optisch activer Kohlenstoffverbindungen ist bis jetzt nicht gelungen, wohl aber hat man optisch inactive Kohlenstoffverbindungen synthetisch darstellen gelernt, die sich nach den von Pasteur ermittelten Methoden in ihre Componenten von gleich grossem aber entgegengesetztem Drehungsvermögen zerlegen lassen. Bei der Spaltung des traubensauren Natrium-Ammoniumsalzes in das entsprechende, verschieden lösliche rechts-

und links
 die Kry
 stand u
 Schicht
 Natrium
 gesetzte
 ablenke
 Ursach
 „Sind d
 Spirale
 regelm
 asymme
 zweifel
 thun, d
 weniger
 gegeng
 an den
 rungsm
 merkun
 merer M
 der Ato
 die räum
 verbind
 abhäng
 Wesent
 rung de
 Diese B
 Stereo
 D
 nächst
 optisch
 W
 die räum
 1)
 dritts org
 Vgl. Ost
 Asymmet
 Pasteur
 — J. H.
 K. Auw
 A. Han
 schoff:

und linksweinsaure Natrium-Ammoniumsals entdeckte Pasteur, dass die Krystallformen dieser Salze Hemiëdrie zeigen, sich wie Gegenstand und Spiegelbild zu einander verhalten, und dass gleich lange Schichten gleich starker Lösungen des rechts- und linksweinsauren Natrium-Ammoniums die Ebene des polarisirten Lichtes in entgegengesetzter Richtung bei gleich hoher Temperatur um gleich viel ablenken. 1860 äusserte sich Pasteur folgendermassen über die Ursache dieser Erscheinungen, über die Molecular-Asymmetrie: „Sind die Atome der Rechtssäure in der Form einer rechtsgedrehten Spirale gruppirt, oder stehen sie an den Ecken eines unregelmässigen Tetraëders, oder sind sie nach einer anderen asymmetrischen Anordnung vertheilt? Wir wissen es nicht. Aber zweifellos haben wir es mit einer asymmetrischen Anordnung zu thun, deren Bilder sich gegenseitig nicht decken können. Nicht weniger sicher ist es, dass sich die Atome der Linkssäure in entgegengesetzter Anordnung befinden.“ 1873 knüpfte J. Wislicenus an den Nachweis der Structurgleichheit von optisch inactiver Gährungsmilchsäure und optisch activer Fleischmilchsäure die Bemerkung: „Die Thatsachen zwingen dazu, die Verschiedenheit isomerer Molecüle gleicher Structurformel durch verschiedene Lagerung der Atome im Raum zu erklären.“ Auf die Frage, wie man sich die räumliche Configuration der Molecüle der Kohlenstoffverbindungen vorzustellen habe, gaben fast gleichzeitig und unabhängig von einander van t'Hoff und Le Bel 1874 eine im Wesentlichen übereinstimmende Antwort (B. 26, R. 36) durch Einführung der Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom. Diese Hypothese bildet die Grundlage der Raumchemie oder Stereochemie des Kohlenstoffs.

Die Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom¹⁾ ist zunächst dazu bestimmt die optische Activität und die Isomerie der optisch activen Kohlenstoffverbindungen zu erklären.

Während die Atomverkettungstheorie von Vorstellungen über die räumliche Anordnung der miteinander zu einem Molecül ver-

1) Pasteur: *Recherches sur la dissymétrie moléculaires des produits organiques naturels. Leçons de chimie professées en 1860. Paris 1861.* Vgl. Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften, Nr. 28: Ueber die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen, von Pasteur. Uebersetzt und herausgegeben von M. und A. Ladenburg. — J. H. van t'Hoff: *Dix années dans l'histoire d'une théorie*, 1887. — K. Auwers: *Die Entwicklung der Stereochemie*. Heidelberg 1890. — A. Hantzsch: *Grundriss der Stereochemie*. Breslau 1893. — C. A. Bisschoff: *Handbuch der Stereochemie*. 1893.

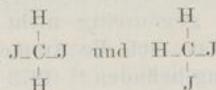
bundenen Atome absieht, weisen bei der Untersuchung einfacher Kohlenstoffverbindungen gemachte Erfahrungen darauf hin, dass bestimmte räumliche Lagerungsverhältnisse sich mit bekannten Thatsachen nicht vereinigen lassen. Nimmt man an, dass die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms in einer Ebene und in aufeinander senkrechten Richtungen wirken, so lassen sich für die Abkömmlinge des Methans folgende Isomeriemöglichkeiten voraussehen:

keine Isomere von CH_3R^1 und $\text{CH}(\text{R}^1)_3$

zwei Isomere von $\text{CH}_2(\text{R}^1)_2$, $\text{CH}_2\text{R}^1\text{R}^2$, $\text{CHR}^2(\text{R}^1)_2$

drei Isomere von $\text{CHR}^1\text{R}^2\text{R}^3$.

Es sollte also z. B. das Methylenjodid in zwei isomeren Modificationen vorkommen können:



Allein von keinem einfachen Disubstitutionsproduct des Methans sind zwei Isomere aufgefunden worden, folglich ist es sehr unwahrscheinlich, dass die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms in einer Ebene und in aufeinander senkrechten Richtungen wirken. Die Kekulé'schen Kohlenstoffatommodelle veranschaulichen das Kohlenstoffatom durch eine schwarze Kugel, die Vierwerthigkeit durch vier gleich lange, fest mit der Kugel verbundene Stifte (von Baeyer Axen genannt), die weder senkrecht aufeinander stehen noch in einer Ebene liegen, sondern so angeordnet sind, dass die durch ihre freien Endpunkte gelegten Ebenen ein reguläres Tetraëder umgrenzen. Von dem bekannten Kekulé'schen Kohlenstoffatommodell gehen gewissermassen van t'Hoffs Betrachtungen aus, deren Grundzüge im Nachfolgenden entwickelt werden sollen.

Unter der Annahme, dass die Affinitäten eines Kohlenstoffatoms nach den Ecken eines regulären Tetraëders gerichtet sind, in dessen Mitte sich das Kohlenstoffatom befindet, sind in Uebereinstimmung mit der Erfahrung von $\text{CH}_2(\text{R}^1)_2$, $\text{CH}_2\text{R}^1\text{R}^2$, $\text{CHR}^2(\text{R}^1)_2$ keine Isomerien denkbar; dagegen lässt der Fall $\text{CHR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ oder allgemeiner $\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ eine Isomerieerscheinung eigenartiger Natur voraussehen. Ein solches Kohlenstoffatom, welches mit vier verschiedenen einwerthigen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist, nennt van t'Hoff ein *asymmetrisches Kohlenstoffatom* und schlägt vor es durch ein cursives C zu bezeichnen, das man häufig noch mit einem Sternchen versieht.

Enthält eine Verbindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom,

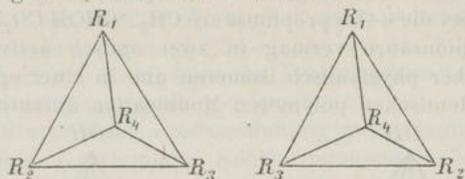
so ist si
eine da

E
sich wei
und and
Ebene d
Ecken v
sinnliche
t'Hoff'
dem Mo
zu denke
cale dur
chemisch

In
gesetzt
im Sinn
lassen s
Deckun
Spiegell

D
v
Activitä
Kohlens
bindung
durch d
trischen
untersch
chemisc
Dagege
die ent
Kohlens
fluss au
abzulen
nach en
zwei e
entgeg
Molec

so ist sie in zwei isomeren Modificationen denkbar, von denen die eine das Spiegelbild der anderen darstellt:



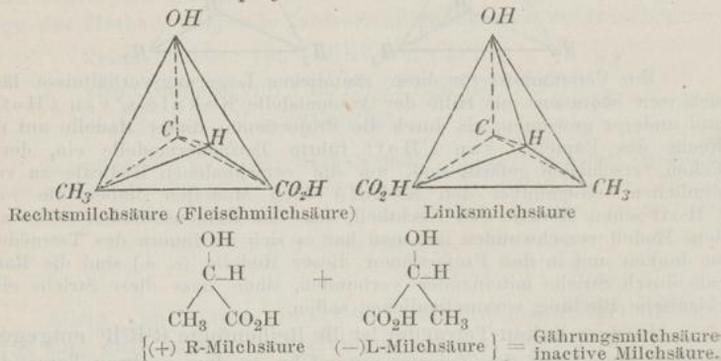
Ein Verständniss für diese räumlichen Lagerungsverhältnisse lässt sich weit bequemer mit Hilfe der Atommodelle Kekulé's, van t'Hoff's und anderer gewinnen, als durch die Projectionen dieser Modelle auf die Ebene des Papiers. van t'Hoff führte Tetraëdermodelle ein, deren Ecken verschieden gefärbt sind, um die verschiedenen Radicale zu versinnlichen. Gegenüber den Kekulé'schen Modellen haben die van t'Hoff'schen Modelle den Nachtheil, dass das Kohlenstoffatom selbst aus dem Modell verschwunden ist; man hat es sich im Innern des Tetraëders zu denken und in den Projectionen dieser Modelle (s. o.) sind die Radicale durch Striche miteinander verbunden, ohne dass diese Striche eine chemische Bindung veranschaulichen sollen.

In dem linken Tetraëder ist die Reihenfolge $R^1R^2R^3$ entgegengesetzt dem Lauf des Zeigers einer Uhr, in dem rechten Tetraëder im Sinne der Bewegung des Zeigers einer Uhr. Die beiden Figuren lassen sich durch Drehung ebensowenig in dieselbe Lage, also zur Deckung bringen, wie die linke und die rechte Hand, wie Bild und Spiegelbild.

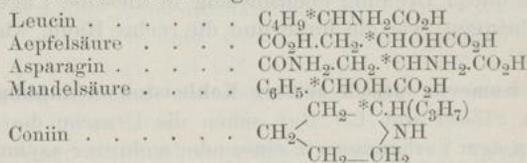
Die Isomerie optisch activer Kohlenstoffverbindungen.

van t'Hoff und Le Bel sehen die Ursache der optischen Activität in dem Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischen Kohlenstoffatome in dem Molecül jeder optischactiven Kohlenstoffverbindung. Es ist klar, dass zwei Molecüle, die sich nur von einander durch die verschiedene Reihenfolge derselben mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atome oder Atomgruppen unterscheiden, die also structurechemisch identisch sind, sich in ihren chemischen Eigenschaften zum Verwechseln ähnlich sein müssen. Dagegen werden diejenigen physikalischen Eigenschaften, auf welche die entgegengesetzte Reihenfolge der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atome oder Atomgruppen einen Einfluss ausübt, wie die Fähigkeit die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken, zwar dem Werthe nach gleich, aber dem Vorzeichen nach entgegengesetzt sein müssen. Durch die Vereinigung zweier structuridentischen Molecüle von gleichem aber entgegengesetztem Drehungsvermögen entsteht ein Molecül einer optisch inactiven polymeren Verbindung.

Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Als Beispiel für eine Verbindung, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, sei die α -Oxypropionsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{*CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ angeführt. Die α -Oxypropionsäure vermag in zwei optisch activen structuridentischen, aber physikalisch isomeren und in einer optisch inactiven structuridentischen polymeren Modification aufzutreten:



Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten z. B. noch die folgenden Kohlenstoffverbindungen:



Von sämtlichen aufgeführten Kohlenstoffverbindungen sind je zwei optisch active Modificationen und eine optisch inactive Modification bekannt.

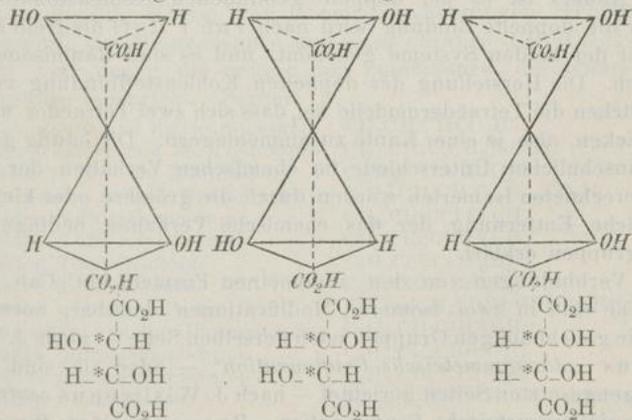
Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Sind zwei asymmetrische Kohlenstoffatome im Molecül vorhanden, so gestalten sich die Verhältnisse noch verwickelter. Der einfachste Fall ist alsdann der, dass mit den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen die gleichen Gruppen verbunden sind, also die eine Hälfte des Molecüls structurechemisch genau so gebaut ist wie die andere Hälfte. Hierher gehören vor allem die vier isomeren Dioxybernsteinsäuren. Diese Gruppe der sog. Weinsäuren ist für die Entwicklung der Chemie der optisch activen Kohlenstoffverbindungen von der grössten Bedeutung geworden. In chemischer, optischer und krystallographischer Beziehung zuerst und am sorgfältigsten untersucht, dienten sie Pasteur zur Ausbil-

nung von Methoden die spaltbaren optisch inactiven Kohlenstoffverbindungen in ihre optisch activen Componenten zu zerlegen (S. 61). Erhöht wurde ihre Wichtigkeit noch dadurch, dass es gelang, sie in nächste genetische Beziehung zu der Fumar- und Maleinsäure zu setzen; zwei isomeren Verbindungen, denen wir im nächsten Abschnitt begegnen werden (S. 41).

Enthält eine Kohlenstoffverbindung zwei asymmetrische, mit gleichen Gruppen verbundene Kohlenstoffatome, so kommt zu den drei isomeren Modificationen, die eine Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, wie die α -Oxypropionsäure, zu bilden vermag, eine vierte Möglichkeit. Zeigen nämlich die mit dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen — von der Verbindungslinie der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aus betrachtet — die entgegengesetzte Reihenfolge wie die mit dem anderen asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen, so entsteht eine durch intramolecularen Ausgleich inactive Verbindung: die von dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom herrührende Wirkung auf das polarisirte Licht wird aufgehoben durch eine gleichgrosse, aber entgegengesetzt gerichtete Wirkung, die das zweite asymmetrische Kohlenstoffatom ausübt.

Für das Auftreten von vier isomeren symmetrischen Dioxybernsteinsäuren gibt die Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom die erste und zur Zeit einzige befriedigende Erklärung.

Die vier symmetrischen Dioxybernsteinsäuren können demnach durch die folgenden Formeln dargestellt werden:



- 1) Rechtsweinsäure 2) Linksweinsäure 3) inact. od. Mesoweinsäure.
 Rechtsweinsäure + Linksweinsäure = 4) Traubensäure.

Die Isomeriemöglichkeiten von Kohlenstoffverbindungen mit mehr als zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, wie sie sich unter den mehrsaurigen Alkoholen, den diesen entsprechenden Aldehyd- und Ketonalkoholen — den einfachsten Zuckerarten — und deren Oxydationsproducten finden, sollen später bei den betreffenden Körpergruppen erörtert werden.

Geometrische Isomerie, Stereoisomerie bei Aethylenderivaten (*Alloisomerie*). Zwei einfach miteinander gebundene Kohlenstoffatome, deren nicht zur gegenseitigen Bindung verbrauchte Valenzen andere Atome oder Atomgruppen festhalten, hat man sich um ihre Verbindungsaxe unabhängig von einander drehbar vorzustellen. Nach der Annahme von J. Wislicenus üben indessen die mit den zwei Kohlenstoffatomen verbundenen Atome oder Atomgruppen wechselseitig einen „richtenden“ Einfluss aufeinander aus bis durch Drehung um die gemeinsame Axe das ganze System in die „begünstigte Configuration“ oder die „bevorzugte Lagerung“ übergegangen ist. Aus diesen Annahmen folgt, dass bei Aethanderivaten ohne asymmetrische Kohlenstoffatome structuridentische Isomere nicht auftreten können. Bedient man sich zur Veranschaulichung zweier durch einfache Kohlenstoffbindung vereinigter Systeme der van t'Hoff'schen Tetraëdermodelle, so berühren sich bei einfacher Kohlenstoffbindung die beiden um eine gemeinsame Axe unabhängig von einander drehbaren Systeme in je einer Tetraëderecke (siehe oben die Projectionsformeln der Weinsäuren).

Anders ist es bei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen. Durch die doppelte Bindung wird nach van t'Hoff die freie Drehbarkeit der beiden Systeme gehemmt, und es sind Raumisomerien möglich. Die Herstellung der doppelten Kohlenstoffbindung veranschaulichen die Tetraëdermodelle so, dass sich zwei Tetraëder mit je zwei Ecken, also je einer Kante zusammenlagern. Die häufig genug sehr ansehnlichen Unterschiede im chemischen Verhalten der hierher gerechneten Isomerien werden durch die grössere oder kleinere räumliche Entfernung der das chemische Verhalten bedingenden Atomgruppen erklärt.

Verbindungen von den allgemeinen Formeln $abC=Cab$ oder $abC=Cac$ sind in zwei isomeren Modificationen denkbar, entweder sind die gleichnamigen Gruppen nach derselben Seite — nach J. Wislicenus „*plansymmetrische Configuration*“ — oder sie sind nach entgegengesetzten Seiten gerichtet — nach J. Wislicenus „*centrisch-* oder „*axialsymmetrische Configuration*“. Baeyer schlägt für diese Form der Asymmetrie den Ausdruck „*relative Asymmetrie*“ vor

im Geg
mit asy
Asymme

De
structur
Modifica
sorgfälti
bildet, a
der Fun
vermag
der die
fernt sin
man als
Configu



1



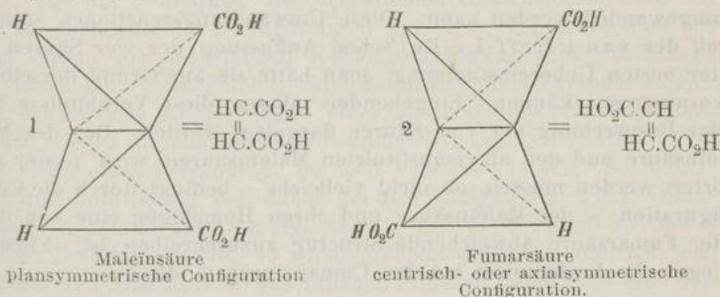
plansy

In
die Ison
(CO₂H),
Maleinsä
die Croto
die Ange
die Oelsä
die Erne
die beide
die beide
die beide
die beide
die Zimm
die beide
die beide
die beide

F
ohne da

im Gegensatz zu der Form der Asymmetrie, welche die Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen zeigen, die er „absolute Asymmetrie“ nennt.

Den wichtigsten hierher gerechneten Isomeriefall zeigt die structursymmetrische Aethylendicarbonsäure, von der zwei isomere Modificationen: die *Fumarsäure* und die *Maleïnsäure* bekannt und sorgfältig untersucht sind. Der Maleïnsäure, die leicht ein Anhydrid bildet, schreibt man deshalb die plansymmetrische Configuration, der Fumarsäure, die kein ihr entsprechendes Anhydrid zu bilden vermag, die centrisch- oder axialsymmetrische Configuration zu, in der die Carboxylgruppen so weit als möglich von einander entfernt sind. In Projectionsformeln und in Structurformeln, denen man alsdann eine räumliche Bedeutung unterlegt, drückt man die Configuration der beiden Säuren folgendermassen aus:



In dieselbe Klasse von Isomerieerscheinungen rechnet man die Isomerie der Mesoconsäure und Citraconsäure $(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})\text{C}=\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})$, von denen die erstere der Fumarsäure, die letztere der Maleïnsäure entspricht. Ferner:

die Crotonsäure und die Isocrotonsäure	$\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCO}_2\text{H}$
die Angelicasäure und die Tiglinsäure	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$
die Oelsäure und die Elaïdinsäure	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CH}:\text{CHCO}_2\text{H}$
die Erucasäure und die Brassidinsäure	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{22} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
die beiden α -Chlorcrotonsäuren	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
die beiden β -Chlorcrotonsäuren	$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}:\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
die beiden Tolandichloride	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}:\text{CClC}_6\text{H}_5$
die beiden Tolandibromide	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CBr}:\text{CBrC}_6\text{H}_5$
die beiden o-Dinitrostilbene	$\text{NO}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}:\text{CH}[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{NO}_2$
die Zimmtsäure und die Allozimmtsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CHCO}_2\text{H}$
die beiden α -Bromzimmtsäuren	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
die beiden β -Bromzimmtsäuren	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CBr}:\text{CHCO}_2\text{H}$
die beiden Cumarsäuren	$\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ u. a. m.

Für diese Klasse von Isomerieerscheinungen hat Michael, ohne damit eine Annahme über die Ursache derselben zu verbind-

den, den Namen Alloisomerie in Vorschlag gebracht. Die durch Hitze in eine beständigeere Modification übergehende isomere Verbindung bezeichnet Michael so, dass er „Allo“ dem Namen der beständigeren Verbindung zusetzt: Fumarsäure ist Allomaleinsäure (B. 19, 1384).

Die Fumar- und Maleinsäuren wurden an die Spitze dieser Klasse von Isomerieerscheinungen gestellt, nicht nur weil sie am eingehendsten untersucht sind, sondern vor allem weil zu diesen Säuren die beiden optisch inactiven Dioxyweinsäuren in innigen genetischen Beziehungen stehen, worauf oben bereits hingewiesen wurde (S. 39). Kekulé und Anschütz zeigten, dass durch Oxydation mit Kaliumpermanganat

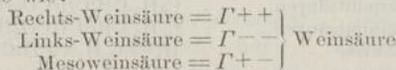
die Fumarsäure in Traubensäure

in meso-weinsäure

die Maleinsäure in Mesoweinsäure

umgewandelt werden kann. Diese Umwandlungsreactionen stehen mit der van t'Hoff-Le Bel'schen Auffassung der vier Säuren in der besten Übereinstimmung, man hätte sie auf Grund derselben voraussagen können. Eingehender müssen diese Verhältnisse bei der Besprechung der vier Säuren dargelegt werden. Bei der Maleinsäure und den alkylsubstituirtten Maleinsäuren wird ferner erörtert werden müssen, ob nicht vielleicht — bedingt durch die Configuration — der Maleinsäure und ihren Homologen eine von der der Fumarsäure abweichende Structur zuzuschreiben ist. Ebenso liegen die Verhältnisse bei den Cumarsäuren (s. diese).

In naher Beziehung zu der Stereoisomerie der Aethylenderivate steht nach Baeyer die Isomerie gesättigter iso- oder carbocyclischer Verbindungen, wie bei den Hexahydroterephthalsäuren erörtert werden wird. Die einfache ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome hat in stereochemischer Hinsicht nach Baeyer dieselbe Bedeutung wie in offenen Ketten die doppelte Bindung. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint die Stereoisomerie bei den Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung nur als ein Specialfall der Isomerie bei einfacher ringförmiger Bindung. Baumann dehnte diese Auffassung auf gesättigte heterocyclische Verbindungen, auf die polymeren Thioaldehyde aus (s. diese). Baeyer schlug vor für alle geometrisch isomeren Körper ein gemeinschaftliches Zeichen einzuführen und zwar das grosse griechische Gamma Γ . „Durch einen beigelegten Index kann man dann sehr leicht die Art der Isomerie ausdrücken. Bei Verbindungen, welche absolut asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, empfiehlt es sich, die Zeichen + — anzuwenden; so sind Ausdrücke wie:



ohne weiteres verständlich.“ Für relative Asymmetrie bei ungesättigten Verbindungen und gesättigten Ringen schlägt Baeyer die Bezeichnung

„eis“ un-
lenticarbo

Au-
ders lei-
lischer V-
Atome a-
reochem-
oder ca-
den heto-
Besprech-
cyclische
schen S-

Be-
die stere-
dem We-
zu verse-
wie sch-
Kraft, w-
auf me-
tigt und
schaft d-
fachen I-
geäusser-
selben
Baeyer
scher M-
B. 21, 58
Riecke
delberg
371; De-
St-

haltiger
der in
bindung
anlassen
Stickstoff
treten vor-
sicht bei
optisch
chlorid (C-
natsberic
D-

„cis“ und „trans“ vor; Maleinsäure = *I*cis, cis oder abgekürzt *I*cis Aethy-
lencarbonsäure, Fumarsäure = *I*trans, trans Aethylen-carbonsäure.

Auf die räumliche Lagerung der Atome hat man die besonders leichte Entstehung iso- oder carbocyclischer und heterocyclischer Verbindungen zurückgeführt, wenn sich fünf oder sechs Atome an der Ringschliessung betheiligen können. Derartige stereochemische Betrachtungen werden in der Einleitung zu den iso- oder carbocyclischen Verbindungen, sowie in der Einleitung zu den heterocyclischen Verbindungen berücksichtigt, ferner bei der Besprechung der cyclischen Carbonsäureester oder Lactone, der cyclischen Säureamide oder Lactame, der Anhydride der zweibasischen Säuren u. s. w.

Hypothesen über mehrfache Kohlenstoffbindung.

Bei der Bedeutung der mehrfachen Kohlenstoffbindung für die stereochemischen Betrachtungen hat es an Versuchen sich von dem Wesen der mehrfachen Kohlenstoffbindung eine Vorstellung zu verschaffen, nicht gefehlt. Alle dahin zielenden Versuche zeigen, wie schwer sich Aeusserungen einer uns noch so geheimnissvollen Kraft, wie es die chemische Verwandtschaftskraft oder Affinität ist, auf mechanischer Grundlage bis jetzt verstehen lassen. So berechtigt und notwendig sich daher bei dem jetzigen Stand der Wissenschaft die Einführung von Hypothesen über die Mechanik der mehrfachen Bindung erweist, so widersprechen sich doch die bis jetzt geäusserten Ansichten in wesentlichen Punkten, ohne dass eine derselben sich allgemeiner Geltung zu verschaffen vermochte, vgl. Baeyer, B. 18, 2277, 23, 1274; Wunderlich, Configuration organischer Molecüle, Leipzig (1886), Lossen, B. 20, 3306; Wislicenus, B. 21, 581; V. Meyer, B. 21, 265 Anm., 23, 581, 618; V. Meyer und Riecke, B. 21, 946; Auwers, Entwicklung der Stereochemie (Heidelbergl. 1890), S. 22—35; Naumann, B. 23, 477; Brühl, A. 211, 162, 371; Deslisle, A. 269, 97; Skraup, Wien. Monatsh. 12, 146.

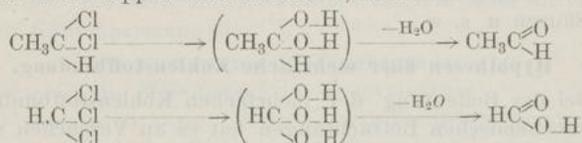
Stereochemie des Stickstoffs. Isomerieerscheinungen stickstoffhaltiger Verbindungen von gleicher chemischer Structur, bei denen keine der in dem vorhergehenden Abschnitt entwickelten, auf Kohlenstoffbindung zurückführbaren Erscheinungen die Ursache sein konnten, veranlassten die Uebertragung der stereochemischen Betrachtungen auf den Stickstoff. Der *absoluten Kohlenstoffasymmetrie* entspricht das Auftreten von *absoluter Stickstoffasymmetrie*, wie es nach Le Bel's Ansicht bei der von ihm durch Pilzvegetation erhaltenen unbeständigen, optisch activen Modification des Methyl-aethyl-propyl-isobutyl-Ammoniumchlorid (C. r. 112, 724), nach Ladenburg's Ansicht bei Isoconiin (Monatsberichte d. Berl. Acad. 1892) stattfindet.

Der relativen Asymmetrie, wie sie doppelt gebundene Kohlenstoff-

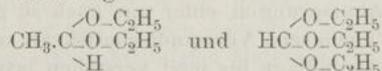
atome zu verursachen vermögen, entsprechen nach Hantzsch und Werner die Isomerieerscheinungen der Oxime und nach Werner Isomerieerscheinungen bei Hydroxamsäuren.

Intramoleculare Atomverschiebungen.

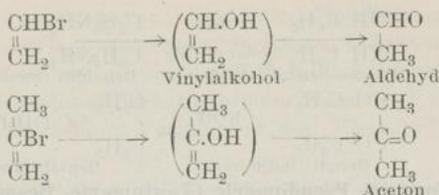
Zahlreiche Erfahrungen haben gezeigt, dass gewisse Bindungsverhältnisse, welche die Valenztheorie als möglich erscheinen lässt, in der That nicht oder nur unter ganz bestimmten Bedingungen eintreten vermögen. Bei Reactionen, nach denen z. B. zwei oder drei Hydroxylgruppen mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sein sollten, tritt fast stets eine Abspaltung von Wasser ein, und Sauerstoff bindet sich doppelt an Kohlenstoff, z. B.:



Dagegen sind die von diesen unbeständigen „Alkoholen“ sich ableitenden Aether beständig:

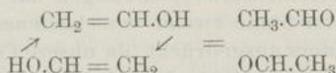


In anderen Fällen findet eine freiwillige Abspaltung von Halogenwasserstoff, Wasser oder Ammoniak statt, und es bildet sich eine ungesättigte Verbindung, oder ein Anhydrid einer zweibasischen Säure, oder ein cyclischer Ester (ein *Lacton*), oder ein cyclisches Amid (ein *Lactam*). Bei den genannten Reactionen bilden sich stets aus einem Molecül, in dem Atomgruppen in labilen Bindungsverhältnissen vorkommen, zwei Molecüle: neben dem einer organischen eines einer einfachen anorganischen Verbindung. Allein dieser Verlauf ist keineswegs der einzig mögliche, sondern sehr häufig verwandeln sich, wie man sich auszudrücken pflegt, durch *intramoleculare Atomverschiebung* labile Atomgruppierungen im Momente der Entstehung in stabile Atomgruppierungen, ohne dass dabei die Moleculargrösse sich ändert. Besonders häufig wandert ein Wasserstoffatom, aber auch andere Gruppen: *Alkyl-* und *Phenylgruppen*. Die Zahl dieser Erscheinungen ist bereits eine ausserordentlich grosse. Hier mögen nur einige Beispiele angeführt sein. Eine freie Hydroxylgruppe an einem doppelt mit seinem Nachbarkohlenstoffatom verbundenen Kohlenstoffatom lagert sich meist um. Unter intramolecularer Atomverschiebung wandert der Hydroxylwasserstoff zum Nachbarkohlenstoffatom und der Hydroxylsauerstoff bindet sich doppelt mit Kohlenstoff. (Erlenmeyer'sche Regel, B. 13, 309; 25, 1781.)

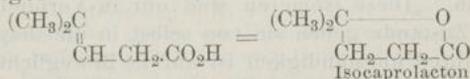


Dagegen sind die von dem Vinylalkohol (s. d.) sich ableitenden Aether beständig: $\text{CH}_2=\text{CHO.C}_2\text{H}_5$ ist bekannt.

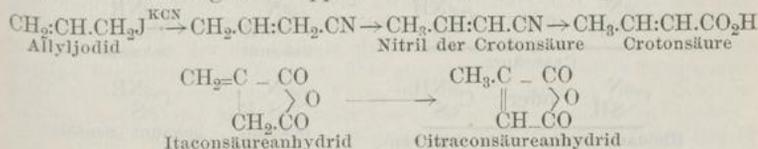
Man kann sich auch vorstellen, dass eine derartige Umlagerung dadurch zu Stande kommt, dass sich zwei labile, gleichartige Moleküle miteinander umsetzen und so zwei gleichartige, stabile entstehen:



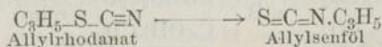
Bei mancher der Reactionen ist eine Temperaturerhöhung notwendig, damit sie eintreten. Beide Verbindungen sind existenzfähig. Ungesättigte Säuren gehen in Lactone über. Die intramolekulare Atomverschiebung erfolgt zu Gunsten der Bildung eines beständigen Ringes:



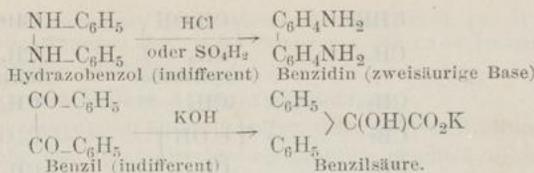
Bei anderen ungesättigten Verbindungen sehen wir, dass die unsymmetrische sich in eine symmetrischer gebaute umwandelt unter Verschiebung der doppelten Kohlenstoffbindung:



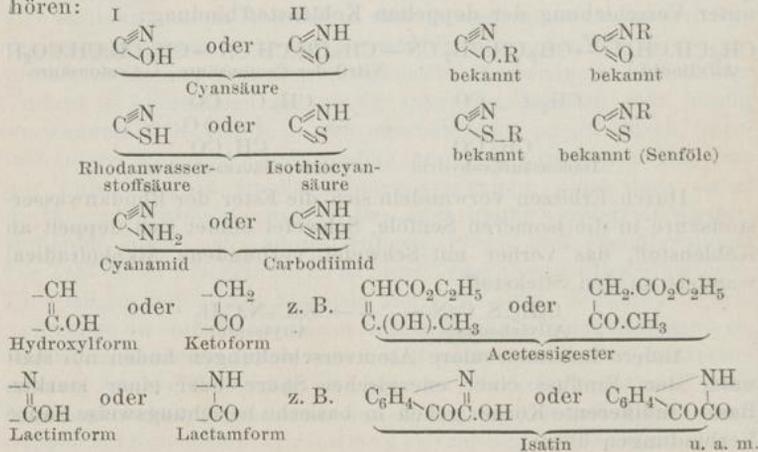
Durch Erhitzen verwandeln sich die Ester der Rhodanwasserstoffsäure in die isomeren Senföle, Schwefel bindet sich doppelt an Kohlenstoff, das vorher mit Schwefel verbundene Alkoholradical wandert an den Stickstoff:



Andere intramolekulare Atomverschiebungen finden nur statt unter dem Einfluss einer energischen Säure oder einer starken Base. Indifferente Körper gehen in basische beziehungsweise saure Verbindungen über:



Pseudoformen, Pseudomerie (Tautomerie, Desmotropie, Mero- tropie). Meist waren es bei diesen intramolecularen Atomverschiebungen Wasserstoffatome, die wanderten, aber auch Alkoholradicale (siehe Senföle) und Phenylgruppen (siehe Benzilsäure) sind dazu im Stande. Allmählich lernte man auf diese Weise zahlreiche Atomgruppierungen als labile, andere als stabile kennen. Allein bei einer ganzen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen hat sich herausgestellt, dass sie scheinbar im Sinne zweier verschiedener Reaktionsformeln reagiren. Oder anders ausgedrückt, da unsere Constitutionsformeln aus dem chemischen Verhalten abgeleitet werden: es gibt Verbindungen, denen man zwei oder unter Umständen noch mehr Constitutionsformeln beilegen müsste. Baeyer (B. 16, 2188) erklärt diese Erscheinung so, dass sich die beständigen Verbindungen unter dem Einfluss von Wärme oder Reagentien in labile Modificationen umwandeln. „Diese Isomeren sind nur in Verbindungen bekannt, in freiem Zustande gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück. Ihre Unbeständigkeit ist auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, da eine Ersetzung derselben Stabilität hervorruft“ (vgl. auch A. W. Hofmann, B. 19, 2084). Hierher gehören:



Baeyer schlägt vor, die labilen Modificationen durch das Wort „pseudo“ zu kennzeichnen. In diesem Lehrbuch wird für die Folge die Erscheinung, dass ein und dieselbe Kohlenstoffverbindung im Sinne verschiedener Structurformeln reagirt, „Pseudomerie“ und die labile Form einer Verbindung die „Pseudof orm“ genannt werden.

H. Goldschmidt ist der Ansicht, dass der scheinbare Widerspruch gegen die Structurtheorie, den derartige Reactionen bieten, wohl hauptsächlich in der unrichtigen Formulirung unserer Reactionsgleichungen zu suchen sei. Er stellt den Satz auf, dass bei Reactionen pseudomerer Verbindungen, die sich unter dem Einfluss von Electrolyten vollziehen, die Atomverschiebungen durch die freien Ionen veranlasst werden. Zur Entscheidung von Fragen der Pseudomerie eignen sich daher nur solche Reactionen, bei denen eine electrolytische Dissociation ausgeschlossen ist (B. 23, 253).

Dagegen nimmt Laar (nach dem Vorgange von Butlerow, A. 189, 77, van t Hoff, Ansichten über die organische Chemie 2, 263 und Zincke, B. 17, 3030) an, dass derartige Verbindungen aus einem Gemisch der Structurisomeren bestehen, indem ein leicht bewegliches Wasserstoffatom zwischen zwei Gleichgewichtslagen oscillirt und dadurch der ganze Complex beweglich ist. Er bezeichnet die Erscheinung als Tautomerie (Gleichdeutigkeit). Abgesehen von der Unsicherheit, die durch die Annahme dieser Ansicht in die Klassification der Kohlenstoffverbindungen hereingetragen würde, unterscheiden sich Kohlenstoffverbindungen, die von Laar als Gemische structurisomerer Körper aufgefasst werden, in ihren physikalischen Eigenschaften nicht von Kohlenstoffverbindungen, die für eine doppelsinnige Auffassung ihrer Structur keinen Raum bieten. Durch die Annahme der Tautomerie in der von Laar diesem Ausdruck untergelegten Bedeutung wird die experimentelle Lösung der Frage nach den Existenzbedingungen der Pseudoformen gegenstandslos. Wenn auch der Natur der Sache nach es immer zu den besonders schwierigen Aufgaben gerechnet wird, leicht veränderliche Zwischenproducte von Reactionen festzuhalten, so ist dies doch in einer Reihe von Fällen gelungen. Besonders in einer Zeit, in der die Chemie durch Raoul Pictet's von so reichem Erfolge begleiteten Bemühungen über ausserordentlich niedere Temperaturgrade verfügt, verdienen die Versuche zur Ermittlung der Existenzbedingungen labiler Modificationen von neuem aufgenommen zu werden.

Nähe verwandt mit dem Begriff der Pseudomerie ist der Begriff der Desmotropie, abgeleitet von *desmós* Band, Bindung und *trópeis* verändern. (P. Jacobson, B. 20, 1732 Anm., 21, 2628 Anm.; Hantzsch, B. 20, 2802, 21, 1754; Förster, B. 21, 1857.) Michael schlägt den Namen Merotropie vor (J. pr. Ch. [2] 45, 581 Anm., 46, 208).

Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen.

Durch die stetig wachsende Anzahl neuentdeckter Kohlenstoffverbindungen ist das dringende Bedürfniss nach festen Grundsätzen für ihre Bezeichnung hervorgerufen worden. Das Fehlen solcher allgemein und womöglich international befolgter Regeln hat zu einer Verwirrung in der Nomenclatur geführt, die an das Gedächtniss kaum erfüllbare Anforderungen stellt.

Den aus Pflanzen und Thieren herstammenden Kohlenstoffverbin-

dungen gab man Namen, die ihr Herkommen und oft auch zugleich ihre hervorstechendste chemische Eigenschaft bezeichnen: Harnstoff, Harnsäure, Weinstein, Weinsäure, Ameisen-, Oxal-, Aepfel-, Citronen-, Salicylsäure u. s. w. Bei einer grossen Anzahl von Körperklassen, wie Basen, Glycosiden, Bitterstoffen, Fetten u. s. w. liess man den Namen auf „in“ endigen: Coniin, Nicotin, Guanidin, Kreatin, Betaïn, Salicin, Amygdalin, Glycerin, Stearin u. s. w. und auch sonst suchte man durch Endungen: al, ol, an, en, yl, ylen, yliden u. a. m. die Aehnlichkeit der Verbindungen auszudrücken, jedoch ohne dabei einheitlich zu verfahren.

Je genauer aber die Constitution der Verbindungen erforscht war, desto mehr trat das Bestreben hervor, die Bindungsweise der Atome im Namen auszudrücken, besonders wenn es sich um isomere Verbindungen handelte. Die Art und Weise, wie dies geschah, blieb aber dem Gutdünken des Einzelnen überlassen, und so kam es, dass für eine einzige Verbindung sehr oft verschiedene, im Grunde einander gleichwerthige Bezeichnungen eingeführt wurden.

1892 vereinigte sich daher eine aus Chemikern fast aller Culturstaaten zusammengesetzte Commission in Genf, um eine Bezeichnungsweise zu verabreden, die es gestattet, die Constitution einer Kohlenstoffverbindung in eindeutiger und klarer Weise auszudrücken. Diese neuen, so zu sagen „amtlichen“ oder „officialen“ Namen nach den Genfer Beschlüssen sind bei einer Reihe wichtiger Verbindungen berücksichtigt und durch eckige Klammern gekennzeichnet z. B. [Aethen] für Aethylen, [Aethin] für Acetylen u. a. m. Hierdurch sollen jedoch keineswegs die historisch berechtigten und wichtige Beziehungen ausdrückenden, seither gebräuchlichen Namen für die einfachen Verbindungen verdrängt werden; also auch weiterhin wird man z. B. für Aethan die Bezeichnungen Aethylwasserstoff, Dimethyl oder Methylmethan gebrauchen, je nach den Beziehungen, die man gerade besonders hervorheben beabsichtigt.

Die neue Nomenclatur geht von den Namen für die Kohlenwasserstoffe aus. Der Name des Kohlenwasserstoffs dient als Wurzel für die Namen der Substanzen, die die Kohlenstoffatome in gleichartiger Weise untereinander gebunden enthalten. Die verschiedenen Körperklassen werden durch Anhängung von Endsilben an die Namen der Kohlenwasserstoffe von einander unterschieden. Die Namen der Alkohole enden auf „ol“, die der Aldehyde auf „al“, die der Ketone auf „on“, die der Säuren auf „säure“ u. s. w., z. B. [Aethanol] = Aethylalkohol, [Aethanal] = Aethylaldehyd, [Propanon] = Aceton, [Propanal] = Propionaldehyd, [Aethansäure] = Essigsäure. Diese Andeutungen mögen genügen. Eine eingehendere Berücksichtigung werden die wichtigsten Vorschläge bei den betreffenden Körperklassen finden. Allein jetzt schon stösst dieses Nomenclaturprincip auf Schwierigkeiten, wenn es sich um die Bezeichnung von Verbindungen mit gemisstem Charakter handelt, z. B. um eine Verbindung: $\text{COH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, das wäre Pentanolonsäure. Die Anhäufung von Endsilben, von denen jede ihre eigene Bedeutung hat, „conduit rapidement à des termes bizarres, d'une complication facheuse et d'une prononciation difficile“ (Amé Pictet).

F. Tiemann, Ueber die Beschlüsse des internationalen in Genf vom 19. bis 22. April 1892 versammelten Congresses zur Regelung der chemischen Nomenclatur: B. 26, 1595.

Phys

Im
Eigensch
schen, d
bedingt
ist jedoc
worden.
stoffverb

Fü

1. D

Di
wichtigst
kann un
der Koh
stimmun
sonderer
sind st
zwar im
Dimorph
ter Weis
ausgezei

W
schiedener
Temperat
Grenze zw
theoretisch
den beide
peratur k
eine oder
Bezug auf
Hineinbrin
und selbst
Uebersätti
der beiden
bei der b

Richt

Physikalische Eigenschaften der Kohlenstoff-Verbindungen.

Im Allgemeinen ist vorauszusehen, dass die physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen, ebenso wie die chemischen, durch die Zusammensetzung und die Constitution derselben bedingt sein müssen. Ein solcher gesetzmässiger Zusammenhang ist jedoch bis jetzt nur für wenige Eigenschaften näher festgestellt worden. Vorzugsweise zur äusseren Charakterisirung der Kohlenstoffverbindungen dienen:

1. *Krystallform.*
2. *Specifisches Gewicht, Dichte.*
3. *Schmelzpunkt.*
4. *Siedepunkt.*
5. *Löslichkeit.*

Für die Erforschung der Constitution sind von Bedeutung:

6. *Optische Eigenschaften.*
7. *Electrisches Leitvermögen.*

1. Die Krystallform der Kohlenstoffverbindungen.

Die Krystallform einer Kohlenstoffverbindung ist eines ihrer wichtigsten Merkmale, wodurch sie mit grosser Schärfe wiedererkannt und von anderen unterschieden werden kann. Die Herstellung der Kohlenstoffverbindungen in messbaren Krystallen und die Bestimmung ihrer Form ist also für die organische Chemie von besonderer Bedeutung. Die Krystallformen isomerer Körper sind stets verschieden. Manche Kohlenstoffverbindungen sind zwar im Stande zwei oder mehrere Krystallformen anzunehmen — *Dimorphie, Polymorphie* — aber dann ist jede derselben in bestimmter Weise durch besondere Bildungs- und Existenzbedingungen ausgezeichnet.

Wenn eine Verbindung aus dem nämlichen Lösungsmittel in verschiedenen Formen krystallisirt, so kann sich doch innerhalb bestimmter Temperaturzonen von selbst immer nur die eine davon abscheiden. Die Grenze zwischen diesen Zonen, die sog. *Umwandlungstemperatur*, ist theoretisch gegeben durch den Schnittpunkt der Löslichkeitscurven, welche den beiden Krystallformen zukommen. Ober- oder unterhalb dieser Temperatur kann sich demnach unter normalen Verhältnissen immer nur die eine oder die andere Form bilden. Aus einer übersättigten und zwar in Bezug auf beide Formen übersättigten Lösung kann man künstlich durch Hineinbringen der einen oder anderen Form, jede der beiden Krystallarten und selbst beide nebeneinander erhalten, indessen nur so lange, als die Uebersättigung noch nicht aufgehoben ist. Alsdann wird allmählich eine der beiden Formen aufgelöst und nur diejenige bleibt bestehen, welche bei der betreffenden Temperatur die beständigere ist.

Die Umwandlungstemperatur ist für jedes Lösungsmittel verschieden und durch Verunreinigung der Substanzen tritt dementsprechend, je nach dem Grade, eine mehr oder minder grosse Verschiebung derselben ein. Was die Beständigkeit der dimorphen Modificationen ein und derselben Substanz betrifft, so ist diese natürlich abhängig von der Temperatur, und diejenige Form gilt als die *unbeständigere, labile*, welche sich von selbst unter Wärmeabgabe in die andere, die *beständigere oder stabile* umwandelt. Die Ursache dieser Unterschiede ist darin zu suchen, dass die chemisch in jeder Beziehung identischen Molecüle nach verschiedenen Gesetzen orientirt, oder zu Molecularaggregaten von verschiedener Grösse vereinigt sind. Solche Modificationen sind *molecularisomer*, und die Erscheinung nennt man *Molecularisomerie (physikalische Isomerie, Zincke, A. 182, 244)*. (O. Lehmann, Z. f. Kryst. 1, 43, 97, 453).

Die Krystallform steht jedenfalls in gesetzmässiger Beziehung zur Constitution der Kohlenstoffverbindungen. Zur Zeit wissen wir freilich von diesen Beziehungen noch sehr wenig. Dass aber die geringsten Verschiedenheiten der chemischen Constitution zum Ausdruck gelangen, dafür liefern die optisch activen Kohlenstoffverbindungen den Beweis. Bisher kennen wir noch keine Ausnahme von dem Gesetz, nach welchem alle optisch activen Substanzen hemiédrische Formen besitzen und nach welchem die beiden optisch activen Modificationen einer Kohlenstoffverbindung (S. 37), obschon sie dieselben geometrischen Constanten zeigen, sich durch eigenthümliche linke und rechte Formen (enantiomorphe Formen) unterscheiden. Sie können durch Drehung nicht zur Deckung gebracht werden. Die Verschiedenheit zweier optisch activen Modificationen von gleicher Bindungsweise der Atome beruht nach der Hypothese vom *asymmetrischen Kohlenstoffatom* (S. 35) nur auf der verschiedenen räumlichen Anordnung der Atome innerhalb eines Molecüls. Daraus folgt, dass diese Verschiedenheit der Anordnung auch in der Krystallform zum Ausdruck gelangt.

Schon Laurent, Nicklès, de la Provostaye, Pasteur, Hjortdahl (s. F. N. Hdw. 3, 855) beschäftigten sich mit der Ermittlung des Einflusses, den die chemischen Beziehungen organischer Verbindungen auf die geometrischen Eigenschaften der Krystalle der betreffenden Körper ausüben. In den Vordergrund krystallographischer Forschung trat jedoch diese Aufgabe erst, als P. Groth den Begriff der Morphotropie in die Wissenschaft einführte (Pogg. A. 141, 31). Er nannte Morphotropie die Erscheinung der gesetzmässigen Aenderung einer Krystallform durch den Wasserstoff substituierenden Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe. Auf derartige morphotrope Beziehungen wurde von Groth und nach ihm von Hintze, Bodewig, Arzruni u. a. gerade bei aromatischen Verbindungen besonders häufig hingewiesen (vgl. Physikal. Chemie der Krystalle von Andreas Arzruni. 1893).

Die Erkenntniss des Zusammenhangs der chemischen Constitution und der Krystallform wird dadurch erschwert, dass man eine sichere Bestimmung der Grösse des *Krystallmolecüls* oder *Krystallelementes* noch nicht ausführen kann, wozu vielleicht in Zukunft van t'Hoff's Theorie der festen Lösungen die Möglichkeit bietet. Sobald man die Grösse des Krystallmolecüls kennt, darf man erwarten, dass sich in die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution ein besserer Einblick gewinnen lässt, als es seither möglich war.

2. Specificisches Gewicht oder Dichte.

Unter specifischen Gewichten versteht man das Verhältniss der absoluten Gewichte gleichgrosser Volume der Körper, wobei man als Vergleichungseinheiten für die festen und flüssigen Körper das Wasser, für die gasförmigen Körper aber Luft oder Wasserstoff angenommen hat (S. 13).

Dichte gasförmiger Körper. Für die gasförmigen Körper gestaltet sich, wie wir gesehen haben, das Verhältniss der specifischen Gewichte (der Gasdichten) zu der chemischen Zusammensetzung sehr einfach. Da nach dem Gesetz von Avogadro in gleichgrossen Volumen bei Gleichheit von Temperatur und Druck gleich viel Molecüle enthalten sind, so stehen die Gasdichten in demselben Verhältniss wie die Moleculargewichte, sie sind auf Wasserstoff als Einheit bezogen, halb so gross wie die Moleculargewichte. Das **specifische Volum**, d. h. der Quotient aus dem Moleculargewichte und dem specifischen Gewicht, ist daher für alle Gase bei Gleichheit von Temperatur und Druck eine constante Grösse.

Dichte flüssiger und fester Kohlenstoffverbindungen. Im festen und flüssigen Aggregatzustand sind die Molecüle einander bedeutend näher gerückt als im gasförmigen Zustand. Die Grösse der Molecüle und ihre mit der Temperaturerhöhung in verschiedenem Maasse zunehmenden Entfernungen von einander sind uns unbekannt. Es fehlen uns daher die Grundlagen zur theoretischen Ableitung der specifischen Gewichte. Dagegen sind empirisch einige Regelmässigkeiten festgestellt worden, welche sich bei der Vergleichung der specifischen Volume oder Molecularvolume, der Quotienten aus Moleculargewicht und specifischem Gewicht, ergaben.

Mit den Beziehungen zwischen den specifischen Volumen der Kohlenstoffverbindungen beschäftigte sich in systematischer Weise zuerst H. Kopp seit 1842 (A. 64, 212; 92, 1; 94, 257; 96, 153 u. s. w. bis 250, 1). Aus seinen Beobachtungen glaubte H. Kopp den Satz ableiten zu können: „Das specif. Volum einer flüssigen Verbindung (Molecularvolum) bei ihrem Siedepunkt ist gleich der Summe der spec. Volume ihrer Bestandtheile (der Atomvolume), wobei jedem Element in seinen Verbindungen ein bestimmtes Atomvolum zukommt.“

Daraus würde folgen, dass 1) isomere Verbindungen annähernd gleiche specif. Volumen haben, 2) gleichgrossen Unterschieden in der Zusammensetzung gleichgrosse Unterschiede im specif. Volum entsprechen.

Diese vermeintlichen Gesetzmässigkeiten sind durch die neuesten Untersuchungen (Lossen u. s. Schüler, A. 214, 81, 138; 221, 61; 224, 56; 225, 109; 233, 249, 316; 243, 1; R. Schiff, A. 220, 71, 278; Horstmann, B. 19, 1579; 20, 766; 21, 2211 u. a. m.), welche ein weit grösseres Material umfassen und zugleich den Structurverhältnissen der Kohlenstoffverbindungen Rechnung tragen, als unbegründet erwiesen worden. Die-

selben haben ergeben, dass die isomeren Verbindungen keineswegs gleiche Molecularvolumen besitzen, und dass die Atomvolumen nicht constant sind. Weder das Volum der CH_2 -Gruppe in den verschiedenen Reihen ist constant, noch das Atomvolum des Wasserstoffs (A. 233, 318; B. 20, 767), noch das des Sauerstoffs (A. 233, 322; B. 19, 1594).

Aus alle dem ergibt sich, dass die Molecularvolumen keineswegs Summen der Atomvolumen darstellen, dass die sog. Atomvolumen überhaupt kaum bestimmbar sind und dass die specif. Gewichte und Molecularvolumen weniger von dem Volum der Atome als von der Bindungsweise der Atome und Structur der Molecüle abhängig sind. Zur Ermittlung der Gesetzmässigkeiten der specif. Volume ist daher vor Allem die chemische Structur der Verbindungen zu berücksichtigen.

Sehr bemerkenswerth ist in dieser Beziehung der Einfluss der sog. doppelten Bindung der Kohlenstoffatome in den ungesättigten Verbindungen, wie auch der ringförmigen Verkettung in den Benzolderivaten. Das Molecularvolumen wird durch die sog. doppelte Bindung vergrössert (A. 220, 298; 221, 104; B. 19, 1591; 20, 779). Die zweiwerthige Bindung der Kohlenstoffatome (S. 27. 43) ist daher eine weniger innige; dementsprechend besitzen die ungesättigten Verbindungen auch eine grössere Verbrennungswärme (A. 220, 321).

Bei der Umwandlung der Benzolkohlenwasserstoffe in ihre Hexahydrate findet eine Volumzunahme statt, welche genau 3mal so gross ist, als die bei der Umwandlung der Olefine in die ihnen entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe. Es wird hierdurch bestätigt, dass in dem Benzolkern 3 sog. doppelte Kohlenstoffbindungen vorkommen. Die Benzolhexahydrate besitzen ein beträchtlich grösseres specif. Gewicht, mithin ein kleineres Molecularvolumen als die entsprechenden isomeren Olefine; demnach findet bei der Ringschliessung der Kohlenstoffatome zum Benzolkern eine erhebliche Volumcontraction statt (A. 225, 114; B. 20, 773; ferner: Horstmann, B. 21, 2211; Neuback, Z. phys. Ch. 1, 649).

Bestimmungen des specifischen Volums zahlreicher fester Körper führte Schröder aus (B. 10, 848, 1871; 12, 567, 1613; 14, 21, 1607 u. s. w.).

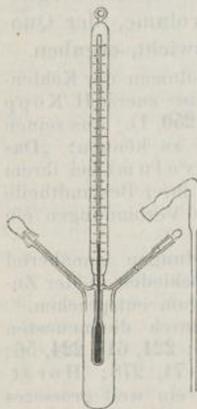


Fig. 6.

Die Bestimmung des spec. Gewichtes flüssiger Verbindungen geschieht mittelst sog. Pyknometer (Landolt, vgl. S. 59 Anm. 2), kleiner Flaschen, deren enger Hals eine Marke trägt; für genauere Bestimmungen ist die von Brühl (A. 203, 4) empfohlene Form von Sprengel's Pyknometer (Fig. 6) sehr geeignet. Ueber verschiedene Abänderungen des Pyknometers s. Landenburg, Handw. 3, 238. Eine bequeme Form desselben von Ostwald s. J. pr. Ch. 16, 396. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, empfiehlt es sich, alle Bestimmungen von spec. Gewichten bei einer Normaltemperatur von 20°C . auszuführen und dieselben auf Wasser von 4° und auf den luftleeren Raum zu beziehen. Bezeichnet m das Gewicht der Substanz und v dasjenige des gleichen Volumen Wasser bei 20° , so berechnet sich das spec. Gewicht bei 20° bezogen auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum (mit einer Genauigkeit von 4 Decimalen) nach folgender Gleichung (A. 203, 8):

Um
man das
dehnungs
man das
desselben
volum.
mittelst
141; We
des spec
Schiff, A
Ch. 1, 65

J
sie über
cher dab
werden
sich von
überzeu
Verbind
krystalli
gungen
Substan
Verunre
mässiges
punkt
Druck i
geringer

Se
sten we
wenn ma
Substanz
Substanz
G
eine seh
Substanz
zugeschn
chen mit
durch A
Schwefel
festigt, d
auf eine
wendet
mit Schw
man eine
einen mi

$$d_4^{20} = \frac{m \cdot 0.99707}{v} + 0.0012.$$

Um die spec. Volumen bei der Siedetemperatur zu finden, muss man das spec. Gewicht bei einer beliebigen Temperatur, ferner ihren Ausdehnungscoefficienten und den Siedepunkt bestimmen; hieraus berechnet man das spec. Gewicht bei der Siedetemperatur und erhält durch Division desselben in das Moleculargewicht das specifische oder Molecularvolum. Die Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten geschieht mittelst des Kopp'schen Dilatometers (A. 94, 257; Thorpe, J. Ch. S. 37, 141; Weger, A. 221, 64). Ueber ein Verfahren zur directen Bestimmung des spec. Gewichts bei der Siedetemperatur s. Ramsay, B. 12, 1024; Schiff, A. 220, 78, B. 14, 2761; Schall, B. 17, 2201; Neubeck, Z. phys. Ch. 1, 652.

3. Schmelzpunkt.

Jede Kohlenstoffverbindung zeigt in reinem Zustand, wenn sie überhaupt schmelzbar ist, einen bestimmten Schmelzpunkt, welcher daher stets zur Charakterisirung der Substanz festgestellt zu werden pflegt und auch dazu dient, um sich von der Reinheit einer Verbindung zu überzeugen. Der Schmelzpunkt einer reinen Verbindung ändert sich nicht durch Umkrystallisiren. Sehr geringe Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunkt einer Substanz oft sehr beträchtlich, grössere Verunreinigungen veranlassen ungleichmässiges, unscharfes Schmelzen, ein Schmelzpunkt ist nicht mehr zu beobachten. Vom Druck ist der Schmelzpunkt nur in sehr geringem Maasse abhängig.

Schmelzpunktbestimmung. Am genauesten werden die Schmelzpunktbestimmungen, wenn man das Thermometer in die schmelzende Substanz eintaucht; allein dazu sind grössere Substanzmengen nöthig (Landolt, B. 22, R. 638).

Gewöhnlich verfährt man so, dass man eine sehr kleine Menge der feingepulverten Substanz in ein dünnwandiges, an einem Ende zugeschmolzenes Röhrchen füllt und das Röhrchen mittelst eines dünnen Platindrahtes oder durch Adhäsion an den mit einem Tropfen Schwefelsäure benetzten Thermometer so befestigt, dass Substanz und Quecksilbergefäss sich auf einer Höhe befinden. Zum Erhitzen verwendet man ein mit flüssigem Paraffin oder mit Schwefelsäure gefülltes Becherglas, in dem man einen Glasführer auf und ab bewegt, oder einen mit Schwefelsäure gefüllten langhalsigen Kolben, in den häufig ein

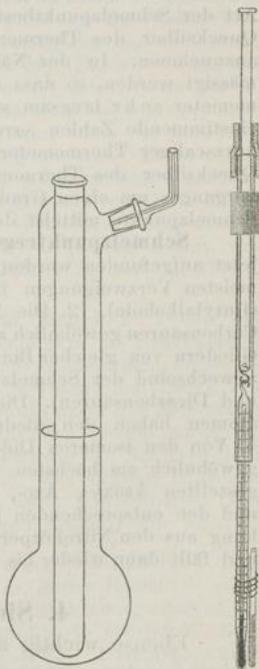


Fig. 7.

Reagenzrohr eingeschoben oder eingeschmolzen wird; in letzterem Falle muss der Kolben mit einer Tubulatur versehen sein (B. 10, 1800, 19, 1971, Am. 5, 337) wie es Fig. 7 veranschaulicht.

Ragt der Quecksilberfaden des Thermometers grösstentheils aus dem erhitzten Bad heraus, so muss man bei genauen Bestimmungen eine Berichtigung anbringen, indem man zu der beobachteten Schmelztemperatur die Grösse $n(T-t)0,000154$ addirt. n ist die Länge der hervorragenden Quecksilbersäule in Thermometergraden, T die beobachtete Temperatur und t die Temperatur in der Mitte des hervorragenden Theiles der Quecksilbersäule gemessen; 0,000154 ist der scheinbare Ausdehnungscoefficient von Quecksilber in Glas (B. 22, 3072: Literatur und Tabellen). Zweckmässig bestimmt man den Schmelzpunkt, nachdem man ihn mittelst eines gewöhnlichen Thermometers annähernd gefunden hat, genauer unter Verwendung kurzer, in Fünftel Grade getheilter Thermometer, deren Scala nur eine beschränkte Anzahl von Graden (etwa 50°) umfasst s. Fig. 7.

Die von verschiedenen Beobachtern bestimmten Schmelzpunkte derselben Verbindung stimmen oft viel schlechter, als es für Identitätsnachweise wünschenswerth ist, überein. Es liegt dies weniger an den Thermometern, die in guter Ausführung leicht zu haben sind, als an der Art der Schmelzpunktbestimmung. Erhitzt man zu schnell, so wird das Quecksilber des Thermometers nicht Zeit haben die Schmelztemperatur anzunehmen. In der Nähe der Schmelztemperatur muss die Hitze gemässigt werden, so dass während des Schmelzvorganges selbst das Thermometer sehr langsam steigt. Man würde weit besser miteinander übereinstimmende Zahlen erreichen, wenn man bei allgemeiner Anwendung kurzscaler Thermometer sich über die Zeit einigen wollte, in der das Quecksilber des Thermometers während der Beobachtung des Schmelzvorganges um einen Grad der Scala steigen darf. Bestimmung niedriger Schmelzpunkte mittelst des Luftthermometers s. B. 26, 1052.

Schmelzpunktregelmässigkeiten sind nicht besonders häufig bis jetzt aufgefunden worden: 1. Bei Kernisomeren hat der Körper mit den meisten Verzweigungen im Allgemeinen den höchsten Schmelzpunkt (s. Butylalkohole). 2. Die Methylester schmelzen von den Alkylestern der Carbonsäuren gewöhnlich am höchsten (s. Oxalsäureester). 3. Bei homologen Gliedern von gleicher Bindungsweise der Kohlenstoffatome steigt und fällt abwechselnd der Schmelzpunkt (s. gesättigte normale aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren). Die Glieder mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen haben den niedrigeren Schmelzpunkt (Baeyer B. 10, 1286). 4. Von den isomeren Diderivaten des Benzols schmelzen die p-Derivate gewöhnlich am höchsten. 5. Bei den Nitroderivaten und den daraus dargestellten Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Amidverbindungen des Benzols und den entsprechenden Diphenylkörpern steigt mit der Sauerstoffentziehung aus den Nitrokörpern der Schmelzpunkt bis zu den Azoverbindungen und fällt dann wieder bis zu den Amidderivaten (G. Schultz, A. 207, 362).

4. Siedepunkt (Destillation).

Ebenso wichtig als die Schmelzpunkte sind für die Charakterisirung reiner, unzersetzter flüchtiger Kohlenstoffverbindungen die Siedepunkte. Während der Schmelzpunkt einer Substanz vom Druck in einem zu vernachlässigenden Maasse beeinflusst wird, ändern

sich die
bedeutet
ist daher
zufügen
man der
mungen

D
zur Aust
an deren
Hals des
Thermom
Dabei is
die Kork
rohr auc
Die Que
flussrohr
renden

Is
nicht vö
der über
anzubrin
auch hier
umfass
Eine we
stand ni
gemeine
wöhnlich
(s. Ber. 2
Druck in
sich die
(A. 165,

D
wurde a
rungen
setzungs
gelingt
punkt
minderte
unter v
wenn es
nur unte

r
im Lab
tenen T
organisc
baum:
messung
der Kör
W. Ne

sich die Siedepunkte schon sehr merklich bei vergleichsweise unbedeutenden Druckänderungen. Jeder genauen Siedepunktangabe ist daher die Angabe des Druckes, unter dem sie bestimmt ist, beizufügen. Verfügt man über genügende Substanzmengen, so bestimmt man den Siedepunkt durch eine Destillation. Ueber Siedepunktbestimmungen mit kleinen Substanzmengen s. B. 24, 2251, 944; 19, 795; 14, 88.

Die Destillation unter gewöhnlichem Druck. Man verwendet zur Ausführung dieser Operation sog. Siedekülbchen: langhalsige Kölbchen, an deren Hals ein abwärts geneigtes Abflussrohr angeschmolzen ist. Der Hals des Külbchens wird mit einem Stopfen verschlossen, durch den das Thermometer unmittelbar oder mittelst einer Stopfbüchse geführt ist. Dabei ist zu beachten, dass die Dämpfe der organischen Substanz häufig die Korke oder Kautschukstopfen angreifen. Man muss daher das Abflussrohr auch weit genug vom Ende des Halses des Siedekülbchens anbringen. Die Quecksilberkugel des Thermometers befindet sich unterhalb des Abflussrohres im Hals des Kolbens, der zur guten Hälfte mit der zu destillierenden Flüssigkeit gefüllt wird.

Ist die Quecksilbersäule des Thermometers während der Destillation nicht völlig in Dampf gehüllt, so ist für den Theil der Quecksilbersäule, der über den Dampf herausragt, dieselbe Berichtigung des Siedepunkts anzubringen, wie oben für den Schmelzpunkt (S. 54). Natürlich kann man auch hierbei durch Anwendung kurzer Thermometer, deren Scala nur 50° umfasst und ganz von Dampf umhüllt wird, die Berichtigung vermeiden. Eine weitere Berichtigung erfordert der Siedepunkt, wenn der Barometerstand nicht gerade zufällig der normale von 760 mm war. Dem im Allgemeinen verstellt man unter dem Siedepunkt einer Substanz unter gewöhnlichem Druck den Siedepunkt unter dem Normaldruck von 760 mm (s. Ber. 20, 709). Man kann diese Berichtigung vermeiden, wenn man den Druck im Siedeapparat auf den normalen Druck von 760 mm bringt, wozu sich die Druckregulatoren von Bunte (A. 168, 139) und L. Meyer (A. 165, 303) eignen.

Die Destillation unter vermindertem Druck¹⁾. Schon oben wurde auf die grosse Veränderlichkeit der Siedepunkte bei Druckveränderungen hingewiesen. Bei sehr vielen Kohlenstoffverbindungen, deren Zersetzungspunkt tiefer als ihr Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck liegt, gelingt es durch Druckverminderung, den Siedepunkt unter den Zersetzungspunkt zu verlegen. Die betreffenden Verbindungen sieden unter vermindertem Druck unzersetzt. Besonders zweckmässig ist die Destillation unter vermindertem Druck und dann geradezu das einzige Hilfsmittel, wenn es sich um die Reingewinnung flüssiger, unter gewöhnlichem Druck nur unter Zersetzung destillirender Verbindungen handelt, die man also

¹⁾ Vgl. Anschütz: Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium, II. Aufl. 1894, Bonn. Die in dieser Broschüre enthaltenen Tabellen geben die Siedepunkte von über 400 anorganischen und organischen Substanzen unter vermindertem Druck an. Georg W. Kahlbaum: Siedetemperatur und Druck. Leipzig 1885. Dampfspannkraftmessungen. Basel 1893. Meyer Wildermann: Die Siedetemperaturen der Körper sind eine Function ihrer chemischen Natur B. 23, 1254, 1468. W. Nerust und A. Hesse: Siede- und Schmelzpunkt. Braunschweig 1893.

durch Krystallisation nicht reinigen kann. Die Methode der Destillation unter vermindertem Druck ist also ein sehr werthvolles Hilfsmittel für die wissenschaftliche Arbeit im chemischen Laboratorium; aber auch in der chemischen Technik wird sie in beständig wachsendem Maasse mit dem grössten Vortheil verwendet.

Für leicht erstarrende Körper ist die Ausführung der Destillation unter vermindertem Druck erst zu einer bequem ausführbaren Operation geworden durch Einführung von Siedekölbchen mit angeschmolzener Vorlage (Fig. 8). Das Thermometer setzt man in ein zur Capillaren ausgezogenes dünnwandiges Glasrohr ein, das mittelst Kautschuckschlauch und Quetschhahn verschlossen wird. Während der Destillation

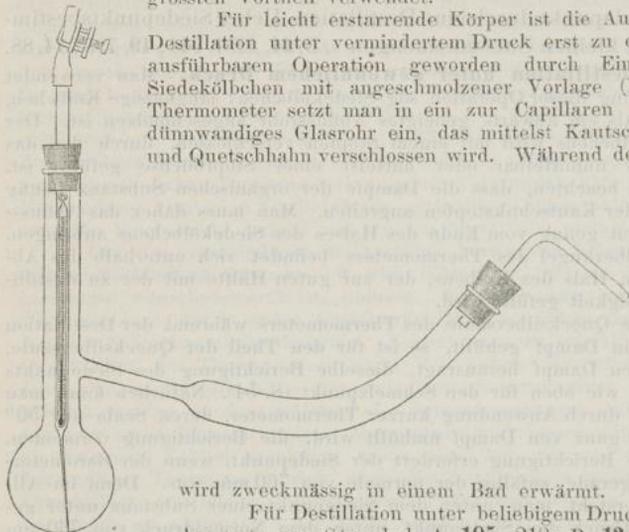


Fig. 8.

wird zweckmässig in einem Bad erwärmt.

Für Destillation unter beliebigem Druck dienen die Apparate von Staedel, A. 195, 218; B. 13, 839. Schumann, B. 18, 2085. Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550° s. B. 26, 1815.

Die fractionirte oder gebrochene Destillation. Flüssigkeiten von verschiedenen Siedetemperaturen lassen sich aus ihren Gemengen durch fractionirte Destillation trennen. — eine Operation, die fast bei jeder Destillation auszuführen ist. Man fängt die zwischen gewissen Temperaturintervallen etwa von 10 zu 10° übergehenden Antheile getrennt auf und unterwirft sie wiederholt der Destillation, indem man die gleich siedenden Antheile vereinigt. Um eine schnellere Sönderung der aufsteigenden Dämpfe zu erzielen, ist es nöthig, dieselben eine aufrechte Röhre passiren zu lassen, in welcher die Dämpfe des höher siedenden Körpers condensirt werden und zurückfliessen — ähnlich wie in den *Colonnenapparaten* bei der *Spiritus-* oder der *Benzolrectification*. Man setzt daher auf den Siedekolben eine sog. Würtz'sche Siederöhre auf. Zweckmässige Modificationen derselben sind von Linnemann, Le Bel, Hempel u. a. angegeben worden. Ueber die Wirkung dieser verschiedenen Siederöhren siehe A. 224, 259; B. 18, R. 101; A. 247, 3.

Beziehungen zwischen Siedepunkt und Constitution¹⁾: 1. Im

¹⁾ Vgl. W. Markwald: Ueber die Beziehung zwischen den Siedepunkten und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, welche bisher erkannt sind. Berlin.

Allgemein
mit wach
grossem K
sten; mit
merkensw
cisches V
sieden et
Der
mischen C
Gruppen

Die
sind in W
sich in A
Kohlensto
Ma
dungen in
um sie du
rigen Lös
Je
löslich, be
verbunden
halten sine
Von
Säuren sin
stoffgehalt
lichkeit m
schwerer

Aus
Kohlenstof
Tetrachlor
Xylol, Ani
aus ameri
Er dient s
Lösungsmi
dung abzu
äther schv
Die
peratur ab
die öfter s
Ue
stoffverbin
u. Thom
App
vgl. Köhl

Fa
manche g

Allgemeinen steigen die Siedepunkte der Glieder einer homologen Reihe mit wachsender Kohlenstoffzahl. 2. Bei isomeren Körpern mit gleich-großem Kohlenstoffgehalt sieden die von normaler Structur stets am höchsten; mit der Anhäufung von Methylgruppen fällt der Siedepunkt. Bemerkenswerth ist, dass die niedriger siedenden Isomeren ein größeres specifisches Volum besitzen (B. 15, 2571). 3. Die ungesättigten Verbindungen sieden etwas höher als die Grenzverbindungen.

Der Zusammenhang zwischen den Siedetemperaturen und der chemischen Constitution der Verbindungen wird später bei den einzelnen Gruppen homologer Verbindungen näher erörtert werden.

5. Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogensubstitutionsproducte sind in Wasser sehr wenig löslich oder unlöslich, dagegen lösen sie sich in Alkohol und in Aether, in denen auch die meisten anderen Kohlenstoffverbindungen löslich sind.

Man benutzt die größere Löslichkeit vieler organischer Verbindungen in dem mit Wasser nur in geringem Grade mischbaren Aether, um sie durch Ausschütteln mit Aether in einem Scheidetrichter ihren wässrigen Lösungen zu entziehen.

Je sauerstoffhaltiger ein Körper ist, um so leichter ist er in Wasser löslich, besonders dann, wenn mehrere Sauerstoffatome mit Wasserstoff verbunden, also als Hydroxylgruppen in der organischen Verbindung enthalten sind.

Von den homologen Reihen der Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren sind die Anfangsglieder in Wasser löslich, mit steigendem Kohlenstoffgehalt tritt der Kohlenwasserstoffcharakter in Beziehung auf die Löslichkeit mehr und mehr in den Vordergrund. Die Verbindungen werden schwerer und schwerer in Wasser löslich.

Ausser Wasser, Alkohol und Aether kommen als Lösungsmittel für Kohlenstoffverbindungen noch in Betracht Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylal, Aceton, Eisessig, Essigester, Benzol, Toluol, Xylol, Anilin, Nitrobenzol u. a. m. Eine besondere Rolle spielt der Petrolaether aus amerikanischem Petroleum, zusammengesetzt aus niederen Paraffinen. Er dient sehr häufig dazu, um aus einer Lösung in einigen der genannten Lösungsmitteln, die sich mit Petroläther mischen, eine Kohlenstoffverbindung abzuscheiden, denn sehr viele organische Substanzen sind in Petroläther schwer löslich oder unlöslich.

Die Löslichkeit einer Kohlenstoffverbindung ist eine von der Temperatur abhängige, also für eine bestimmte Temperatur constante Größe, die öfter zum Identitätsnachweis benutzt wird.

Ueber Gesetzmässigkeit der Löslichkeitsverhältnisse isomerer Kohlenstoffverbindungen siehe Carnelley, Phil. Mag. [6] 13, 180, Carnelley u. Thomson, J. ch. S. 53, 801.

Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit von V. Meyer, B. 8, 998, vgl. Köhler Z. anal. Ch. 18, 239.

6. Optische Eigenschaften.

Farbe: Die meisten organischen Verbindungen sind farblos, manche gefärbt; so ist Jodoform gelb, Tetraiodkohlenstoff dunkel-

roth. Mit dem Vorhandensein gewisser Atomgruppen ist besonders bei aromatischen Verbindungen eine bestimmte Färbung verbunden, so sind die Nitroverbindungen mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt, ebenso die Azoverbindungen orange bis roth u. s. w.

Farbstoffe: Technisch von der grössten Bedeutung ist die Eigenschaft zahlreicher gefärbter, fast ausschliesslich aromatischer Verbindungen, sich unmittelbar oder mittelbar mit Hilfe sog. Beizen mit der Pflanzen- und Thierfaser zu verbinden, sie zu färben.

Nach O. N. Witt ist eine aromatische Verbindung ein Farbstoff, wenn sie eine chromophore Gruppe: NO_2 , N_2 u. a. m. enthält und ausserdem in das Chromogen, d. h. die mit einer chromophoren Gruppe versehene Substanz, eine Gruppe von saurem oder basischem Charakter eintritt, z. B. eine oder mehrere HO -, SO_3H -, CO_2H -Gruppen oder eine oder mehrere Amidogruppen (B. 9, 522).

Lichtbrechung. Wie alle durchsichtigen Substanzen haben auch die Kohlenstoffverbindungen ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen.

Brechungscoefficient oder *Brechungsindex* (n) nennt man den Quotienten aus dem Sinus des Brechungswinkels (r) in den Sinus des Einfallswinkels (i). Dieser Quotient ist für jede Substanz eine constante Grösse:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$

Specifisches Brechungsvermögen oder die *Brechungsconstante* (R). Der Brechungsindex (n) ändert sich mit der Temperatur, mithin auch mit dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit. Ihre Beziehung zu einander wird durch die Gleichung:

$$R = \text{const.} = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d_t} \quad (\text{oder weniger genau} = \frac{n - 1}{d_t})^1$$

ausgedrückt, in welcher d_t das spec. Gewicht der Flüssigkeit bei der Temperatur t bedeutet. Diese Constante wird das *specifische Brechungsvermögen* oder die *Brechungsconstante* genannt (B. 15, 1031; 19, 2761); sie ist für jede Temperatur nahezu constant.

Molecularbrechungsvermögen oder *Molecularrefraction* MR nennt man das mit dem Moleculargewicht M einer Substanz multiplicirte specifische Brechungsvermögen: $MR = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)d_t}$

Die Molecularrefraction einer flüssigen Kohlenstoffverbindung ist gleich der Summe der Atomrefractionen (mr , $m'r'$, $m''r''$) der Elemente:

$$MR = amr + bm'r' + cm''r''.$$

a , b , c .. bedeuten die Anzahl der Elementaratome in der Verbindung. Man ermittelt diese Atomrefractionen aus den empirisch

¹⁾ Landolt, Pogg. A. 123, 595, B. 15, 1031; Brühl, B. 19, 2746, 2821; A. 235, 1, 236, 233; B. 20, 2288; Z. phys. Ch. 1, 307; Weegmann, Z. phys. Ch. 2, 218, 257; Ketteler, Z. phys. Ch. 2, 905.

gefundenen Molecularrefractionen in ähnlicher Weise wie die Atomvolumé aus den Molecularvolumen (S. 51). Während man früher annahm, dass jedem Element in seinen Verbindungen nur *eine* Atomrefraction zukommt, haben spätere Untersuchungen ergeben, dass nur die einwerthigen Elemente eine constante Atomrefraction besitzen, während die Atomrefraction der mehrwerthigen Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff, durch ihre Bindungsweise beeinflusst ist.

Man bestimmt die Brechung entweder für die gelbe Natriumlinie (D des Sonnenspectrums) oder für die rothe Wasserstofflinie H_{α} (C des Sonnenspectrums).

Für einwerthig gebundenen Kohlenstoff beträgt die Atomrefraction (r_a) 2,48 (A. 235, 35; B. 22, R. 224). Der Werth der zweiwerthigen Bindung ($C_2=$) beträgt 1,78 (für r_a), derjenige der dreiwerthigen Bindung ($C_2\equiv$) 2,18, d. h. wenn zwei Kohlenstoffatome zweiwerthig gebunden sind, so beträgt ihre Atomrefraction $2 \times 2,48 + 1,78 = 6,74$, bei dreiwerthiger Bindung aber $4,96 + 2,18 = 7,14$.

Es ist daher klar, dass man durch Ermittlung der Molecularrefractionen wichtige Aufschlüsse erhält über die Bindungsweise der Atome in dem Molecül einer Kohlenstoffverbindung (Landolt Brühl). So bestätigt die um $3 \times 1,78 = 5,34$ Einheiten grössere Molecularrefraction der Benzolkörper das aus chemischen Gründen angenommene Bestehen von 3 zweiwerthigen Kohlenstoffbindungen im Benzolkern (B. 20, 2288; 24, 666). Indessen haben die obigen Gesetzmässigkeiten meist nur für Körper von geringem Dispersions- oder Zerstreungsvermögen (wie die Fettkörper) genaue Geltung; bei Substanzen, die eine stärkere Dispersion besitzen als der Zimmtalkohol, ist die Molecularrefraction nicht mehr zu Constitutionsbestimmungen geeignet (B. 19, 2746; 24, 1823).

Zu einer ausserordentlich rasch ausführbaren Beobachtung wurde die Bestimmung des Brechungsvermögens durch die Einführung des sog. „Totalreflectometers“ von Pulfrich, welches bei genügender Genauigkeit viel bequemer als ein Spectrometer zu handhaben ist¹⁾.

Optisches Drehungsvermögen²⁾, Ablenkung der Polarisations-ebene durch flüssige oder gelöste Kohlenstoffverbindungen. 1815 entdeckte Biot, dass eine Menge in der Natur vorkommender organischer Substanzen die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken vermögen, z. B. Terpentinöl, Lösungen von Zucker, Kampher und Weinsäure. Er

¹⁾ C. Pulfrich: Das Totalreflectometer und das Refractometer für Chemiker, ihre Verwendung in der Krystalloptik und zur Untersuchung der Lichtbrechung von Flüssigkeiten. Leipzig 1890.

²⁾ Landolt: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die praktische Anwendung desselben. Braunschweig 1879.

stellte 1817 fest, dass auch die Terpentindämpfe die Ebene des polarisirten Lichtes ablenken und schloss daraus, dass die Fähigkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken, eine Eigenschaft der chemischen Moleculé sei. *Optisch active Kohlenstoffverbindungen* nennt man, wie oben (S. 34) bereits erwähnt, derartige Kohlenstoffverbindungen, welche die Eigenschaft haben, die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken, zu „drehen“.

Specificsches Drehungsvermögen $[\alpha]$. Die Drehung (der Winkel α) ist proportional der Länge l der drehenden Schicht (üblicher Weise in Decimetern ausgedrückt), daher der Ausdruck $\frac{\alpha}{l}$ eine constante Grösse.

Um aber Substanzen von verschiedener Dichte, von denen auf die gleiche Schicht sehr ungleiche Massen kommen, miteinander vergleichen zu können, muss man dieselben auf die gleiche Dichte beziehen und daher die Drehung durch das spec. Gewicht d der Substanz bei einer bestimmten Temperatur dividiren. Man nennt den Quotienten $[\alpha]$ das *specificsche Drehungsvermögen*:

$$[\alpha]_D \text{ oder } [\alpha]_l = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

$[\alpha]_D$ nennt man das specificsche Drehungsvermögen für die Natriumlinie D, $[\alpha]_l$ das specificsche Drehungsvermögen für die Uebergangsfarbe.

Für feste active Substanzen, die in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst sind, ändert sich der obige Ausdruck für $[\alpha]$ in:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p}$$

In diesem Ausdruck bedeutet d das spec. Gew. der Lösung, p die Menge der Substanz in Grammen in 100 g der Lösung.

Dieses specificsche Drehungsvermögen ist für jede Substanz bei einer bestimmten Temperatur eine constante Grösse; sie variirt aber mit der Temperatur und wird ferner durch die Natur, wie auch durch die Menge des Lösungsmittels beeinflusst. Es muss daher bei der Angabe des specif. Drehungsvermögens von gelösten Substanzen stets auch die Temperatur und der Procentgehalt der Lösung angegeben werden. Indem man durch Untersuchung einer Anzahl von Lösungen verschiedener Concentration den Einfluss des Lösungsmittels feststellt, kann man die wahre specificsche Rotation, oder die wahre Drehungsconstante der reinen Substanz, welche man mit AD bezeichnet, berechnen.

Moleculares Drehungsvermögen nennt man das Product aus dem specif. Drehungsvermögen $[\alpha]$ und dem Moleculargewicht P . Da diese Zahlen meist sehr gross werden, benutzt man den hundertsten Theil der Moleculargewichte und hat:

$$[M] = \frac{P \cdot [\alpha]}{100}$$

Ueber den Einfluss inactiver Substanzen auf das Drehungsvermögen s. B. 21, 191, 2586, 2599.

Die zweckmässigsten Apparate zur Bestimmung der Drehung sind in dem oben angezogenen Werk von Landolt besprochen (s. S. 59, Anm. 2).

Pasteur zeigte 1848 zuerst, dass bei optisch activen Kohlenstoffverbindungen, wie der Weinsäure und ihren Salzen, das Drehungsvermögen

meist im
dem Auf
der stere
andergese
optisch ac
digen Wir
und Le B
Activität e
metrische

So
Kohlenstof
atome. A
atome ent
polarisirte
drehende
meren Ve
inactiven
säure, den
die durch
hebt, wie
Umwandlu
ten bleibt,
halten sin
Aus den z
dem activ
u. s. w.,
sche Bern

Bis
bindung u
dargestell
dies darau
bildet wer
polymeren

Ab
Kohlenstof
asymmetri
drehenden

Sp
optisch a
Pasteur
Traubensä
die sicher
oder Rau

1. M
spaltbaren
namentlich
die eine n

aus
aus
aus
aus

meist im Zusammenhang mit der Krystallform steht und gewöhnlich von dem Auftreten hemiëdrischer Flächen begleitet ist. Bei der Besprechung der stereochemischen oder raumchemischen Theorie wurde bereits auseinandergesetzt, dass schon Pasteur den asymmetrischen Bau der Molecüle optisch activer Kohlenstoffverbindungen als die Ursache dieser merkwürdigen Wirkung auf das polarisirte Licht ansah. Nach der von van t' Hoff und Le Bel in die Wissenschaft eingeführten *Hypothese* ist die optische Activität einer organischen Verbindung an das Vorhandensein eines „*asymmetrischen Kohlenstoffatoms*“ geknüpft (S. 35).

So weit untersucht, enthalten in der That sämmtliche optisch active Kohlenstoffverbindungen ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome. Aber zahlreiche Verbindungen, welche asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, sind flüssig oder in Lösung ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht, sei es dass sich zwei entgegengesetzte, aber gleichviel drehende Molecüle mit einander zu dem Molecül einer physikalisch polymeren Verbindung vereinigt haben wie bei der inactiven Milchsäure, der inactiven Aepfelsäure, dem inactiven Asparagin, der inactiven Asparaginsäure, der Traubensäure u. a. m., oder dass die eine Hälfte des Molecüls die durch die andere Hälfte des Molecüls hervorgebrachte Drehung aufhebt, wie bei der Mesoweinsäure. Ferner ist es erwiesen, dass bei der Umwandlung von activen Körpern in andere Derivate die Activität erhalten bleibt, so lange in letzteren noch asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind; schwindet die Asymmetrie, so werden die Derivate inactiv. Aus den zwei activen Weinsäuren entstehen zwei active Aepfelsäuren, aus dem activen Asparagin entstehen active Asparaginsäure, active Aepfelsäure u. s. w., während die durch weitere Reduction zu erhaltende symmetrische Bernsteinsäure inactiv ist.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, eine optisch active Kohlenstoffverbindung unmittelbar darzustellen. Die aus inactiven Substanzen künstlich dargestellten asymmetrischen Verbindungen sind inactiv. Es erklärt sich dies daraus, dass dabei beide Modificationen in gleichgrossen Mengen gebildet werden und das Bestreben besitzen zu den inactiven physikalisch polymeren Molecülen zusammenzutreten.

Aber auf mittelbare Weise lässt sich die Synthese optisch activer Kohlenstoffverbindungen verwirklichen, weil es möglich ist, optisch inactive asymmetrische Substanzen, deren Molecül aus einem rechts- und linksdrehenden Molecül zusammengesetzt ist, in ihre Bestandtheile zu zerlegen.

Spaltung optisch inactiver Kohlenstoffverbindungen in ihre optisch activen Componenten. Die Methoden zur Spaltung sind von Pasteur 1848 bei seiner Untersuchung der traubensauren Salze und der Traubensäure ermittelt worden. Die klassische Arbeit Pasteur's enthält die sicheren experimentellen Grundlagen für die Theorie der *Stereochemie* oder *Raumchemie* des Kohlenstoffs (S. 35).

1. Methode. Bringt man in der wässrigen Lösung einer inactiven spaltbaren Kohlenstoffverbindung die geeigneten Spross- oder Spaltpilze, namentlich Pilselschimmel: *penicillium glaucum*, zum Wachsen, so wird die eine active Modification durch die Lebensthätigkeit des Pilzes zerstört:

- aus *Traubensäure* entsteht *Linksweinsäure*,
- aus *inactivem Amylalkohol*: *Rechtsamylalkohol*,
- aus *Methylpropylcarbinol*: *Linksmethylpropylcarbinol*,
- aus *Propylenglycol*: *Linkspropylenglycol* u. s. w.

Von derselben optisch inactiven Substanz lässt der eine Pilz die eine, ein anderer Pilz die andere Modification unverändert:

aus *synthetischer inactiver Mandelsäure* wird durch *Penicillium glaucum* oder *Bacterium termo*: *Rechtsmandelsäure*, durch *Saccharomyces ellipsoïdëus* oder *Schizomyces*: *Linksmandelsäure*.

2. Methode, beruhend auf der Spaltung durch Krystallisation von Salzen. Diese Methode ist also nur auf optisch inactive Verbindungen anwendbar, die Salze zu bilden vermögen.

a. Anorganische Salze optisch inactiver spaltbarer Kohlenstoffverbindungen liefern, bei der richtigen Temperatur zur Krystallisation gebracht, in Folge der verschiedenen Löslichkeit Krystalle der Salze der optisch activen Componenten meist mit hemiëdrischen Flächen, *enantiomorphe Krystallformen*. Aus einer Lösung von traubensaurem Natriumammonium krystallisiren unter 28° hemiëdrische Krystalle von rechts- und linksweinsaurem Natriumammonium (B. 19, 2148).

b. Optisch active Salze optisch inactiver spaltbarer Kohlenstoffverbindungen spalten sich noch leichter. Inactive Säuren spalten sich, wie ebenfalls zuerst von Pasteur an der Traubensäure beobachtet wurde, mittelst activer Basen, wie namentlich Cinchonin und Chinin, was darauf beruht, dass die Löslichkeitsunterschiede dieser Salze der verschieden drehenden Säuren weit grösser sind, als bei den anorganischen Salzen derselben Säuren.

Die letztere Methode ist von Ladenburg zuerst verwendet worden, um *inactive Basen* zu spalten, indem er die Salze derselben mit einer activen Säure bereitete. Auf diese Weise gelang es ihm, synthetisches inactives Coniin (*α-n-Propylpiperidin*) mittelst Rechtsweinsäure in seine optisch activen Componenten zu zerlegen und damit die völlige Synthese des ersten optisch activen Pflanzenalkaloïdes, des im Schierling vorkommenden *Conin's* (s. dieses), zu bewirken.

Kohlenstoffverbindungen, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, hat man mit Hilfe dieser Methoden nicht zu spalten vermocht (A. 239, 164; B. 18, 1394).

Umwandlung optisch activer Substanzen in ihre optisch inactiven Modificationen. Während sich die löslichen Salze optisch inactiver spaltbarer Kohlenstoffverbindungen bei der Krystallisation unter den richtigen Temperaturbedingungen spalten lassen, vereinigen sich andererseits manche wieder zu dem Salz der inactiven Verbindung besonders, wenn letzteres schwer löslich ist. Lösungen von links- und rechtsweinsaurem Calcium geben beim Vermischen einen Niederschlag des schwerer löslichen traubensauren Calciums. Die freien optisch activen Modificationen verbinden sich in Lösung und beim Vermischen meist sehr leicht zu der inactiven spaltbaren Modification z. B. Links- und Rechtsweinsäure zu Traubensäure. Ebenso verhalten sich die Ester dieser Säuren: Links- und Rechtsweinsäuremethylester vereinigen sich direct und in Lösung zu Traubensäuremethylester (B. 18, 1397). Hierzu kommt noch, dass durch energische Reactionen oder durch Erhitzen die activen Formen leicht in die inactiven Formen umgewandelt werden, z. B. die Rechtsweinsäure bei 175° in Traubensäure, bei 165° in Mesoweinsäure; Rechts- und Linksmandelsäure bei 180° in inactive Mandelsäure.

De
beim Erhit
durch Salz
det werden
activer Sub
ner, R. M

Uel
verbindung
stellte Ph
der *Mass*
vier verse
wirkten Sa
sur la diss
Genève 18

Ma
dass durch
des polaris
selben in
umkreisen
Einflüsse v
mögen von
auch wech
electrische

Sp
der Drehu
wenn der
die sich u
Einheit d
Temperat
hervorbrin

Mo
magnetisch
keitschiel
schnitt je
wieder da
Mit
vermögens
gedehntem
Abhandlun
Rotationsv
anordnung

Be
cität zu
erster Kl
zweiter K
gleichzeit

Dem entsprechend entstehen durch Zersetzung der Eiweissstoffe beim Erhitzen mit Baryt inactives Lencin, Tyrosin und Glutamin, während durch Salzsäure bei einer niederen Temperatur die activen Formen gebildet werden (B. 18, 388). Ueber einen Versuch den Uebergang optisch activer Substanzen in ihre inactiven Modificationen zu erklären s. A. Werner, R. Meyer's J. 1, 130).

Ueber den Einfluss der chemischen Constitution der Kohlenstoffverbindungen auf Richtung und Aenderung ihres Drehungsvermögens stellte Philippe A. GUYE Betrachtungen an, indem er die Aenderung der Massen der mit den asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen vier verschiedenartigen Atome oder Atomgruppen und die dadurch bewirkten Schwerpunktsverschiebungen der Molecüle berücksichtigte: Étude sur la dissymétrie moléculaire: Arch. d. scienc. phys. et nat. [3] 26, 97, Genève 1891).

Magnetisches Drehungsvermögen. 1846 entdeckte Faraday, dass durchsichtige, isotrope, optisch inactive Körper die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes zu drehen vermögen, wenn man eine Säule derselben in ein magnetisches Feld bringt oder von einem electrischen Strom umkreisen lässt. Die Fähigkeit der Drehung dauert nur so lange als jene Einflüsse wirken, und dies unterscheidet das magnetische Drehungsvermögen von dem Rotationsvermögen optisch activer Kohlenstoffverbindungen; auch wechselt es mit der Lage der Magnetpole oder der Richtung des electrischen Stromes.

Specifisches magnetisches Drehungsvermögen heisst die Grösse der Drehung, welche die Polarisationssebene eines Lichtstrahles erfährt, wenn derselbe durch eine Flüssigkeitsschicht von bestimmter Dicke, die sich unter dem Einfluss eines Magneten befindet, hindurchgeht. Als Einheit dient die Drehung, welche eine Wasserschicht von gleichhoher Temperatur und gleichgrosser Dicke in demselben magnetischen Felde hervorbringen würde.

Moleculares magnetisches Drehungsvermögen. Das moleculare magnetische Drehungsvermögen gibt die Grösse der Drehung durch Flüssigkeitsschichten an, deren Dicke so gewählt ist, dass sie bei gleichem Querschnitt je ein Moleculargewicht enthalten würden; als Einheit kann dabei wieder das moleculare Drehungsvermögen des Wassers dienen.

Mit der Aufsuchung der Beziehungen des magnetischen Drehungsvermögens zur Constitution der Kohlenstoffverbindungen hat sich in ausgedehntem Maasse W. H. Perkin sen. beschäftigt. Eine zusammenfassende Abhandlung, welche die Ergebnisse der Bestimmung des magnetischen Rotationsvermögens von 140 Kohlenstoffverbindungen, sowie die Versuchsanordnung enthält, s. B. 17, R. 549.

7. Electrische Leitfähigkeit.

Bekanntlich sondern sich die Substanzen, welche die Electricität zu leiten vermögen, in zwei scharf getrennte Klassen, in Leiter erster Klasse, die direct ohne Veränderung leiten, und in Leiter zweiter Klasse, welche die Electrolyte darstellen, und die nur unter gleichzeitiger Zerlegung in zwei Ionen leitfähig sind. Die Leit-

fähigkeit kann auch als ein Widerstand aufgefasst werden, welchen der Leiter dem Durchgang der Electricität entgegensetzt; dieser Widerstand hat den reciproken Werth der Leitfähigkeit. Als Maass der Leitfähigkeit oder des Leitwiderstandes wird gewöhnlich die Quecksilbereinheit angenommen, welche einer Säule Quecksilber von einem Quadratmillimeter Querschnitt und einem Meter Länge bei der Temperatur von 0° entspricht.

Die Untersuchungen von Ostwald haben ergeben, dass die Leitfähigkeit der Electrolyte in naher Beziehung zur chemischen Affinität steht und ein directes Maass der chemischen Affinität der Säuren und Basen darstellt; es hat daher die Bestimmung der Leitfähigkeit der Electrolyte (in wässriger Lösung), zu denen auch alle organischen Säuren und ihre Salze gehören, ein wesentliches Interesse auch für die Kohlenstoffverbindungen.

Eine einfache und genaue Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Electrolyte ist von Fr. Kohlrausch (Wied. A. 11, 653) angegeben worden und hat durch Ostwald (J. pr. Ch. 32, 300; 33, 352; Z. phys. Ch. 2, 561) weitere Ausführung gefunden. Sie beruht auf der Anwendung von Wechselströmen, die mittelst einer Inductionsspirale erzeugt werden, wodurch der störende Einfluss der galvanischen Polarisation unschädlich gemacht wird.

Man bezieht die Leitfähigkeit der Electrolyte nicht auf den Procentgehalt ihrer wässrigen Lösungen, sondern (da die Leitung durch die aequivalenten Ionen vermittelt wird) auf solche Lösungen, welche ein Molecül oder ein Aequivalent der Substanz in Grammen enthalten, und nennt diesen Werth die moleculare (oder aequivalente) Leitfähigkeit der Substanz (Z. phys. Ch. 2, 567).

Das grösste moleculare Leitvermögen besitzen die starken Säuren, sodann die Aetzalkalien und die Salze der Alkalien; die meisten organischen Säuren dagegen (wie die Essigsäure) sind in freiem Zustande schlechte Leiter, während sie in ihren Alkalisalzen sich der Leitfähigkeit der Salze der starken Säuren nähern. Die moleculare Leitfähigkeit nimmt durchgehends mit der Temperatur um 2 Procent ihres Werthes zu. Ferner wächst die Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung, und zwar bei den schlechten Leitern weit rascher als bei den guten Leitern, und strebt bei beiden einem Maximalwerth zu, der bei den guten Leitern schon bei einer Verdünnung von etwa 1000 Litern auf das Grammmolecül erreicht wird, bei den schlechten Leitern (wie Essigsäure) aber erst bei unendlich grosser Verdünnung, und daher bei den letzteren praktisch nicht bestimmbar ist.

Sehr bemerkenswerth ist die verschiedene Zunahme der molecularen Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung bei den Alkalisalzen aller Säuren, und zwar sowohl der starken Säuren als auch der schwachen (zu denen die meisten organischen Säuren gehören) je nach ihrer Basicität. Diese Zunahme beträgt zwischen den Verdünnungen von 32 Liter und 1024 Liter per Aequivalent der Substanz bei den Natriumsalzen der einbasischen Säuren gegen 10–13 Einheiten, der zweibasischen gegen 20–25, der

dreibasischen
 basischen
 Es
 fähigkeit
 mung de
 (Ostwal
 Ein
 keit erla
 tion der
 keit ode
 Salze da
 Na
 sind die
 ihre Jone
 Gesetzen
 punktsen
 Ebenso
 fähigkeit
 rungsge
 der freie
 Die
 sociation
 Der Disso
 Jonen ge
 Verhältnis
 der maxi
 Letztere
 sind, nich
 molecular
 werthe d
 (41,1) ab
 Da
 Electrolyt
 dünnung
 tion der
 Volumen
 (m) findet
 welche d
 2, 36, 270
 Werthe m
 Z. phys.
 Die
 Richt

dreibasischen gegen 28—31, der vierbasischen gegen 40 und der fünf-basischen Säuren gegen 50 Einheiten.

Es bietet sich daher in der Ermittlung der Zunahme der Leitfähigkeit der Säuren in ihren Natriumsalzen ein Mittel zur Bestimmung der Basicität und mithin der Moleculargrösse der Säuren dar (Ostwald, Z. phys. Ch. 1, 74, 97; 2, 901; Walden, *ibid.* 1, 530; 2, 49).

Eine noch grössere Bedeutung hat die moleculare Leitfähigkeit erlangt durch die Deutung derselben als das Maass der Dissociation der Electrolyte, welche zugleich das Maass der Reactionsfähigkeit oder chemischen Affinität, zunächst der Säuren, Basen und Salze darstellt.

Nach der electrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius sind die Electrolyte in wässriger Lösung mehr oder weniger in ihre Ionen zerlegt, wodurch die Abweichungen von den allgemeinen Gesetzen der Lösungen (beim osmotischen Druck, bei der Gefrierpunktserniedrigung u. s. w., s. S. 16) eine einfache Erklärung finden. Ebenso äussert sich die Dissociation auch in der molecularen Leitfähigkeit, welche auf dem Grade der Dissociation und der Wanderungsgeschwindigkeit der freien Ionen beruht und direkt der Menge der freien Ionen proportional ist.

Die moleculare Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung und Dissociation zu und erreicht, wenn letztere vollendet ist, ihr Maximum (μ_{∞}). Der Dissociationsgrad (m) (oder der Bruchtheil des Electrolyten, der in Ionen gespalten ist) bei einer beliebigen Verdünnung ergibt sich aus dem Verhältniss der molecularen Leitfähigkeit bei dieser Verdünnung (μ) zu der maximalen Leitfähigkeit (bei unendlicher Verdünnung):

$$m = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}.$$

Letztere (μ_{∞}) kann bei den freien org. Säuren, die meist schlechte Leiter sind, nicht direct gemessen werden (S. 64); man ermittelt sie aus der molecularen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze, indem man von dem Grenzwerthe der letzteren die Wanderungsgeschwindigkeit des Natriumions (41,1) abzieht und diejenige des Wasserstoffions (285,8) zuaddirt.

Da mithin die moleculare Leitfähigkeit auf der Dissociation der Electrolyte in ihre Ionen beruht, so muss ihre Veränderung mit der Verdünnung der Lösung nach denselben Gesetzen erfolgen, wie die Dissociation der gasförmigen Körper. Dieser Einfluss der Verdünnung oder des Volumen (v) auf die moleculare Leitfähigkeit oder den Dissociationsgrad (m) findet daher ihren Ausdruck in der Gleichung

$$\frac{m^2}{v(1-m)} = K,$$

welche das sog. Verdünnungsgesetz von Ostwald darstellt (Z. phys. Ch. 2, 36, 270). Dieses Gesetz hat durch die Uebereinstimmung der berechneten Werthe mit den beobachteten völlige Bestätigung gefunden (van t'Hoff, Z. phys. Ch. 2, 777).

Die Grösse K hat für jede einbasische Säure bei allen Verdünnungen

denselben Werth, ist daher für jede Säure eine charakteristische Grösse und stellt das Maass ihrer chemischen Affinität dar. Die Bestimmung dieser Affinitätsconstanten von über 240 Säuren durch Ostwald hat ergeben, dass dieselben in nahen Beziehungen zu der Zusammensetzung und der Constitution der organischen Säuren stehen (Z. phys. Ch. **3**, 170, 241, 369). Litteratur s. Walden, Z. phys. Ch. **8**, 833. Affinitätsgrössen stereoisomerer Stickstoffverbindungen: Hantzsch und Miolatti, B. **25**, R. 844.

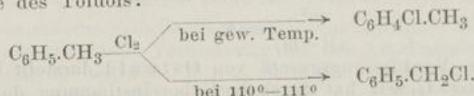
Anhang: Bestimmung von Affinitätscoefficienten: Conrad, Hecht und Brückner, Z. phys. Ch. **3**, 450; **4**, 273, 631; **5**, 289. Lellmann, B. **22**, 2101; A. **260**, 269; **263**, 286; **270**, 204, 208; **274**, 121, 141, 156. Nernst, R. M. J. **2**, 31.

Wirkung von Wärme, Licht und Electricität auf Kohlenstoffverbindungen.

1. Wirkung der Wärme.

Die am heftigsten aufeinander einwirkenden Substanzen reagiren selbst unter dem stärksten Druck, also der innigsten Berührung ihrer Molecüle bei sehr niedrigen Temperaturen (Raoul Pictet: Arch. d. Scienc. phys. et nat. de Genève 1893) nicht mehr zusammen. Immer ist eine bestimmte Temperatur für das Eintreten einer chemischen Wirkung nöthig. Die Heftigkeit einer Reaction, die Zeit, innerhalb der sie verläuft, hängt wesentlich von der Höhe der Temperatur der aufeinander wirkenden Substanzen ab, und daher ist die Ermittlung des Temperatur-Optimums eine für den Verlauf einer Reaction sehr wichtige Aufgabe. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die bei chemischen Vorgängen frei werdende Wärme häufig die anfängliche Reactionstemperatur rasch bis zur Zersetzungstemperatur steigert. In solchen Fällen hat man die Heftigkeit der Reaction zu brechen durch Abkühlung oder Anwendung indifferenten Verdünnungsmittel, in welchen die aufeinander reagirenden Substanzen vor der Reaction gelöst werden.

Wie sehr auch die Art und Weise der Wirkung von der Temperatur abhängig ist, zeigt besonders deutlich die Einwirkung von Chlor auf Toluol (s. d.) oder Methylbenzol. Bei gewöhnlicher Temperatur substituirt das Chlor Wasserstoff der Phenyl-, bei Siedetemperatur Wasserstoff der Methylgruppe des Toluols:



Zahlreiche ähnliche Beobachtungen sind bekannt.

Im Allgemeinen sind die Kohlenstoffverbindungen viel weniger beständig gegen Hitze als die anorganischen Verbindungen. Schon bei Be-

sprechung der qualitativen Prüfung der organischen Verbindungen wurde erwähnt, dass viele Kohlenstoffverbindungen sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohle zersetzen. Beim Erhitzen mancher Kohlenstoffverbindungen entstehen — unter glatter Abspaltung von Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, Wasser, Ammoniak — Verbindungen, welche in der Hitze beständiger sind, von der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome im Molecül, häufig von ringförmiger Structur.

Andere Kohlenstoffverbindungen lagern sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck um ohne Aenderung der Moleculargrösse, wieder andere polymerisiren sich. Die unter gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtigen Verbindungen zersetzen sich beim Leiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren und es entstehen meist unter theilweiser Verkohlung neue Verbindungen. Unter Abspaltung von Wasserstoff, Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, Wasser, Ammoniak treten schon vorher miteinander gebundene Kohlenstoffatome in dichtere Bindung, vorher überhaupt nicht miteinander gebundene Kohlenstoffatome vereinigen sich oft unter Bildung carbocyclischer und heterocyclischer Verbindungen, es finden sog. *Pyrocondensationen* statt (B. 11, 1214).

Im speciellen Theil dieses Lehrbuches werden wir derartigen Wirkungen der Wärme so häufig begegnen, dass es überflüssig erscheint an dieser Stelle Beispiele für die einzelnen Arten von Reactionen zusammenzustellen.

Nur auf den Steinkohlentheer möge hier ausdrücklich hingewiesen werden, welcher die flüssigen bei der Zersetzung der Steinkohlen durch Hitze auftretenden Verbindungen enthält. In diesem für die Entwicklung der organischen Chemie sowohl in wissenschaftlicher als in technischer Richtung (Theerfarbenfabrikation) von der grössten Bedeutung gewordenen Ausgangsmaterial sind hauptsächlich in der Hitze beständige carbo- und heterocyclische Verbindungen enthalten z. B.

	C_6H_6	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$
	Benzol	Naphthalin	Anthracen, Phenanthren
C_4H_4S	C_5H_5N	C_9H_7N	$C_{13}H_9N$
Thiophen	Pyridin	Chinolin u. Isochinolin	Acridin.

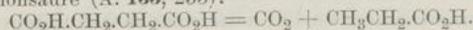
2. Wirkung des Lichtes.

Das Licht übt auf viele Kohlenstoffverbindungen eine mächtige Wirkung aus. Den in dieser Hinsicht aus der anorganischen Chemie bekannten Reactionen stellen sich ähnliche in dem Gebiete der organischen Chemie zur Seite.

Das Licht vermag die Spaltung, die Umlagerung und die Synthese von Kohlenstoffverbindungen zu veranlassen. Wie

die Halogenverbindungen des Silbers unter Silberabscheidung zerfallen, so werden durch das Licht z. B. die *Jodalkyle* allmählich zerlegt, Jod wird abgeschieden und die vorher farblosen Flüssigkeiten werden erst gelb, schliesslich dunkelbraun gefärbt. *Aethylquecksilberjodid* zerfällt in Quecksilberjodür und Butan. Aber auch zahlreiche andere Kohlenstoffverbindungen werden erfahrungsgemäss mehr oder weniger rasch zersetzt, wenn man sie dem Sonnenlicht aussetzt. Derartige Körper müssen im Dunkeln oder in aus braunem Glase angefertigten Gefässen aufbewahrt werden, welche die chemisch wirksamen Strahlen des Sonnenlichtes absorbieren. Technisch von besonderer Wichtigkeit ist es, wenn ein organischer Farbstoff dem Sonnenlicht widersteht, die meisten sind nicht „lichtecht“, sie werden gebleicht.

Von den durch Sonnenlicht verursachten Zersetzungsreactionen sei noch die Umwandlung hervorgehoben, welche eine mit Uranoxydsalz versetzte *Bernsteinsäurelösung* zeigt: unter Abspaltung von Kohlensäure entsteht Propionsäure (A. 133, 253):

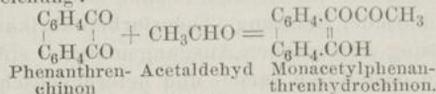


Setzt man eine Benzollösung von *Anthracen* (s. d.) dem Sonnenlicht aus, so wandelt es sich in eine polymere Modification: *Paranthracen* um.

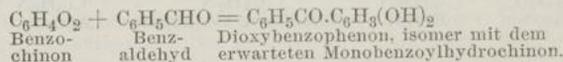
Aehnlich der im Sonnenlicht sich vollziehenden Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoff erfolgt die Verbindung von *Kohlenoxyd* und Chlor zu *Kohlenoxychlorid* oder *Phosgen* (Davy):



Dass die chemische Wirkung des Sonnenlichtes einer weit ausgehnteren Anwendung fähig ist, als sie bis jetzt erfahren hat, und durch sie spielend Verbindungen erzeugt werden, „die wir auf chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden darzustellen vermögen“, zeigen Versuche von Klinger. Er fand, dass ätherische Lösungen von Benzochinon, Benzil und Phenanthrenchinon reducirt werden, wobei Aldehyd entsteht; ferner, dass sich Acetaldehyd, Isovaleraldehyd, Benzaldehyd unter dem Einfluss des Sonnenlichtes mit Phenanthrenchinon verbinden gemäss der Gleichung:



Mit Benzochinon vereinigen sich Isovaleraldehyd und Benzaldehyd ebenfalls unmittelbar, aber in noch merkwürdigerer Weise, indem eine *Kernsynthese* (S. 79) stattfindet. Die Reaction verläuft mit Benzaldehyd nach der Gleichung:

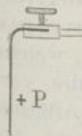


Besonders wichtig verspricht das Studium dieser Reactionen für die Beurtheilung der chemischen Vorgänge in den Pflanzen zu werden.

3. Wirkung der Electricität.

Die Wirkungen der Electricität auf organische Substanzen sind noch sehr wenig untersucht, aber einige der Reactionen, welche mit Hilfe der Electricität verwirklicht worden sind, haben eine her-

vorragend
verbindu
Kohlenst
des elect
dass sich
man dem
einer Wa
Fig
Synthese



El
sich Ace
miteinand
setzen sic
CH
||
CH
Ar
einbasisc
Strom ze
Die folge

Von Kek
die Berns
Dicarbons
und Itaco
bei unges
Crum B
von Dicar
tralen Es
Bernstein
R. 369).
sung vo
(B. 26, R

vorragende Bedeutung für die synthetische Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Die einzige Methode, um freien Wasserstoff mit freiem Kohlenstoff unmittelbar zu vereinigen, besteht in der Einwirkung des electrischen Funkens auf beide Elemente. Berthelot zeigte, dass sich Kohlenstoff und Wasserstoff zu Acetylen verbinden, wenn man den electrischen Flammenbogen zwischen Kohlenstoffspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugt: $2C + H_2 = CH \equiv CH$.

Fig. 9 veranschaulicht den Apparat, in dem diese wichtige Synthese ausgeführt wurde (A. chim. phys. [3] 67, 52; [4] 9; 13, 143).

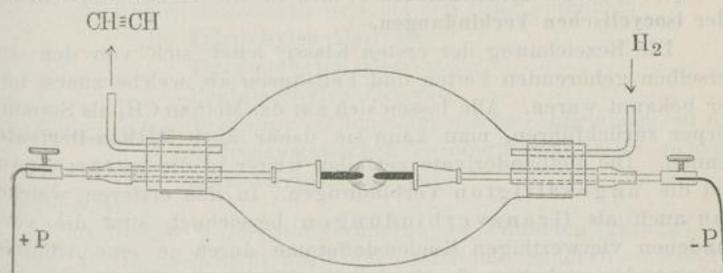
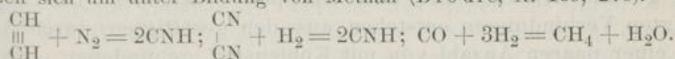
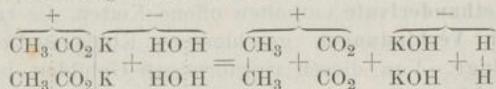


Fig. 9.

Ebenfalls unter dem Einfluss electrischer Entladungen vereinigen sich Acetylen und Stickstoff (A. 150, 60), sowie Cyan und Wasserstoff miteinander zu Blausäure (C. r. 76, 1132), Kohlenoxyd und Wasserstoff setzen sich um unter Bildung von Methan (Brodie, A. 169, 270).



Andrerseits hat Kolbe die wässrigen Lösungen der Kaliumsalze einbasischer Carbonsäuren, vor allem Kaliumacetat durch den electrischen Strom zerlegt und hierdurch Dimethyl oder Aethan synthetisch dargestellt. Die folgende Gleichung veranschaulicht den Zerfall des Kaliumacetats:



Von Kekulé wurde diese Reaction auf gesättigte Dicarbonsäuren: auf die Bernsteinsäure, von ihm und später von Aarland auf die ungesättigten Dicarbonsäuren: Fumarsäure, Maleinsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Itaconsäure übertragen (A. 131, 79; J. pr. Ch. [2] 6, 256; 7, 142), wobei ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen: Aethylen, Acetylen, Allylene. Crum Brown und J. Walker zogen die Kaliumsalze der sauren Ester von Dicarbonsäuren in den Kreis dieser Reactionen und erhielten die neutralen Ester zweibasischer Säuren, z. B. aus aethylmalonsäurem Kalium: Bernsteinsäure-diaethylester (A. 261, 107; B. 24, R. 36; A. 274, 41; B. 26, R. 369). Mulliken erhielt bei der Electrolyse einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäurediaethylester: Aethantetracarbonsäureester (B. 26, R. 844).

Eintheilung der Kohlenstoffverbindungen.

Auf Grund der chemischen Verkettung der Kohlenstoffatome und des durch dieselbe bedingten Gesamtcharakters kann man die Kohlenstoffverbindungen in zwei Hauptklassen eintheilen: in die Klasse der **Fettverbindungen** oder **aliphatischen Substanzen** (von *άλειφα*, Fett) oder **Methanderivate** und in die Klasse der **carbo- oder isocyclischen Verbindungen**.

Die Bezeichnung der ersten Klasse leitet sich von den zu derselben gehörenden Fetten und Fettsäuren ab, welche zuerst näher bekannt waren. Alle lassen sich auf das Methan CH_4 als Stammkörper zurückführen, man kann sie daher auch **Methan-Derivate** nennen. Die Methanderivate zerfallen weiter in die gesättigten und die ungesättigten Verbindungen. In den ersteren, welche man auch als Grenzverbindungen bezeichnet, sind die verbundenen vierwerthigen Kohlenstoffatome durch je eine Affinität mit einander verkettet (durch einfache Bindung); die Anzahl der noch sättigungsfähigen Affinitäten von n Kohlenstoffatomen beträgt daher $2n + 2$ (S. 26). Die allgemeine Formel der Grenzverbindungen ist $\text{C}_n\text{X}_{2n+2}$, wo X die Affinitäten der direct an Kohlenstoff gebundenen Elemente oder Gruppen bezeichnet. Die ungesättigten Verbindungen entstehen aus den gesättigten durch Austritt einer paaren Anzahl von mit Kohlenstoff gebundenen einwerthigen Atomen oder Atomgruppen. Je nach der Zahl der noch sättigungsfähigen Affinitäten unterscheidet man die Reihen C_nX_{2n} , $\text{C}_n\text{X}_{2n-2}$ u. s. w.

Die **Methanderivate** enthalten offene Ketten, die **carbo- oder isocyclischen Verbindungen** geschlossene Kohlenstoffketten oder Kohlenstoffringe. Von diesen ringförmigen Gebilden beansprucht der aus 6 Kohlenstoffatomen bestehende Ring mit 6 freien Valenzen eine besondere Bedeutung. Von ihm leiten sich die Substanzen ab, die man nach Kekulé mit dem Namen der **aromatischen Verbindungen** oder **Benzolderivate** belegte. Die Bedeutung dieser Gruppe verschaffte ihr eine Sonderstellung in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. In der That zeigen die aromatischen Verbindungen, verglichen mit den aliphatischen Verbindungen, eine so grosse Verschiedenheit des chemischen Verhaltens, dass man sie früher als zweite Klasse der Kohlenstoffverbindungen der ersten Klasse den aliphatischen Verbindungen entgegensetzte. Mit den Fort-

schritten
Substanz
stoffato
substanz
die sog
mehr Wa
aromatis
schen Cl
hen dies
oder für

sie bilde

anschlie

Za

deren Bi

stoff-, S

M

dungen

diese Su

offener

tung vo

und in

Anzahl

Meyer

der Pfla

theilen

Ringes,

stanzen

lassen,

derartig

nach de

die Che

theilung

I.

II.

III.

Anhang

sritten der organischen Chemie wurden jedoch immer zahlreichere Substanzen aufgefunden, die zwar ringförmig gebundene Kohlenstoffatome enthielten, aber im chemischen Charakter den Fettsubstanzen näher stehen als den aromatischen Verbindungen. Schon die sogenannten hydroaromatischen Verbindungen nähern sich je mehr Wasserstoffatompaaire sich in ihnen mit dem Benzolkern einer aromatischen Verbindung vereinigt haben um so mehr im chemischen Charakter den aliphatischen Verbindungen. Noch näher stehen diesen letzteren die Substanzen, welche einen aus drei, vier, oder fünf Kohlenstoffatomen bestehenden Ring enthalten,

die **Trimethylen**-Derivate,

Tetramethylen-Derivate,

Pentamethylen-Derivate,

sie bilden den Uebergang von den aliphatischen Substanzen zu den **hydroaromatischen** Verbindungen, an die sich die **aromatischen** Substanzen anschliessen.

Zahlreiche Kohlenstoffverbindungen enthalten „Ringe“, an deren Bildung sich nicht nur Kohlenstoffatome, sondern auch Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffatome beteiligt haben.

Man nennt derartige Körper heterocyclische Verbindungen (von *ἕτερος*, fremd, andersartig). Im Allgemeinen werden diese Substanzen im Anschluss an diejenigen Verbindungen mit offener Kette abgehandelt werden, aus denen sie durch Abspaltung von Wasser, Schwefelwasserstoff oder Ammoniak entstehen und in die sie sich zurückverwandeln lassen. Aber eine ganze Anzahl heterocyclischer Verbindungen, vor allen die von Victor Meyer entdeckte Thiophengruppe, dann die Stammsubstanzen der Pflanzenalkaloide Pyridin, Chinolin, Isochinolin u. a. m., theilen mit den aromatischen Verbindungen die Beständigkeit des Ringes. Von vielen heterocyclischen Verbindungen sind die Substanzen mit offener Kette, von denen sie sich theoretisch ableiten lassen, thatsächlich nicht bekannt. Aus diesem Grund werden derartige heterocyclische Verbindungen zweckmässig gesondert nach den carbo- oder isocyclischen Verbindungen abgehandelt und die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zerfällt in folgende Abtheilungen:

I. **Fettkörper**, *aliphatische Verbindungen, Methanderivate.*

II. **Carbo- oder isocyclische Verbindungen.**

III. **Heterocyclische Verbindungen.**

Anhang: **Pflanzen- und Thierstoffe** von unbekannter Constitution.