

## EINLEITUNG.

---

Die organische Chemie ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Man hat früher die im organischen, d. h. im Thier- und Pflanzenreiche vorkommenden Verbindungen in die organische, die Substanzen des Mineralreiches in die anorganische Chemie eingereiht (zuerst 1675 *Léméry* in seinem *Cours de Chimie*). Nach Erkenntniss der Thatsache, dass alle organischen Verbindungen Kohlenstoff enthalten, glaubte man den Unterschied zwischen organischen und anorganischen Verbindungen darin finden zu müssen, dass letztere durch die im Laboratorium zur Verfügung stehenden Kräfte darstellbar seien, erstere hingegen nur im Organismus, unter dem Einfluss einer besonderen Kraft, der Lebenskraft (*vis vitalis*), entstanden (*Berzelius*). Diese Annahme wurde hinfällig durch die 1828 von *Wöhler* bewerkstelligte synthetische Darstellung des Harnstoffs ( $\text{CON}_2\text{H}_4$ ), eines typischen Abscheidungsproductes des thierischen Organismus, aus im Laboratorium zugänglichen, damals als anorganisch bezeichneten Bestandtheilen (Cyansäure und Ammoniak), sowie durch die bald darauf erfolgte Synthese der Essigsäure durch Vermittelung von Kohlenstoff, Schwefel, Chlor, Wasser und Zink.

Seitdem sind so viele derartige Synthesen ausgeführt worden, dass es ausser Zweifel steht, dass in der organischen wie in der anorganischen Welt dieselben chemischen Kräfte thätig sind.

Die Trennung der beiden Gebiete, der organischen und der anorganischen Chemie, ist trotzdem beibehalten worden, und zwar geschah dies anfangs auf Grund mehr oder weniger gezwungener, später als unrichtig erkannter Definitionen, jetzt aber sind lediglich Zweckmässigkeitsgründe maassgebend. Die Anzahl der organischen Verbindungen ist in Folge der grossen Verbindungs-

fähigkeit des Kohlenstoffs eine ausserordentlich grosse, und es ist zu ihrem Verständniss wünschenswerth, die verschiedenen Verbindungen der sonstigen (auch der metallischen) Elemente bereits als bekannt voraussetzen zu können. Auch stehen die kohlenstoffhaltigen Verbindungen, von denen viele der wichtigsten nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, unter einander in engerer Beziehung, als die Verbindungen der anderen Elemente. Gleichfalls aus Zweckmässigkeitsgründen werden Kohlenstoff selbst und einige seiner wichtigsten Verbindungen, zumal die im Mineralreiche so weit verbreitete Kohlensäure, schon in der anorganischen Chemie besprochen.

Man verwechsle nicht die Begriffe: „organische“ und „organisirte“ Körper, z. B. Blätter, Nerven, Muskeln; letztere werden, wie auch die im Inneren des Organismus verlaufenden Lebensprocesse, in der Physiologie resp. physiologischen Chemie abgehandelt.

#### Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen.

Viele organische Substanzen bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff; man nennt sie Kohlenwasserstoffe, z. B. Aethylen, Benzin, Petroleum, Benzol, Naphtalin, Terpentinöl; ausserordentlich viele aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, z. B. Holzgeist, Alkohol, Glycerin, Aldehyd, Bittermandelöl, Ameisensäure, Essigsäure, Stearinsäure, Weinsäure, Benzoësäure, Carbonsäure, Gerbsäure, Alizarin; viele (zumal basische) Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, z. B. Blausäure, Anilin, Coniin, Nicotin. Aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehen beispielsweise Harnstoff, Harnsäure, Indigo, Morphin, Chinin. Ausserdem sind vielfach Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Phosphor und überhaupt die meisten sonstigen wichtigeren Elemente in Kohlenstoffverbindungen eingeführt worden.

#### Qualitative Analyse organischer Verbindungen.

Den Kohlenstoffgehalt einer Verbindung erkennt man häufig schon am „Verkohlen“ beim Erhitzen im Glasrohr (Stärke, Zucker) oder beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. Die unzersetzt siedenden Verbindungen scheiden beim Durch-

leiten ihrer Dämpfe durch ein glühendes Rohr Kohlenstoff ab. Am besten führt man zum Nachweis des Kohlenstoffs die völlige Oxydation der organischen Verbindung herbei durch Erhitzen derselben mit Kupferoxyd (siehe unten), beziehungsweise durch Ueberleiten ihres Dampfes über glühendes Kupferoxyd. Der Kohlenstoff wird hierbei als Kohlendioxyd, anwesender Wasserstoff als Wasser nachgewiesen.

Den Stickstoffgehalt organischer Verbindungen erkennt man:

- a) häufig am Auftreten eines Geruches nach verbrannten Haaren beim Erhitzen;
- b) häufig am Auftreten rother Dämpfe, oder am Verpuffen der Substanz beim Erhitzen (Nitro-, Diazoverbindungen);
- c) meistens am Auftreten von Ammoniak beim Erhitzen mit Natronkalk (*Wöhler*);
- d) sicher durch Erhitzen mit metallischem Kalium (meist auch Natrium) und Nachweis des entstandenen Cyanmetalls (siehe Cyanverbindungen) durch Lösen der Schmelze in Wasser, Zugabe von Alkali, einigen Tropfen Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung, Aufkochen und Uebersättigen mit Salzsäure (Bildung von Berlinerblau); oder durch Ueberführung des Cyanmetalls in Rhodankalium und Nachweis des letzteren durch die blutrothe Färbung mit Eisenchlorid (siehe Nachweis von Cyanwasserstoff [*Lassaigne*] <sup>1)</sup>).

**Prüfung auf Halogene.** Die directe Probe mit Silbernitrat versagt meist; so z. B. kann man im Chloroform selbst durch Kochen mit Silbernitrat kein Chlor entdecken.

Man weist daher das Halogen nach: a) durch Erhitzen der Substanz mit Kupferoxyd am Platindraht in der *Bunsen'schen* Flamme, oder Auftragen auf glühendes Kupferdrahtnetz mittelst der eintretenden Flammenfärbung (bei Chlor zuerst blau, dann grün, bei Jod grün) (*Beilstein*);

b) indem man vollständige Zerstörung durch Glühen mit Kalk bewirkt und das gebildete Halogencalcium durch Silbernitrat nachweist;

c) durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silber-

<sup>1)</sup> Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel ist Eisenpulver zuzusetzen.

nitrat im zugeschmolzenen Rohre, wobei Halogensilber entsteht (*Carius*).

Nachweis des Schwefels:

a) öfters durch Kochen mit alkalischer Bleioxydlösung an der Bildung braunen Schwefelbleies (z. B. im Eiweiss);

b) durch Erhitzen mit Natrium und Nachweis des gebildeten Schwefelnatriums mit Wasser auf einer Silbermünze (schwarzer Fleck), oder mittelst Nitroprussidnatrium (purpurviolette Färbung) (*Schönn*);

c) durch völlige Oxydation auf trockenem Wege (Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter, Erhitzen mit Quecksilberoxyd und Soda), oder auf nassem Wege, durch rauchende Salpetersäure (*Carius*), und Nachweis der gebildeten Schwefelsäure mit Baryumchlorid.

Desgleichen wird der Phosphor nach völliger Oxydation der Substanz als Phosphorsäure, oder nach dem Erhitzen mit Magnesiumpulver an dem Auftreten von Phosphorwasserstoff beim Anfeuchten der Masse (*Schönn*) nachgewiesen.

Die Anwesenheit aller anderen Elemente wird nach völliger Oxydation (am besten nach *Carius*) durch die üblichen Methoden erkannt.

### Quantitative organische Analyse oder Elementaranalyse.

**A. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung** (Verbrennung). Man oxydirt die Substanz durch Glühen mit Kupferoxyd (*Liebig*) oder anderen, beim Erhitzen Sauerstoff übertragenden Mitteln, wie Bleichromat, Platinasbest und Sauerstoff (*Kopfer*) etc. in einseitig geschlossener oder beiderseits offener, schwer schmelzbarer Glasröhre.

Die bei der Verbrennung aus dem Kohlenstoff der Substanz gebildete Kohlensäure wird in mit Kali gefüllten Apparaten (*Liebig*, *Mohr*, *Mitscherlich*, *Winkler*, *Delisle* etc.), das durch Oxydation des Wasserstoffs entstandene Wasser in gewöhnlich U-förmigen Chlorcalciumröhren absorbiert und gewogen. Die Substanz (0,15 bis 0,3 g) wird, falls fest, entweder mit feinem Kupferoxyd gemischt (*Liebig*, *Bunsen*) oder im Porcellan- oder Platinschiffchen im Luft- oder Sauerstoffstrome (offene Röhre) verbrannt. Flüssig-

keiten werden vorher in dünne Glaskügelchen eingeschmolzen. Bei Anwesenheit von Stickstoff legt man, um das Auftreten von Oxyden desselben in den Verbrennungsgasen zu verhindern, eine zum Glühen erhitzte Kupferspirale vor. Bei Anwesenheit von Schwefel oder von Halogenen wird geschmolzenes Bleichromat statt Kupferoxyd verwendet, damit kein Chlor, Schwefligsäureanhydrid etc. in die Kalilauge gelangt, sondern als Bleisulfat, -chlorid etc. zurückbleibt. Wenn kein Schwefel, aber Halogene zugegen sind, wird mit Kupferoxyd unter Vorlegen einer kühl gehaltenen Kupfer- oder besser Silberspirale verbrannt, welche die Halogene bindet.

Bei Anwesenheit von Alkalien oder alkalischen Erden, welche Kohlensäure zurückhalten würden, verwendet man Bleichromat und ( $\frac{1}{10}$ ) Kaliumbichromat; die Chromsäure treibt dann alle Kohlensäure aus. Explosive Verbindungen müssen im Vacuum verbrannt werden. Aus der gefundenen Kohlensäure- und Wassermenge berechnen sich:

$$C = \frac{3}{11} CO_2; H = \frac{1}{9} H_2O.$$

**B. Bestimmung des Stickstoffs.** Dieselbe ist entweder eine relative oder eine absolute.

Im ersteren Falle ermittelt man das Verhältniss des entwickelten Stickstoffs zu der gebildeten Kohlensäure (*Liebig, Bunsen*); im letzteren wird der Stickstoff entweder als solcher volumetrisch oder als Ammoniak bestimmt.

Die Ueberführung in Ammoniak wird durch Glühen der Substanz mit Natronkalk (nach *Will-Varrentrapp*), oder durch Behandeln mit heisser concentrirter Schwefelsäure und Kaliumpermanganat (nach *Kjeldahl*, Z. anal. Ch. **22**, 366; **24**, 455; B. **19**, R. 852; **24**, 3241; **27**, 1633) bewirkt. Das Ammoniak wird direct titrirt oder in Platinsalmiak übergeführt und dieser entweder direct oder nach dem Glühen als Platin gewogen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs wird die Substanz, mit Kupferoxyd gemischt, unter Vorlegen einer Kupferspirale im Kohlensäurestrom wie gewöhnlich verbrannt; die Kohlensäure wird im Rohre selbst aus Magnesit entwickelt, oder auch durchgeleitet; der Stickstoff wird über Quecksilber und Kalilauge (*Dumas*) oder direct über Kalilauge (*Zulkowsky, Schwarz, Schiff* etc.) aufgefangen.

Zur Berechnung dient die Formel:

$$N \text{ in Proc.} = V \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{b - w}{760} \cdot 0,001256 \frac{100}{g},$$

wobei  $V$  das Volum des Stickstoffs,  $b$  den Barometerstand,  $t$  die Temperatur,  $w$  die Tension des Wasserdampfes, 0,001256 das Gewicht eines Normalcubikcentimeters Stickstoff und  $g$  das der angewandten Substanz bezeichnet.

Die volumetrische Methode ist stets anwendbar; die ersteren hingegen nur mit Vorsicht, da z. B. bei Nitroverbindungen, manchen organischen Basen etc. deren Stickstoff beim Glühen mit Natronkalk nicht vollkommen in Ammoniak übergeführt wird.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff verbrennt man in einem Strome reinen Sauerstoffs und fängt das aus dem Kaliapparat austretende Gasgemisch über Chromchlorürlösung auf, welche nur den Sauerstoff absorbiert, aber nicht den Stickstoff (A. 233, 375).

**C. Bestimmung des Schwefels und Phosphors.** Der Schwefel wird als Schwefelsäure bestimmt. Er wird in diese übergeführt:

a) auf nassem Wege, durch Erhitzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 150 bis 300° im geschlossenen Rohr (*Carius*), oder im Verbrennungsrohr im Stickoxyd- + Sauerstoffstrome (*Clässon*), resp. in Salpetersäuredämpfen (*Klason*);

b) auf trockenem Wege (meist nur bei minder flüchtigen Substanzen anwendbar) durch Schmelzen der Substanz mit Aetzkali und Salpeter, oder Soda und etwas chlorsaurem Kali oder chromsaurem Kali, auch durch Erhitzen mit Soda und Quecksilberoxyd, oder Erhitzen mit Kalk im Sauerstoffstrome u. s. w.;

c) durch Verbrennen im Sauerstoffstrome und Auffangen der gebildeten schwefligen Säure in bromhaltiger Salzsäure (*Sauer*; vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie 12, 32, 178).

Analog gestaltet sich die Bestimmung des Phosphors.

**D. Bestimmung der Halogene.** Auch hier wird die organische Substanz vollkommen zerstört:

a) nach *Carius* wie oben, im Rohr, unter Zugabe von Silbernitrat, wodurch das Halogen als Halogensilber erhalten wird;

b) durch Glühen der Verbindung mit Kalk in einer Glasröhre, oder in zwei umgekehrt in einander gestellten Tiegeln; oder mit Soda und Salpeter im Rohr. Das gebildete Halogen

wird durch Silbernitrat als Halogensilber ausgefällt und gewogen;

c) häufig kann man auch durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) das Halogen aus organischen Substanzen als Halogenwasserstoff herauslösen (*Kekulé*).

E. Anorganische Basen und Säuren, die in organischen Salzen enthalten sind, können oft direct nach den üblichen Methoden bestimmt werden.

F. Der Sauerstoff wird fast stets nur aus der Differenz bestimmt; directe Bestimmung haben *Baumhauer*, *Ladenburg*, *Stromeyer* u. A. vorgeschlagen.

Die Fehlergrenze bei Kohlenstoffbestimmungen ist etwa 0,05 bis 0,1 Proc., bei Wasserstoffbestimmungen + 0,1 bis 0,2 Procent; bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung werden leicht einige Zehntel-Procente zu viel gefunden.

Die

#### Berechnung der Formel

geschieht nach demselben Princip, wie bei unorganischen Verbindungen, indem man die gefundenen Procentzahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividirt und das Verhältniss der erhaltenen Quotienten in ganzen Zahlen ausdrückt. Z. B. würde sich für Essigsäure, bei einem gefundenen Procentgehalte von 40,11 Kohlenstoff, 6,80 Wasserstoff und in Folge dessen 53,09 Proc. Sauerstoff, das Verhältniss der Quotienten zu 3,34 : 6,80 : 3,32 gleich 1 : 2 : 1 ergeben. Die einfachste Analysenformel der Essigsäure wäre also  $\text{CH}_2\text{O}$ . Zuweilen kann man mit gleich grosser Annäherung verschiedene Formeln aufstellen, zwischen denen die Wahl zunächst unsicher bleiben muss.

Es sei z. B. beim Naphtalin gefunden 93,70 Proc. Kohlenstoff und 6,30 Proc. Wasserstoff; das Quotientenverhältniss ist 7,81 : 6,30 oder gleich 1,239 : 1, was etwa 5 : 4 oder 11 : 9 entsprechen würde. Die Formel  $\text{C}_5\text{H}_4$  erfordert 93,75 Proc. Kohlenstoff und 6,25 Proc. Wasserstoff, die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_9$  93,62 Proc. Kohlenstoff und 6,38 Proc. Wasserstoff. Die Abweichungen von den gefundenen Zahlen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Hier müssen weitere Anhaltspunkte zur Entscheidung zwischen diesen Formeln hinzutreten.

Aber auch in den einfacheren Fällen, z. B. bei der Essigsäure, ist die gefundene Formel ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) noch nicht ohne Weiteres eine Molecularformel, sondern bezeichnet nur das Atomzahlverhältniss. Die Moleculargrösse muss nach besonderen Principien ermittelt werden.

## Moleculargewichtsbestimmung.

(Vgl. *Karl Windisch*, Bestimmung d. Moleculargew., Berlin, 1892.)

## 1. Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Wege.

Unsere chemischen Formeln (z. B.  $\text{CH}_2\text{O}$ ) bedeuten nicht nur ein procentuales Verhältniss, sondern gleichzeitig die kleinste noch als solche existenzfähige Menge einer Verbindung, d. h. das Molecül derselben, welches auch ideell nicht mehr mechanisch, sondern nur noch chemisch theilbar ist, nämlich in die Atome der dasselbe constituirenden Elemente. Wäre also die Formel  $\text{CH}_2\text{O}$  für die Essigsäure die richtige, so müsste die in einem Molecül enthaltene Menge von Sauerstoff (und Kohlenstoff) untheilbar, die von Wasserstoff nur durch 2 theilbar sein. Beobachtet man aber, dass bei der Essigsäure schon ein Viertel des gesammten Wasserstoffs ersetzbar ist, z. B. bei der Salzbildung gegen ein Metall, so muss die im Molecül vorhandene Wasserstoffmenge auch durch 4 theilbar sein, d. h. die Formel vier Atome Wasserstoff enthalten, also gleich  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (oder einem Multiplum hiervon) sein. Dies ist nun thatsächlich der Fall. Essigsäures Silber enthält 64,67 Proc. Silber, also einen Essigsäurerest von 35,33 Proc.; oder auf 1 Atom Silber = 108 berechnet kommen 59 Gewichtstheile Essigsäurerest, was mit einem Atom Wasserstoff = 1 zusammen das Moleculargewicht der Essigsäure zu 60, =  $2 \times 30$ , =  $2 \times \text{CH}_2\text{O}$  =  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  ergibt. Es ist dies die *Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Wege*. Derartige Bestimmungen werden für Säuren meist mittelst der Silbersalze, welche gewöhnlich normal zusammengesetzt, leicht zu reinigen, fast immer krystallwasserfrei und leicht zu analysiren sind, ausgeführt. Man hat hierbei nur zu wissen, ob die Säure ein- oder mehrbasisch ist. Bei einer zwei-, drei- etc. basischen Säure muss man obige Rechnung auf zwei, drei etc. Atome Silber beziehen, während die Essigsäure als einbasische Säure nur ein ersetzbares Wasserstoffatom enthält, welches mithin durch ein Silberatom umgetauscht wird. Daher ist auch ein Multiplum von  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  ausgeschlossen.

Zu Moleculargewichtsbestimmungen bei Basen verwendet man in ähnlicher Weise deren Platinsalze, welche fast stets nach dem Typus des Platinsalmiaks zusammengesetzt sind, d. h. auf 2 Mol. einer einwerthigen (resp. 1 Mol. einer zweiwerthigen) Base 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Platinchlorid enthalten.

zur  
etwa  
durch  
von C  
talin,  
was d  
aus B  
kung  
gegen  
1 At  
lich a  
die Fe  
Chlor  
Wass  
zeitig  
atom  
werde  
auf d  
hinde  
Hied  
Form  
die F

2.

a)

sind  
Gaszu  
gross  
Gewic  
vieler  
speci  
gewic  
gewic  
der e  
ist, d



Bei indifferenten Verbindungen endlich muss man zur Moleculargewichtsbestimmung andere Derivate darstellen, etwa untersuchen, der wievielte Theil des Gesamtwasserstoffs durch Chlor ersetzbar ist. Z. B. erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Naphtalin zunächst eine Substanz, Monochlornaphtalin, welche 73,8 Proc. C, 4,3 Proc. H und 21,9 Proc. Cl enthält, was die Formel  $C_{10}H_7Cl$  ergibt. In analoger Weise erhält man aus Benzol eine Verbindung  $C_6H_5Cl$ . Nun besteht die Einwirkung des Halogens in beiden Fällen darin, dass Wasserstoff gegen letzteres ausgetauscht wird. Dabei muss mindestens 1 Atom ausgetauscht werden (da Bruchtheile von Atomen natürlich ausgeschlossen sind); hat daher die entstandene Verbindung die Formel  $C_{10}H_7Cl$ , so ist  $\frac{1}{8}$  des vorhandenen Wasserstoffs durch Chlor ersetzt. Es müssen daher auch 8 (oder  $2 \times 8$ ,  $3 \times 8$ ) Wasserstoffatome in der Verbindung vorhanden sein; und gleichzeitig also auch 10 (oder ein Multiplum davon) Kohlenstoffatome. Ein Vielfaches von 8 resp. 10 darf nun ausgeschlossen werden, weil keine Verbindungen beobachtet worden sind, welche auf die Ersetzbarkeit von z. B.  $\frac{1}{16}$  der ganzen Wasserstoffmenge hindeuten würden. Dies führt zur Formel des Naphtalins:  $C_{10}H_8$ . Hierdurch fällt die nach der Analyse (s. S. 7) auch mögliche Formel  $C_{11}H_9$  fort. In analoger Weise ergibt sich für das Benzol die Formel  $C_6H_6$ .

## 2. Moleculargewichtsbestimmung auf physicalischem Wege.

### a) Durch Bestimmung der Gas- bzw. Dampfdichte.

Nach dem Gesetze von Avogadro (1811) und Ampère (1814) sind in allen Gasen unter gleichen Bedingungen (vollkommenem Gaszustande, gleicher Temperatur und gleichem Drucke) in gleich grossen Räumen gleich viele Molecüle enthalten. Also sind die Gewichte gleich grosser Gasvolumen gleich dem Gewichte gleich vieler Molecüle, d. h. die Moleculargewichte proportional den specifischen Gewichten. Somit hat man, wenn  $M_X$  das Moleculargewicht einer zu untersuchenden Substanz,  $M_H$  das Moleculargewicht des Wasserstoffs bezeichnet, und das specifische Gewicht der ersteren, bezogen auf Luft, =  $s$ , das des letzteren 0,06926 ist, das Verhältniss:

$$M_X : M_H = s : 0,06926,$$

oder da  $M_H = 2$  ist,

$$M_X = \frac{2 \cdot s}{0,06926} = s \cdot 28,87.$$

Zur Bestimmung der Moleculargrösse hat man also nur das specifische Gewicht eines Gases oder Dampfes, bezogen auf Luft = 1, zu ermitteln und mit 28,87 zu multipliciren.

Ist daher das specifische Gewicht des Essigsäuredampfes = 2,078 gefunden, so ist

$$M = 2,078 \cdot 28,87 = 60,$$

also die Molecularformel  $C_2H_4O_2 = 60$  zu wählen.

Desgleichen ergibt sich aus dem specifischen Gewicht des Naphtalindampfes 4,43 das Moleculargewicht 128, gleich  $C_{10}H_8$ , aus dem des Benzoldampfes 2,702 die Zahl 78, entsprechend  $C_6H_6$ .

Zur Anwendbarkeit dieser Methode ist erforderlich, dass die Temperatur des Dampfes genügend hoch über dem Siedepunkte liegt (der Gaszustand vollkommen ist) und die Substanz bei derselben keine Zersetzung erleidet.

Bis vor wenigen Jahren war die Moleculargewichtsbestimmung auf physicalischem Wege auf die beschriebene Methode beschränkt und somit nur auf Verbindungen anwendbar, welche gasförmig oder unzersetzt vergasbar waren.

Die wichtigen neueren Untersuchungen von *van't Hoff*, *Raoult*, *Arrhenius*, *Ostwald* u. A. über die Natur der Lösungen, insbesondere der Nachweis der Gültigkeit der Gesetze von *Boyle*, *Gay-Lussac* und *Avogadro* für Lösungen, gestatten nunmehr aber auch, für nicht unzersetzt flüchtige, in Lösung befindliche Verbindungen in einfacher Weise das Moleculargewicht zu bestimmen, wie folgt.

b) *Durch Messung der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Lösungen (kryoskopische Methode).*

Nach *Raoult* (Ann. Chim. Phys. 1883 ff.) gilt das Gesetz, dass „*äquimoleculare Lösungen gleiche Erstarrungspunkte haben*“. Äquimoleculare Lösungen sind solche, welche auf gleiche Mengen des Lösungsmittels solche Mengen der gelösten Stoffe enthalten, dass diese im Verhältniss ihrer Moleculargewichte stehen.

Werden in  $g$  Gramm eines Lösungsmittels  $n$  Moleculargewichte eines Stoffes in Grammen gelöst, und bezeichnet  $\Delta$  die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels, so gilt

$$\Delta = r \cdot \frac{n}{g},$$

wo  $r$  eine Constante ist, welche nur von der Natur des Lösungsmittels abhängt.

Man ermittelt zunächst letztere Constante, indem man Stoffe von bekannten Moleculargewicht in der Flüssigkeit auflöst und dann die Erniedrigung des Erstarrungspunktes,  $\Delta$ , bestimmt; es ist dann:

$$r = \frac{\Delta g}{n}.$$

Um alsdann das (unbekannte) Moleculargewicht  $m$  eines anderen Stoffes zu bestimmen, löst man  $p$  Gramm desselben in  $g$  Gramm des Lösungsmittels und bestimmt den Gefrierpunkt dieser Lösung. Man hat dann:  $n = \frac{p}{m}$ , folglich:

$$\Delta = \frac{r p}{m g}, \text{ oder } m = \frac{r p}{\Delta g}.$$

Als Lösungsmittel dient insbesondere Eisessig, aber auch z. B. Naphthalin.

Vergl. *V. Meyer*, B. 21, 536 ff.; *Beckmann* (Apparat) Z. physic. Ch. II, 638 und 715; VII, 323; VIII, 223; vgl. a. B. 25, R. 265.

Die Methode lässt sich manchmal auch zum Studium eines Reactionsverlaufes benutzen (B. 25, 1347).

#### c) Durch Messung des osmotischen Drucks.

Nach *van't Hoff* (Z. physic. Ch. I, 481) zeigen alle Lösungen, welche die Stoffe im Verhältniss ihrer Moleculargewichte (in „äquimolecularen Mengen“) gelöst enthalten, gleichen osmotischen Druck (Gleichheit der Temperatur vorausgesetzt). Somit lässt sich, in analoger Weise wie sub b), aus dem gemessenen osmotischen Druck der Lösung einer zu untersuchenden Verbindung deren Moleculargewicht ableiten. Vgl. *Ladenburg*, B. 22, 1225; *M. Planck*, Z. physic. Ch. VI, 187.

#### d) Durch Messung der Dampfdruckerniedrigung.

Nach *Raoult* gilt das Gesetz, dass moleculare Mengen beliebiger Stoffe, in dem gleichen Lösungsmittel gelöst, eine gleiche, constante Dampfdruckerniedrigung hervorbringen. Dies Gesetz lässt sich theoretisch aus dem vorigen (c) ableiten und steht gleichfalls im theoretischen Zusammenhange mit dem sub b) gegebenen. Ueber seine Anwendung zu Moleculargewichtsbestimmungen siehe Z. physic. Ch. II, 353, 602; III, 603; IV, 532; VI, 437; VIII, 223; XV, 656; B. 22, 1084 (hier ausführliche Literaturangaben).

#### e) Durch Bestimmung der Abnahme der Löslichkeit.

(*Nernst*, B. 23, R. 619.)

**Anhang: Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase und Dämpfe (Gasdichte, Dampfdichte).**

A. Bei gegebenem Volum wird das Gewicht des dieses Volum erfüllenden Gases oder Dampfes bestimmt.

Methode von *Bunsen*. Man verwendet gleich grosse und gleich schwere Glasballons, von denen einer luftleer, einer mit Luft und ein dritter mit dem betreffenden Gase (in einem Thermostaten bei constanter Temperatur) gefüllt ist. Seien die resp. Gewichte der

Ballons =  $p_1$ ,  $p_2$  und  $p_3$ , so ist das spec. Gew. =  $\frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1}$ .

2) Methode von *Dumas*. Die Substanz (10 bis 20 g) wird in einem runden Ballon mit engem Halse, der z. B. in ein Oelbad eingehängt ist, zum Sieden erhitzt. Der Ballon wird nach erlangter constanter Temperatur zugeschmolzen, gewogen, unter Quecksilber geöffnet und wieder gewogen.

Beide Methoden erfordern viel Substanz; die letztere birgt zudem bei nicht völliger Reinheit derselben eine Fehlerquelle in sich, da alsdann der Dampf des schwerer flüchtigen Bestandtheiles vorzugsweise im Ballon zurückbleibt. Für höhere Temperaturen ist sie modificirt nach *Troost* und *Hautefeuille* anwendbar (Porcellanballon).

B. Es wird das Volum einer abgewogenen Menge Substanz in Dampfform bestimmt.

1<sup>a</sup>) Nach *Gay-Lussac*. Die in ein Kügelchen gefüllte Substanz wird eingeführt in einen mit Quecksilber gefüllten Glascylinder. Dieser ist umgeben von einem Glasmantel, dessen unteres Ende auch in das Quecksilber taucht, und der mit einer Heizflüssigkeit (Wasser, Anilin etc.) gefüllt ist. Man erwärmt durch das Quecksilber hindurch und misst nach vollständiger Vergasung das Volum des gebildeten Dampfes bei der Temperatur  $t^0$ .

1<sup>b</sup>) Methode von *A. W. Hofmann*. Man bringt die Substanz in ein (zweckmässig ungetheiltes) Barometerrohr, welches von einem weiteren Cylinder umgeben ist, durch welchen der Dampf einer geeigneten Heizflüssigkeit (Wasser, Anilin, Diphenylamin) geleitet wird. Der Cylinder kann selbst als Rückflusskühler fungiren.

Ein Vortheil dieser Methode liegt in der Anwendung eines luftverdünnten und selbst luftleeren Raumes und der dadurch bedingten beträchtlichen Erniedrigung des Siedepunktes, wodurch noch die Dampfdichte von Substanzen bestimmt werden kann, welche bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke nicht ohne Zersetzung vergasbar sind.

In vielfachen Modificationen angewandte genaue Methode.

2) *V. Meyer's* Luftverdrängungsmethode. Das die Substanz enthaltende Röhrchen fällt durch eine Glasröhre senkrecht abwärts in ein angeschmolzenes, weiteres, cylindrisches Gefäss. Dieses

ist von aussen auf constante Temperatur erwärmt, indem es umgeben ist von einem langen Glasmantel, in welchem eine Flüssigkeit siedet, und dessen oberer Theil zur Condensation des Dampfes derselben dient. Es entweicht nur die verdrängte Luft, welche über Wasser aufgefangen und gemessen wird. Somit ist eine Bestimmung der Temperatur des Dampfes der Substanz überflüssig.

Nach beiden Methoden braucht man nur bis zu 0,1 g Substanz zu verwenden. In allen Fällen ist

$$s = \frac{g}{v},$$

wo  $g$  das Gewicht des Dampfes und  $v$  das Gewicht eines gleich grossen Volums Luft ausdrückt.

Nach dem Luftverdrängungsverfahren ist mithin z. B.:

$$s = \frac{g}{n \frac{(b - v)}{760} \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{1}{773}},$$

wobei  $n$  die Anzahl der aufgesammelten Cubikcentimeter Luft und, wie bekannt,  $\frac{1}{773}$  g das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bezeichnet. (Die anderen Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie S. 6.)

Verwendet man zur Füllung des Apparates statt Luft Wasserstoffgas, so ist es wegen der grösseren Moleculargeschwindigkeit des letzteren möglich, die Substanzen schon bei einer um 30 bis 40° niedriger als ihr Siedepunkt liegenden Temperatur in Dampfform überzuführen (*V. Meyer und Demuth*, B. 23, 311).

### Polymerie und Isomerie.

Die Ermittlung der Moleculargrösse ist von ganz hervorragender Wichtigkeit, weil ausserordentlich oft Substanzen bei gleicher procentischer Zusammensetzung, also gleicher empirischer Analysenformel, dennoch von einander verschieden sind. Es zeigt sich häufig, dass diese Verschiedenheit bedingt ist durch ungleiche Moleculargrösse. So haben z. B. Formaldehyd,  $\text{CH}_2\text{O}$ , Essigsäure,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , Milchsäure,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , Traubenzucker,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ; oder wieder Aethylen,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , Propylen,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , Butylen,  $\text{C}_4\text{H}_8$ , dieselbe procentische Zusammensetzung. In solcher Beziehung zu einander stehende Substanzen nennt man **polymer**.

Sehr häufig findet sich aber auch, dass procentisch gleich zusammengesetzte, dabei verschiedene Substanzen dasselbe Moleculargewicht besitzen, dass also ihre Molecüle aus denselben Atomen und aus einer gleichen Anzahl derselben bestehen. Solche Substanzen nennt man

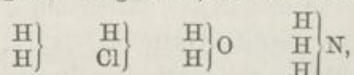
isomer, seltener metamer (siehe unter „Aether“). Sowohl der (gewöhnliche) Alkohol wie der beim Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure entstehende (gasförmige) Methyläther haben z. B. eine und dieselbe Molecularformel,  $C_2H_6O$ .

Die auffallende Erscheinung der Isomerie wird nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass die Anordnung der das Molecül constituirenden Atome in einem Falle eine andere sei, als wie im anderen. Diese Verschiedenheit der Anordnung stellt man sich insbesondere vor als Verschiedenheit in den Bindungsverhältnissen der Atome, wie sie durch das ungleiche chemische Verhalten der Isomeren angedeutet wird und an der Hand der Valenztheorie ihre Erklärung findet. Weiteres siehe S. 16.

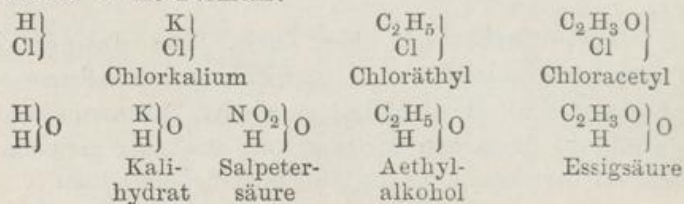
#### Chemische Theorien; Valenztheorie.

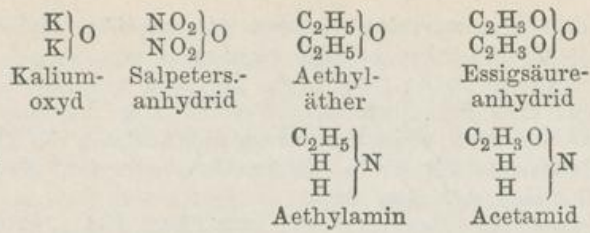
Nach dem Sturze der electrochemischen Theorien wurden für die organischen Verbindungen vielfach unitare Formeln (im Gegensatz zu den früheren dualistischen) verwendet, z. B.  $C_4H_6O_2$ , Alkohol (nach alten Aequivalentgewichten). — Das Bedürfniss, complicirt zusammengesetzte Substanzen mit einfacheren (als „Typen“) zu vergleichen, hatte schon wiederholt zur Aufstellung von neuen Theorien zur Veranschaulichung der Constitution der organischen Substanzen geführt (z. B. ältere Typentheorie [*Dumas*], Kerntheorie [*Laurent*]).

Eine festere Basis erhielten dieselben durch die Typentheorie von *Gerhardt*, welche zumal durch die Entdeckung des Aethylamins und anderer Ammoniakbasen (*Würtz* [1849] und *Hofmann* [1849 und 1850]), durch die Richtigstellung der Formel des Aethers (*Williamson* [1850]) und durch die Entdeckung der Säureanhydride (*Gerhardt* [1851]) unterstützt wurde. Alle zusammengesetzteren Substanzen, anorganische wie organische, wurden hiernach mit einfacheren anorganischen als „Typen“ verglichen, deren *Gerhardt* vier aufstellte:



von denen aber die beiden ersten eigentlich zusammenfallen. So ergaben sich z. B. die Formeln:

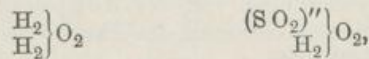




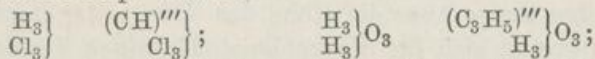
u. s. f.

Die organischen Verbindungen konnten hiernach in gleicher Weise wie die anorganischen auf anorganische Typen bezogen werden, wenn man in ihnen Radicale (Aethyl,  $C_2H_5$ ; Acetyl,  $C_2H_3O$ ) annahm, d. h. Atomgruppen, welche eine den Elementen analoge Rolle spielen und durch doppelte Umsetzung aus einer Verbindung in die andere übergehen können (s. u.). So erhielten Aethylchlorid,  $C_2H_5Cl$ ; Alkohol,  $C_2H_6O$ ; Aethylamin,  $C_2H_7N$ ; Aether,  $C_4H_{10}O$ , etc. dasselbe Radical:  $C_2H_5$ , Aethyl, der nahen zwischen diesen Verbindungen existirenden Verwandtschaft entsprechend, die nun auch in der Schreibweise zum Ausdruck kam.

Die Schwefelsäure,  $H_2SO_4$ , wurde vom verdoppelten Typus Wasser abgeleitet:

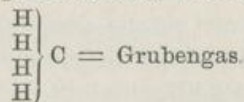


das Chloroform,  $CHCl_3$ , das Glycerin,  $C_3H_8O_3$ , vom verdreifachten Typus Salzsäure resp. Wasser:

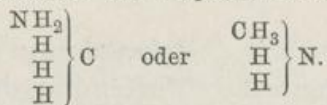


indem man annahm, dass die Radicale  $(C_2H_5)'$ ,  $(SO_2)''$ ,  $(CH)'''$ ,  $(C_3H_5)'''$  eine durch die beigefügte Anzahl von Accenten ausgedrückte Anzahl von Wasserstoffatomen zu ersetzen im Stande seien, d. h. „einatomig, zweiatomig etc.“ seien.

Zu den obigen Typen fügte später *Kekulé* noch den vierten für die Kohlenstoffverbindungen besonders wichtigen Typus hinzu:



Es fand sich dann, dass man manche Verbindungen ebensowohl auf den einen wie auf den anderen Typus zurückführen konnte, z. B. Methylamin,  $CH_5N$ , entweder auf  $CH_4$  oder auf  $NH_3$ :



Auch führte die erwähnte Annahme von Atomgruppen (Radicalen), die an die Stelle des Wasserstoffs in diesen Typen traten, genauere Untersuchungen mit sich über den chemischen Werth (d. i. Ersetzungswerth) dieser Gruppen, verglichen mit Wasserstoff. So lernte man ein-

zwei-, drei- etc. werthige Gruppen unterscheiden und überhaupt die Aequivalenzverhältnisse genauer berücksichtigen.

*Frankland* stellte 1852 (Ann. 85, 368) auf Grund seiner Untersuchungen über metallorganische Verbindungen den Satz auf, dass die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon die Tendenz haben, Verbindungen zu bilden, in welchen drei oder fünf Aequivalente anderer Elemente enthalten sind.

*Kekulé* legte dann 1857 und 1858 (Ann. 104, 129 und 106, 129) dar, dass den Typen selbst eine tiefere Idee („Idee der Typen“) zu Grunde liege, derart, dass es einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige, vierwerthige etc. Elemente gebe, welche den entsprechenden „Ersetzungswerth“ oder „Verbindungswerth“ mit Wasserstoff zeigen; dass also Wasserstoff einwerthig, Sauerstoff zweiwerthig, Stickstoff dreierwerthig und insbesondere Kohlenstoff vierwerthig sei u. s. f.

Die Grundzüge dieser Werthigkeitstheorie (Valenztheorie, Theorie des chemischen Werthes) sind von der anorganischen Chemie her als bekannt vorauszusetzen.

Mit der Aufstellung des Typus  $\text{CH}_4$  seitens *Kekulé* und der damit verknüpften Erkenntniss der vierwerthigen Natur des Kohlenstoffs war verwandt die von *Kolbe* 1855 ff. durchgeführte Ableitung der Constitution organischer Verbindungen von der Kohlensäure (nach *Kolbe*  $\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{C} = 6$ ,  $\text{O} = 8$ ) durch Austausch des Sauerstoffs gegen organische Radicale (siehe Ann. 113, 293).

Die in der anorganischen Chemie nicht immer genügend austragsfähige Frage über die Höhe der Valenz der betreffenden Elemente gestaltet sich für die kohlenstoffhaltigen Verbindungen unvergleichlich viel günstiger, weil der Kohlenstoff sowohl gegen Wasserstoff wie gegen Chlor und Sauerstoff dieselbe Valenz, Vierwerthigkeit, aufweist. Da nun der Wasserstoff als Maass der Valenz einwerthig ist und auch die constante Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs nicht ernstlich in Frage gestellt ist, so ist die Valenz gerade der drei „organischen“ Elemente H, O, C eine relativ sicher begründete, und somit sind die auf dieselbe begründeten Schlüsse recht sichere, um so mehr, als ja schon aus diesen drei Elementen sich die meisten wichtigen Kohlenstoffverbindungen zusammensetzen.

#### Erklärung der Isomerie. Erforschung der Constitution organischer Verbindungen.

An der Hand der Valenztheorie ist nun die Erscheinung der Isomerie leicht zu verstehen: sie beruht auf einer bei den verschiedenen Isomeren verschiedenen Gruppierung oder Bindung

der  
Kön  
grup  
E  
Aton  
„Str  
dere  
hin  
ment  
Aug  
der  
bei  
spiel  
beha  
die  
eine  
förm  
zeig  
Som  
und  
mal  
ist.  
C<sub>2</sub>H  
werd  
atom  
dung  
stoff  
B



der Atome im Molecül. Dies ergibt sich daraus, dass isomere Körper bei chemischen Umwandlungen *ganz verschiedene Atomgruppen* oder Atome *abspalten* oder gegen andere *austauschen*.

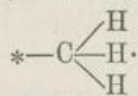
Es erwächst also die weitere Aufgabe, die Bindungsweise der Atome im Molecül, d. h. die *chemische Constitution*, die „*Structur*“ der Kohlenstoffverbindungen, zu erforschen.

Es ist dies stets nur möglich und statthaft für Verbindungen, deren chemischer Charakter nach den verschiedensten Richtungen hin bekannt ist.

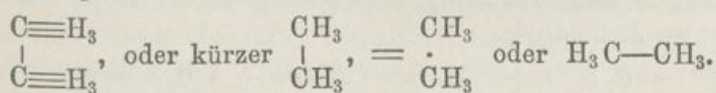
Bei solchen Betrachtungen ist zunächst nur die dem Experiment zugängliche Bindungsweise der Atome im Molecül ins Auge zu fassen, und die Frage, wie weit eine Verschiedenheit der Gruppierung der Atome im Raume in Betracht kommen kann, bei Seite zu lassen. Siehe bezüglich der letzteren S. 21.

Die maassgebenden Gesichtspunkte seien an einigen Beispielen erläutert.

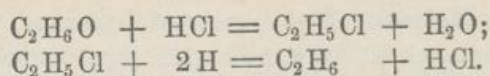
Wird Jodmethyl,  $\text{CH}_3\text{J}$ , mit Natrium in ätherischer Lösung behandelt, so entsteht unter Bildung von Jodnatrium zunächst die Gruppe  $\text{CH}_3$ , Methyl, welche bei vierwerthigem Kohlenstoff eine „freie Affinität“ (\*) besitzen wird:



Die Untersuchung der Moleculargrösse der gebildeten (gasförmigen) Verbindung, des Aethans, früher Methyl genannt, zeigt indessen, dass sie die Formel  $\text{C}_2\text{H}_6$  ( $= 2 \times \text{CH}_3$ ) besitzt. Somit haben sich zwei Methylgruppen mit einander verbunden, und es erscheint nicht zweifelhaft, dass dies durch die jedesmalige freie Affinität des Kohlenstoffs bewirkt worden ist. Das gebildete Aethan erhält daher die Constitutionsformel



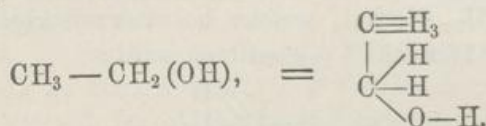
Das Aethan ist nun aus dem gewöhnlichen Alkohol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , darstellbar. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff werden in diesem zunächst ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom zusammen gegen ein Atom Chlor ausgetauscht, unter Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , Aethylchlorid. Durch nascirenden Wasserstoff wird dann das Halogen gegen letzteren ersetzt:



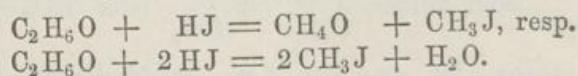
Auch umgekehrt kann man aus dem Aethan durch Behandlung mit Chlor Aethylchlorid, und hieraus Alkohol erhalten.

Es ist also an Stelle des einwerthigen Chloratoms ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom getreten. Es erhellt schon hieraus, dass diese zusammen einen einwerthigen Rest  $-(\text{O}-\text{H})$  bilden, den man „Hydroxyl“ oder „Wasserrest“ nennt. Dies folgt auch daraus, dass ein Wasserstoffatom im Alkohol sich anders verhält, wie die fünf übrigen, folglich anders gebunden sein wird wie diese. So ist es z. B. gegen Metalle, Säureradicale etc. austauschbar, und wird bei Entfernung des Sauerstoffs mit aus der Verbindung gelöst, während die fünf anderen Wasserstoffatome hiervon nicht berührt werden. Zumal wird auch der Zusammenhang (die Bindung) der beiden Kohlenstoffatome mit (an) einander durch die Wegnahme des Sauerstoffs nicht verändert.

Alle diese Thatsachen führen für den Alkohol zur Constitutionsformel:

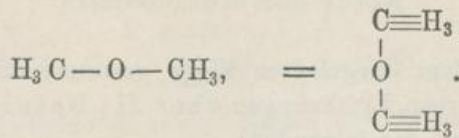


Der nach S. 14 mit dem Alkohol isomere Methyläther,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , weist keine Verschiedenheiten seiner sechs Wasserstoffatome auf. Hingegen wird durch Wegnahme seines Sauerstoffs, etwa bei der Einwirkung von Jodwasserstoff, der Zusammenhang seiner beiden Kohlenstoffatome aufgehoben, unter Bildung von Producten, welche nur je ein Kohlenstoffatom im Molecül enthalten, nämlich (je nach den Bedingungen) von je einem Molecül Jodmethyl und Methylalkohol resp. von zwei Molecülen Jodmethyl:

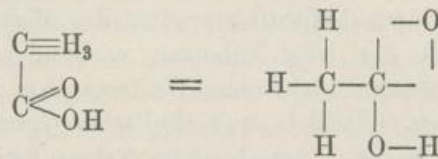


Hieraus muss man schliessen, dass im Methyläther die beiden Kohlenstoffatome nicht direct, sondern nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit einander verbunden sind, so dass durch Wegnahme dieses Bindeglieds die Ursache des Zusammenhaltens der Kohlenstoffatome fortfällt und dieselben sich daher

trennen. Diese Verhältnisse finden ihren Ausdruck in der folgenden Constitutions- (oder Struktur-) formel:



In ganz entsprechender Weise lässt sich aus dem chemischen Verhalten der Essigsäure für diese die Constitutionsformel:



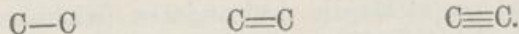
ableiten. Die Gründe für diese Formel seien der späteren Darlegung vorbehalten; sie entspricht in vorzüglicher Weise dem chemischen Verhalten der Essigsäure und erklärt die folgenden Thatsachen: a) dass ein Wasserstoffatom der Essigsäure andere Eigenschaften besitzt als die drei anderen (leicht gegen Metalle ersetzbar ist); b) dass die zwei Sauerstoffatome sich verschieden verhalten, verschieden leicht gegen andere Elemente oder Atomgruppen austauschbar sind; c) dass den zwei Kohlenstoffatomen verschiedene Functionen zukommen, derart, dass das eine (schon mit den zwei Sauerstoffatomen verbundene) leicht Kohlensäure, das andere (mit drei Wasserstoffatomen verbundene) leicht Methan,  $\text{CH}_4$ , oder Methylverbindungen bildet.

In Anbetracht der unzähligen beobachteten Isomeriefälle ist eine empirische Formel zur Bezeichnung einer organischen Verbindung meist nicht ausreichend; oft giebt erst die Constitutionsformel ein klares Bild ihres Verhaltens und ihrer Beziehungen zu anderen Substanzen. Auf Grund eingehendsten Studiums ist es in den letzten Jahrzehnten für die meisten organischen Verbindungen möglich geworden, die Bindungsweise der Atome in ihrem Molecül zu ermitteln, und dadurch sind vielfach neue Wege zu ihrer Darstellung erschlossen worden. Die ermittelten Constitutionsformeln sind theils sehr einfacher, theils aber auch sehr complicirter Natur, wie z. B. jene der Citronensäure (s. d.) oder des Traubenzuckers (s. d.) zeigen.

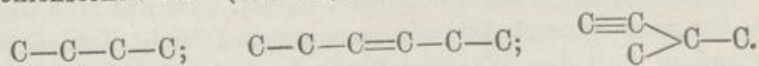
## Natur des Kohlenstoffs.

Die auf dem dargelegten Wege gewonnenen theoretischen Anschauungen resp. Erfahrungen über die Natur des Kohlenstoffs sind etwa die folgenden:

1. Das Kohlenstoffatom ist vierwerthig.
2. Die vier Valenzen sind unter einander gleichwerthig; es giebt nur ein Monosubstitutionsproduct des Methans.
3. Die mit den vier Valenzen verbundenen Atome oder Atomgruppen können nicht ohne Weiteres ihre Plätze mit einander vertauschen (*Le Bel-van't Hoff'sches Gesetz*, 1874). Beweis: es giebt je zwei verschiedene Tetrasubstitutionsproducte *C, a, b, c, d* des Methans (s. S. 22).
4. Zwei Kohlenstoffatome können sich unter einander entweder mit einer oder mit zwei oder drei Valenzen verbinden (s. S. 30):



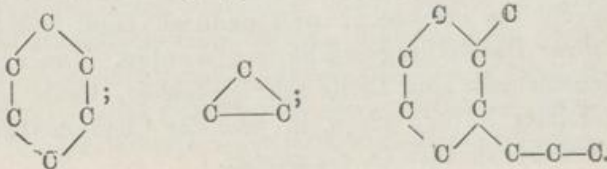
5. In entsprechender Weise können sich drei und mehr Kohlenstoffatome an einander binden unter Bildung sogenannter „Kohlenstoffketten“ (s. S. 28), z. B.:



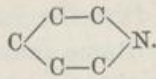
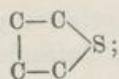
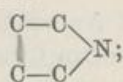
Die Zahl der so verbundenen Atome kann eine sehr grosse und z. B. weit grösser als 30 sein.

6. Diese Verbindungen bilden entweder offene oder ringförmig geschlossene Ketten.

*Offene* Ketten sind solche, welche ein Anfangs- und ein Endglied haben, wie die sub 5. bezeichneten. *Geschlossene* Ketten oder *Atomringe* sind hingegen solche Ketten, bei welchen das Anfangs- und das Endglied wieder mit einander verbunden sind (wobei weitere Abzweigungen nicht ausgeschlossen sind); z. B.:



7. Auch andere mehrwerthige Elemente können sich an der Bildung solcher Ketten, offener wie geschlossener, betheiligen, z. B.:



Die zur Bezeichnung solcher Ketten oder Ringe benutzten speciellen Figuren (Sechseck etc.) sind nur schematisch, nicht geometrisch aufzufassen; die räumliche Anordnung bleibt zunächst unbestimmt.

8. Ist ein Kohlenstoffatom mit vier gleichartigen Atomen oder Atomgruppen verbunden, so wirken seine vier Affinitäten voraussichtlich im Raume gleichmässig, d. i. in gleicher Richtung, wie die in einem regulären Tetraëder von dessen Mittelpunkt nach den vier Ecken gezogenen Verbindungslinien. Man kann sich das System dann räumlich unter dem Bilde eines regulären Tetraëders vorstellen, dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom einnimmt und in dessen Ecken sich die Schwerpunkte der vier Atome (etc.) befinden.

Sind die an das Kohlenstoffatom gebundenen vier Atome (etc.) ungleich, so werden die Affinitätsrichtungen entsprechende Ablenkungen erfahren, die Abstände der Schwerpunkte der vier Atome vom Kohlenstoff werden verschiedene sein und das ganze System wird das Bild eines minder regulären Tetraëders ergeben. (Weiteres s. bei „stereochemischer Isomerie“.)

9. Ueber die räumliche Vertheilung der Valenzen und über einen Versuch zur Erklärung von Spannungserscheinungen bei mehrfacher Kohlenstoffbindung vgl. *Baeyer*, B. 18, 2277.

### Stereochemische Isomerie.

Bei der Aufsuchung der Constitution organischer Verbindungen sind allmählig eine Reihe von Fällen bekannt geworden, bei welchen zwei oder mehr Verbindungen eine gleiche Constitutionsformel zugeschrieben werden muss, da sie ein völlig oder doch in vieler Hinsicht gleiches chemisches Verhalten zeigen. Derartige Substanzen sind häufig auch in den physicalischen Eigenschaften übereinstimmend (vgl. z. B. B. 26, 983) oder höchst ähnlich, und lässt sich die eine Modification meist durch sehr einfache Mittel, z. B. durch den Einfluss hoher Temperaturen in die andere überführen, „umlagern“.

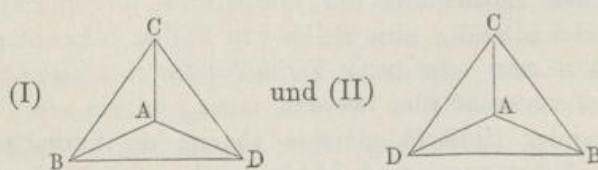
Erst die auf voriger Seite entwickelten Annahmen über die räumliche Gestaltung der Kohlenstoffverbindungen haben zu einer Vorstellung über die Ursache einer derartigen feineren Isomerie geführt. Dieselbe ist auf die relative räumliche Anordnung der einzelnen Atome innerhalb des Molecüles, auf die Configuration des Molecüles zurückzuführen; man bezeichnet sie deshalb als „stereochemische Isomerie“ (geometrische oder *Alloisomerie*).

Die bezüglichen Anschauungen sind von *van't Hoff* ausgesprochen und insbesondere von *J. Wislicenus* weiter entwickelt worden.

Vgl. *van't Hoff*, Lagerung der Atome im Raume, Braunschweig 1894; *J. Wislicenus*, Räumliche Anordnung der Atome, Leipzig, Hirzel, 1889; B. 20, Ref. 448; Ann. 248, 281 ff.; ferner *Baeyer*, B. 18, 2277; Ann. 245, 103; *Victor Meyer*, B. 21, 265, 784 u. s. f.

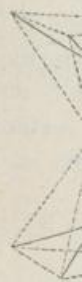
Kurz angedeutet sind es etwa die folgenden:

1. Ist ein Kohlenstoffatom mit vier unter sich verschiedenen Atomen (oder Atomgruppen) verbunden, d. h. ist es „*asymmetrisch*“, so ist nur eine Constitutionsformel möglich: eine Isomerie auf Grund verschiedener Constitution ist nicht denkbar. Dennoch kann es (siehe S. 20, unter 3.) zwei verschiedene Tetrasubstitutionsproducte dieser Art geben. Stellt man sich dieselben unter dem Bilde von Tetraëdern vor, in deren Mittelpunkten sich das Kohlenstoffatom befindet, und projicirt diese Tetraëder auf die Ebene des Papieres, so erhält man folgende zwei Configurationen (das Kohlenstoffatom im Mittelpunkt ist in der Zeichnung nicht angedeutet; die gebundenen Atome sind mit A, B, C, D bezeichnet, die Tetraëderecke, in welcher sich der Schwerpunkt des gleichen Atoms A befindet, ist auf den Beobachter zu gerichtet):



Die beiden Bilder sind nicht congruent, sie können nicht zur Deckung gebracht werden, vielmehr ist das eine das Spiegelbild des anderen; sie verhalten sich wie die rechte zur linken Hand. Die Reihenfolge von B über C nach D geht

im erste  
im zw  
Ist  
B, C,  
das opt  
Eigensch  
zeigen;  
drehend  
Hi  
von iso  
schen  
isomeri  
2.  
einande  
sub 1.  
holen (  
Z  
werden



In  
zwei A  
rotiren  
bunden  
ihrer g  
folge c  
eingenc  
seits g  
steinsä  
gegebe  
lagen)

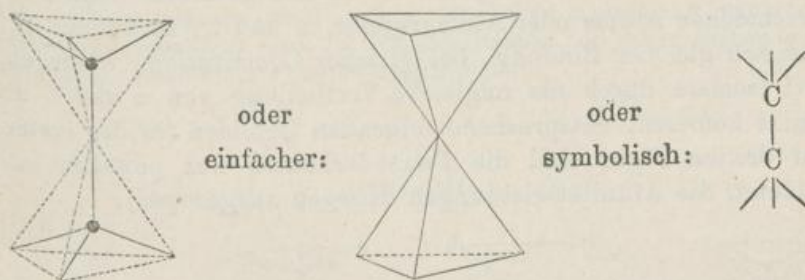
im ersteren Falle in gleicher Richtung wie der Zeiger einer Uhr, im zweiten Falle entgegengesetzt.

Ist daher von der räumlichen Anordnung dieser Atome (etc.) B, C, D irgend eine physicalische Eigenschaft abhängig, z. B. das optische Drehungsvermögen (s. S. 38), so wird sich diese Eigenschaft in den beiden Fällen in entgegengesetzter Weise zeigen; ist die durch (I) dargestellte Verbindung optisch rechtsdrehend, so wird die andere linksdrehend sein u. s. f.

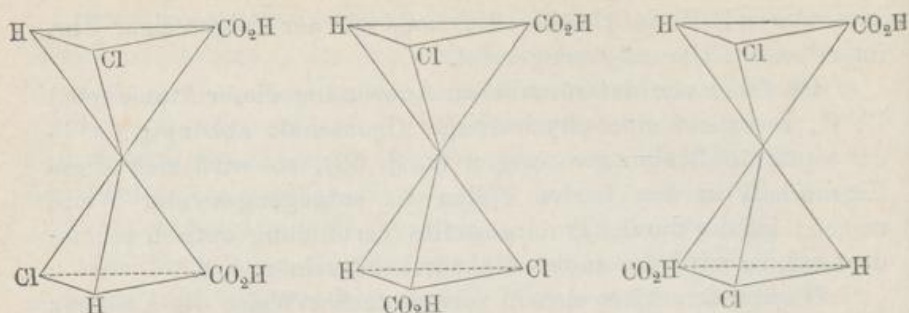
Hierdurch erklärt sich in sehr einfacher Weise die Existenz von isomeren Verbindungen, welche sich nur durch ihre optischen Eigenschaften von einander unterscheiden (*Spiegelbildisomerie* oder *Enantiomorphie*). Weiteres siehe bei Milchsäure.

2. Sind zwei Kohlenstoffatome mit je einer Affinität an einander gebunden, und dabei asymmetrisch, so können sich die sub 1. besprochenen Verhältnisse in mannigfacherer Form wiederholen (siehe bei „Weinsäure“).

Zwei mit je einer Affinität verbundene Kohlenstoffatome werden räumlich folgendermaassen wiedergegeben:



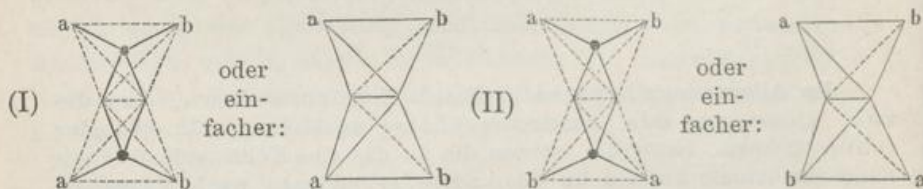
Im Allgemeinen hat man in diesem Falle anzunehmen, dass die zwei Atome um ihre gemeinsame Achse unabhängig von einander rotiren können. Immerhin werden die an das eine Kohlenstoffatom gebundenen Atome auf die an das andere gebundenen nach Maassgabe ihrer gegenseitigen Anziehung eine orientirende Wirkung ausüben, zufolge deren eine sogenannte „begünstigte“ Stellung besonders häufig eingenommen werden wird. Seien die an die Kohlenstoffatome beiderseits gebundenen Gruppen H, Cl und  $\text{CO}_2\text{H}$ , wie dies bei Dichlorbernsteinsäure,  $\text{CO}_2\text{H}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CO}_2\text{H}$ , der Fall ist, so werden bei gegebener Reihenfolge der Substituenten (abgesehen von Zwischenlagen) drei Configurationen möglich sein, nämlich:



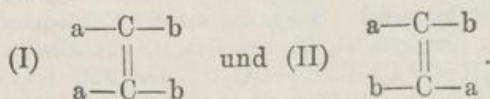
aber bei der starken Anziehung zwischen Wasserstoff und Chlor wird die erste dieser Configurationen die begünstigte, die besonders häufig eingenommene sein.

Möglicherweise können die richtenden Wirkungen der letztbesprochenen Anziehungskräfte in gewissen Fällen die freie Drehung geradezu aufheben. Hierhin gehörige Fälle sind bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt.

3. Sind zwei Kohlenstoffatome durch je zwei Affinitäten mit einander verbunden, so besitzt das System keine freie Beweglichkeit mehr. Bindet jedes der Kohlenstoffatome dann zwei verschiedene Atome oder Atomgruppen, a und b, so können bei chemisch gleicher Bindung, bei gleicher Constitution, wiederum zwei Isomere durch die ungleiche Vertheilung von a und b zu Stande kommen, entsprechend folgenden Gebilden (in der ersten und dritten Figur sind die Tetraëderkanten nur punktirt angedeutet, die Affinitätsrichtungen dagegen ausgezogen):



oder symbolisch:



In (I) befindet sich a zu a in „plansymmetrischer“, in (II) hingegen in „centrisymmetrischer“ Stellung; (I) wird auch, da sich die beiden a auf einer Seite der von den Affinitätsrichtungen der doppelten Bindung gebildeten Ebene befinden,

als „cis-  
trans-Is  
Ma  
a und b  
Die hier  
calischen  
stereoche  
Oft ist d  
stimmte  
welche  
(-Gruppe  
Mi  
essante  
leuchten  
erhöht,  
Verbind  
4.  
geben, f  
in ähnli  
drei and  
  
sind als  
(Beim K  
räumlich  
  
oder sch  
  
und ent  
wohl vo  
stärker  
Verschi  
veranla  
Di  
Oxime  
B. 23,  
B. 27,  
5.  
sicht de

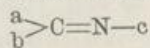


als „cis“-Form. (II) dagegen als „trans“-Form bezeichnet (*Cis-trans-Isomerie*).

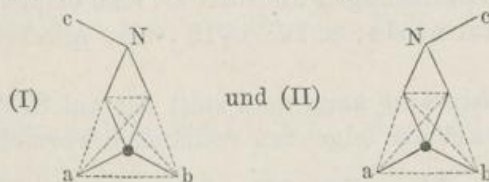
Man kann sehr wohl begreifen, dass sich die Gruppen (Atome) a und b in einem Falle stärker beeinflussen werden als im anderen. Die hierher gehörigen Stereoisomeren zeigen in chemischer wie physikalischer Hinsicht grössere Unterschiede als die Verbindungen, deren stereochemische Isomerie unter 1. und 2. besprochen wurde (s. v. S.). Oft ist das eine Isomere im Gegensatz zum anderen durch eine bestimmte intramolekulare Reaction, z. B. Anhydridbildung, ausgezeichnet, welche durch die räumliche Annäherung der reagirenden Atome (-Gruppen) in Folge der Configuration veranlasst wird.

Mittelst der dargelegten Anschauungsweise findet z. B. die interessante Isomerie der Fumar- und Maleinsäure (s. d.) eine erleuchtende Erklärung, und ihre Bedeutung wird durch den Umstand erhöht, dass sie zur Auffindung anderer Isomeriefälle bei ungesättigten Verbindungen (Chlorpropylen, Chlorcrotonsäure etc.) geführt hat.

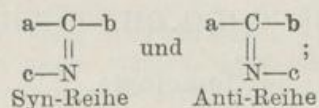
4. Auch ein Stickstoffatom kann Veranlassung zu einer Isomerie geben, falls seine drei Affinitäten nicht in der Ebene wirken, sondern in ähnlicher Richtung, wie von einer Ecke eines Tetraeders zu den drei anderen Ecken hin. Von der Verbindung



sind alsdann folgende zwei Arten räumlicher Anordnung denkbar. (Beim Kohlenstoffatom sind die Tetraederkanten zur Erleichterung der räumlichen Vorstellung punktiert angedeutet):



oder schematisch:



und entsprechend dem ad 3. Erwähnten kann man sich auch hier sehr wohl vorstellen, dass die Gruppen (Atome) a und c sich in einem Fall stärker beeinflussen werden als im anderen und dadurch auch chemische Verschiedenheiten der durch die zwei Formeln repräsentirten Substanzen veranlassen können.

Diese Auffassung dient besonders zur Erklärung der bei den Oximen (s. d.) beobachteten Isomerien. Vgl. *Hantzsch* und *Werner*, B. 23, 1; 24, 3511; 25, 2164; *V. Meyer*, B. 23, 567; *v. Miller*, *Plöchl*, B. 27, 1296.

5. Während die eben geschilderte Stickstoffisomerie in vieler Hinsicht der unter 3. beschriebenen Kohlenstoffisomerie entspricht, ist auch

eine der unter 1. aufgeführten Kohlenstoffisomerie ähnelnde Stickstoffisomerie bei Körpern mit fünfwerthigem Stickstoff (vgl. Stickstoffbasen, Verhalten, sub 7) angetroffen worden. *Le Bel*, B. 24, R. 441.

6. Nicht zu verwechseln mit obigen Isomerien ist der (physikalische) *Dimorphismus*, welcher sich wie bei manchen anorganischen auch bei einzelnen organischen Verbindungen vorfindet.

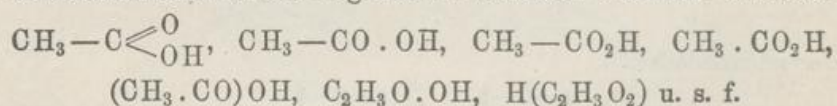
Umgekehrt sind aber auch zahlreiche Fälle bekannt geworden, in welchen man ein und derselben Substanz je nach ihren Reactionen mit gleicher Berechtigung zwei verschiedene Constitutionsformeln beilegen kann. Man hat derartige Formeln als „*tautomere*“ bezeichnet. Näheres siehe bei den „Cyanverbindungen, Abschnitt F.“.

#### Rationelle Formeln.

In der Schreibweise der Constitutionsformeln sind die verschiedenartigsten Variationen und Abkürzungen zulässig, je nach den Beziehungen, die man in den Vordergrund stellen will. Es kommt auf die räumliche Anordnung auf dem Papier, etwa behufs symmetrischer Gestaltung der Formel, meist nicht an.

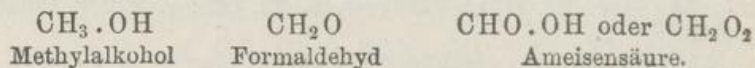
Eine abgekürzte Constitutionsformel, die immerhin noch mehr chemische Beziehungen andeutet als eine empirische Formel, heisst eine *rationelle*, z. B.:  $C_2H_5.OH$ , Alkohol;  $(CH_3)_2O$ , Methyläther.

Für die Essigsäure kann man statt der auf S. 19 gegebenen Constitutionsformel die folgenden rationellen Formeln benutzen:



#### Homologie.

Durch Ersetzung von Wasserstoff im Methan gegen 1, 2, 3 oder 4 Atome Chlor entstehen die **Substitutionsproducte** desselben,  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ . In diesen kann das Halogen wieder gegen Sauerstoff (Cl gegen OH, 2 Cl gegen O, 3 Cl gegen O und OH) ausgetauscht werden. Man gelangt so zu den folgenden Verbindungen:



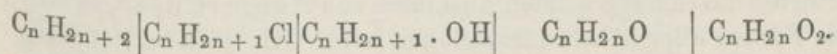
Ganz analoge Verbindungen leiten sich von dem dem Methan sehr ähnlichen Aethan,  $C_2H_6$  (S. 17), ab, die jenen in den chemischen Eigenschaften jedesmal ganz analog sind, dabei von ihnen in der Zusammensetzung um je  $CH_2$  differiren.

Dasselbe wiederholt sich bei Verbindungen mit drei und mehr Kohlenstoffatomen. So correspondiren dem Methan und Aethan ein Propan,  $C_3H_8$ , Butan,  $C_4H_{10}$  u. s. f.; dem Methylalkohol und Aethylalkohol Propylalkohol,  $C_3H_7.OH$  u. s. f.

Substanzen, welche eine solche Zusammensetzungsdifferenz von  $CH_2$  oder einem Multiplum von  $CH_2$  zeigen und einander im chemischen Verhalten sehr ähnlich sind, nennt man homolog, und ordnet sie in „homologe Reihen“ ein, z. B.:

$CH_4$ Methan	$CH_3Cl$ Chlormethyl	$CH_3.OH$ Methylalkohol	$CH_2O$ Formaldehyd	$CH_2O_2$ Ameisensäure
$C_2H_6$ Aethan	$C_2H_5Cl$ Chloräthyl	$C_2H_5.OH$ Aethylalkohol	$C_2H_4O$ Acetaldehyd	$C_2H_4O_2$ Essigsäure
$C_3H_8$ Propan	$C_3H_7Cl$ Chlorpropyl	$C_3H_7.OH$ Propylalkohol	$C_3H_6O$ Propionaldehyd	$C_3H_6O_2$ Propionsäure
$C_4H_{10}$ Butan	$C_4H_9Cl$ Chlorbutyl	$C_4H_9.OH$ Butylalkohol	$C_4H_8O$ Butyraldehyd	$C_4H_8O_2$ Buttersäure.

Allgemein kann man also für diese Reihen folgende Formeln geben:



Auf demselben Princip der Ableitung aller organischen Verbindungen von den Kohlenwasserstoffen mit gleicher Kohlenstoffzahl beruht eine neue, *internationale Nomenclatur* (1892). Die officiellen Namen aller Verbindungen werden durch Anhängung bestimmter Suffixe an die unveränderten Namen der Kohlenwasserstoffe gebildet. Anhängung der Silbe „ol“ bedeutet eine Hydroxyl-, der Silbe „al“ eine Aldehydgruppe etc. Z. B. sind die obigen Derivate des Butans (vierte Zeile der Tabelle) zu benennen: Butan, Chlorbutan, Butanol, Butanal, Butansäure. Durch Einschlebung der Silben *di*, *tri* etc. lässt sich die Anwesenheit von 2, 3 etc. Substituenten, durch Einfügung von Ziffern die Stellung der Substituenten (ein Endkohlenstoffatom wird mit 1 bezeichnet) ausdrücken. Weiteres s. B. 26, 1595, sowie im speciellen Theile, woselbst bei den einzelnen Verbindungen die officiellen Namen („o. N.“) häufig in Klammern beigelegt sind.

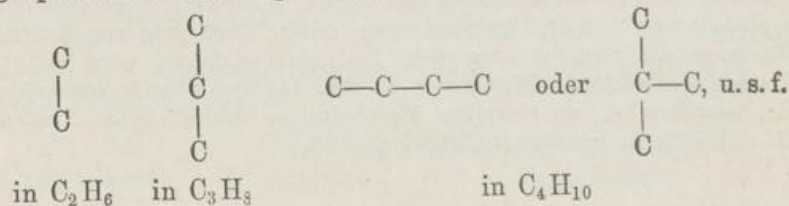
Die Homologie ist ein höchst wichtiges Hilfsmittel beim Studium der organischen Chemie, da die zu einer homologen Reihe gehörenden Verbindungen fast stets völlig *analoge Eigenschaften* zeigen, und so das Studium eines einzigen Gliedes oft für die ganze Reihe ausreichend ist.

In physicalischer Beziehung beobachtet man mit steigender Kohlenstoffatomzahl eine Abnahme der Flüchtigkeit und Zunahme der Tendenz, flüssig resp. fest zu werden. So z. B. ist  $C_3H_8$  noch gasförmig,  $C_5H_{12}$  bei gewöhnlicher Temperatur flüssig,  $C_{10}H_{22}$  noch flüssig, aber schon von ziemlich hohem Siedepunkte ( $173^\circ$ );  $C_{20}H_{42}$  fest; letzteres siedet erst über  $300^\circ$ . Desgleichen ist die Ameisensäure flüssig, die entsprechende Säure mit 16 Kohlenstoffatomen fest; erstere siedet bei  $99^\circ$ , letztere über  $300^\circ$ .

Die Homologie hat ihre tiefere Ursache. Sämmtliche Homologen des Methans,  $CH_4$ , enthalten das Maximum von Wasserstoffatomen, welche von der betreffenden Anzahl von Kohlenstoffatomen überhaupt aufgenommen werden können. Es sind dies  $2n + 2$  Wasserstoffatome auf  $n$  Kohlenstoffatome.

Wie man nun das Aethan aus dem Methan durch Ersatz von Wasserstoff gegen die einwerthige Gruppe  $CH_3$  ableiten kann, so dass die Zusammensetzungs-differenz  $CH_2$  als Folge der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs erscheint, so leiten sich alle höheren Kohlenwasserstoffe dieser Reihe aus den kohlenstoffärmeren durch fortgesetzten Austausch von H gegen  $CH_3$  ab, so dass die Formel aller höheren Homologen wird:  $CH_4 + (n-1) \times CH_2$ , d. i.  $C_nH_{2n+2}$ . Die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs ist also überhaupt offenbar die Ursache der Homologie.

Der Zusammenhang der Kohlenstoffatome muss dabei durch sie selbst bedingt sein, da der Wasserstoff als ein einwerthiges Element denselben nicht bewirken kann. Die Kohlenstoffatome sind daher in allen höheren Kohlenwasserstoffen gleichsam kettenförmig mit einander verbunden (S. 20), wie folgende graphische Darstellungen zeigen:



In der Art der Verbindung der Kohlenstoffatome können verschiedene Fälle eintreten (Structurisomerien). Siehe Kohlenwasserstoffe der Methanreihe.

## Gesetz der paaren Atomzahlen.

Die Anzahl der Wasserstoffatome in obigen Kohlenwasserstoffen ist stets durch zwei theilbar. Werden dieselben also auch theilweise gegen andere Elemente ersetzt, so muss doch die Summe der Atome unpaarwerthiger Elemente (Cl, N, P) und der restirenden Wasserstoffatome zusammen zufolge der Aequivalenzverhältnisse eine gerade Zahl bleiben.

## Radicale.

Der Begriff der Radicale hat sich im Laufe der Entwicklung der chemischen Theorien mehrfach geändert. Man bezeichnete als solche nach *Liebig* in freier Form existenzfähige Atomgruppen, welche die Rolle von Elementen spielen, sich wie diese mit Elementen und unter einander vereinigen können und von einer Verbindung durch Austausch in andere übertragen lassen.

Später liess man die Forderung, dass solche Radicale in freier Form existenzfähig sein müssten, fallen und bezeichnete sogar als Radicale häufig kurzweg die „bei gewissen Zersetzungen gerade unangegriffen bleibenden Reste“.

Man pflegt jedoch jetzt nur diejenigen Atomgruppen als Radicale zu bezeichnen, welche in einer grösseren Anzahl sich von einander ableitender Verbindungen wiederkehren und in denselben gewissermaassen die Rolle eines einfachen Elementes spielen, z. B.  $\text{CH}_3$ , Methyl,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ , Acetyl, wobei die Frage nach ihrer Existenzfähigkeit in isolirtem Zustande nicht weiter in Betracht kommt. Das Radical Methyl ist z. B. nicht in freier Form bekannt; da, wo man seine Bildung erwarten sollte, entsteht nach S. 17 das Aethan,  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$  (Dimethyl).

Solche Radicale können ein-, zwei-, drei- etc. -werthig sein, je nach der Anzahl einwerthiger Atome, welche sie zu ersetzen im Stande sind oder mit denen zusammen sie eine gesättigte Verbindung bilden; z. B.  $(\text{C}_2\text{H}_4)''$ , „Aethylen“ oder „Aethen“, zweiwerthig;  $(\text{C}_3\text{H}_5)'''$ , „Glyceryl“, dreiwerthig; desgleichen  $(\text{CH})'''$ , „Methenyl“ oder „Methin“, dreiwerthig u. s. f.

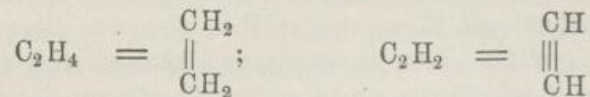
Die einwerthigen Reste  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , Methyl, Aethyl etc., welche die Radicale der einwerthigen Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{OH}$  sind,

werden vielfach als *Alkyle*, die zweiwerthigen Reste  $C_nH_{2n}$  als *Alkylene* bezeichnet.

#### Eintheilung der Kohlenwasserstoffe etc.

Die S. 27 abgeleiteten Kohlenwasserstoffe etc. nennt man gesättigte Verbindungen, da sie sich nicht weiter mit Wasserstoff vereinigen können. Ausser ihnen giebt es aber auch wasserstoffärmere oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe etc., z. B.  $C_2H_4$ , Aethylen,  $C_2H_2$ , Acetylen, welchen wieder homologe Reihen entsprechen.

Man erklärt, wie später darzulegen, die Constitution derselben bei offener Kohlenstoffkette durch Annahme einer mehrfachen Bindung zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen, z. B.:



Aus diesen verschiedenen Kohlenwasserstoffen als Muttersubstanzen leiten sich durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen, Sauerstoff, Stickstoff etc. die verschiedensten Verbindungen: Substitutionsproducte, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren etc. (s. S. 27) ab.

Zu einer anderen Classe von Kohlenwasserstoffen gehört das (besonders wichtige) Benzol,  $C_6H_6$ , welches acht Wasserstoffatome weniger enthält als Hexan,  $C_6H_{14}$ . Ueber seine Constitution hat man sich die Vorstellung gebildet, dass in ihm eine in sich zurücklaufende, d. h. geschlossene, ringförmige Kette von sechs Kohlenstoffatomen vorhanden sei (s. Benzolderivate). Von diesem Benzol leiten sich wieder eine sehr grosse Reihe der verschiedensten homologen und analogen Kohlenwasserstoffe, und auch Substitutionsproducte, Alkohole, Aldehyde, Säuren und sonstige Derivate ab. Das Benzol ist somit in ähnlicher Weise Muttersubstanz für eine grosse Anzahl organischer Substanzen, wie das Methan.

Ein Gleiches wie für das Benzol gilt für eine ganze Anzahl von Verbindungen, deren chemische Natur dadurch charakterisirt ist, dass sie eine geschlossene (ringförmige) Atomkette enthalten. Es sind dies das

a) Trim  
von stic

ein star  
ähnliche

c) F

Ein  
dem Py  
stanze

Di  
bindu

1.  
dungen

manche  
Diese C

Ketten.  
2.

Beibeha  
bezeich

delt we  
fetten

seine D  
die Ber

Ph

Di  
dungen

Sie wei

zur Zu

Es  
finden.

Di  
haltigen

Nitrove

a) Trimethylen,  $C_3H_6$ , Tetramethylen,  $C_4H_8$ , Pentamethylen,  $C_5H_{10}$ ; von stickstoffhaltigen Substanzen das

b) Pyridin,  $C_5H_5N$ ,

ein stark basischer, aber dem Benzol in vielen Beziehungen sehr ähnlicher Körper; ferner das

c) Furan,  $C_4H_4O$ , Pyrrol,  $C_4H_5N$ , Thiophen,  $C_4H_4S$ ,  
Pyrazol,  $C_3H_4N_2$ , Thiazol,  $C_3H_3NS$  u. s. f.

Einige letzterer Verbindungen ähneln dem Benzol, andere dem Pyridin täuschend; alle sind, wie das Benzol, Muttersubstanzen für oft grosse Reihen von Abkömmlingen.

Die seither übliche Eintheilung der organischen Verbindungen ist die folgende:

1. Methanderivate oder Fettkörper, *aliphatische Verbindungen* (von  $\alpha\lambda\omicron\iota\varphi\eta$  = Fett, so genannt, weil die Fette und manche aus ihnen erhaltliche Verbindungen hierhin gehören). Diese Classe umfasst alle Kohlenstoffverbindungen mit offenen Ketten.

2. Benzolderivate oder aromatische Verbindungen. Unter Beibehaltung dieser Abtheilungen sollen die oben sub a) und c) bezeichneten Verbindungen zu Schluss der Abtheilung 1. behandelt werden, da sie gewissermaassen den Uebergang von den fetten zu den aromatischen bilden, während das Pyridin und seine Derivate aus didactischen Gründen erst im Anschluss an die Benzolderivate behandelt werden sollen.

#### Physicalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

Die physicalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen besitzen für ihre Charakterisirung oft grosse Wichtigkeit. Sie weisen häufig mehr oder weniger gesetzmässige Beziehungen zur Zusammensetzung und Constitution der Körper auf.

Einige bezügliche Bemerkungen mögen hier eine Stelle finden.

#### F a r b e.

Die meisten organischen Verbindungen sind farblos; die jodhaltigen Verbindungen (z. B.  $CJ_4$ ) sind zuweilen (roth, gelb) gefärbt, Nitroverbindungen häufig gelb oder roth. Manche Stoffe werden durch

den Eintritt der salzbildenden Gruppen  $\text{NH}_2$  oder  $\text{OH}$  zu Farbstoffen oder deren Leukoverbindungen, z. B. Triphenylcarbinol, Azobenzol; man nennt jene „Chromogene“ (vgl. Witt, B. 9, 522).

### Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsproducte sind in Wasser wenig oder gar nicht löslich. Von den Alkoholen lösen sich die Anfangsglieder der jedesmaligen homologen Reihen meist leicht in Wasser (Methyl-, Aethylalkohol, Glycerin), die höheren Homologen werden bald schwer löslich und unlöslich. Höherwerthige Alkohole (Mannit) lösen sich leicht in Wasser; dagegen sind sie im Gegensatz zu den einwerthigen meist in Aether unlöslich. Aldehyde, Ketone, Säuren verhalten sich den Alkoholen ähnlich. — Die Benzolderivate sind in der Regel in Wasser (und Alkohol) weniger löslich wie die entsprechenden Fettkörper.

In Alkohol lösen sich die meisten organischen Verbindungen, in Aether die grosse Mehrzahl.

### Specificisches Gewicht und Molecularvolum.

Die specifischen Gewichte isomerer Verbindungen sind verschieden. Diejenigen der normalen Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , beim Schmelzpunkt bestimmt, nähern sich, mit steigendem Kohlenstoffgehalte wachsend, einer bestimmten Grenze (etwa 0,78), die schon bei  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  fast erreicht ist (s. Paraffine).

Die specifischen Gewichte der normalen Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  nähern sich (von  $\text{C}_{12}$  an) gleichfalls, aber abwärts steigend und langsamer, dieser Grenze ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$  und  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}$ , spec. Gew. 0,791 und 0,802). Die specifischen Gewichte der einbasischen fetten Säuren, anfangs grösser als 1, sinken wiederum mit wachsendem Kohlenstoffgehalt und nähern sich auch jenem Grenzwerthe, nur in weit langsamerem Maasse als die Kohlenwasserstoffe.

Das Molecularvolum ist der Quotient aus specifischem Gewicht in Moleculargewicht,  $M/d$ .

Durch Vergleich der Molecularvolumen von Flüssigkeiten unter gleichartigen Verhältnissen, nämlich bei ihren Siedetemperaturen, beob-

achtete  
269; 90  
nähernd  
fassen li  
Summe  
sei. So  
jedes CE  
cularvolum  
sammens  
dasselbe  
speziell  
scheiden  
schiene  
hängen,  
stoff mit  
dem Vol  
Na  
Entdeckt  
aufgestel  
isomere  
cularvolum  
Bindung  
höhen.  
haben ei  
bindunge  
(Horstma  
Atome  
Aethyle  
sich um  
Es  
Verbindu  
eine ist  
den von  
tutiver“  
die Art d  
Ma  
seine Sch  
Stüdel,  
Andere.  
  
1.  
mit wac  
stitution  
in der  
Bern



achtete *H. Kopp* schon vor längerer Zeit (Ann. 46, 212; 92, 1; 94, 269; 96, 171 etc.) an dem damals vorhandenen Material gewisse, annähernd gültige Gesetzmässigkeiten, die sich in den Satz zusammenfassen liessen, dass das Molecularvolum einer Verbindung gleich der Summe der Atomvolumen der einzelnen sie zusammensetzenden Elemente sei. So fand sich in homologen Reihen ein Zuwachs von etwa 22 für jedes  $\text{CH}_2$ , und in ähnlicher Weise schien es möglich, aus dem Molecularvolum der Verbindungen das Atomvolum der einzelnen sie zusammensetzenden Elemente abzuleiten. Für Kohlenstoff ergab sich dasselbe zu 11, für Wasserstoff zu 5,5. Für die mehrwerthigen Elemente, speciell für Sauerstoff und Stickstoff, berechneten sich aus den verschiedenen Verbindungen derselben verschiedene Werthe, und zwar schienen dieselben von der Art der Bindung dieser Elemente abzuhängen, derart, dass z. B. der doppelt an Kohlenstoff gebundene Sauerstoff mit dem Volum 12,2, der einfach an Kohlenstoff gebundene mit dem Volum 7,8 in die Verbindungen eintrete.

Nach neueren Untersuchungen, welche sich über ein durch neue Entdeckungen beträchtlich vergrössertes Material erstrecken, haben die aufgestellten Gesetzmässigkeiten nur annähernd Gültigkeit. So haben isomere Körper kein gleiches, sondern ein etwas verschiedenes Molecularvolum. Bei ungesättigten Verbindungen scheint jede doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen das Molecularvolum zu erhöhen. Verbindungen mit ringförmiger Kohlenstoffbindung (S. 20) haben ein erheblich geringeres Molecularvolum, als die isomeren Verbindungen mit offener Kette und einer doppelten Kohlenstoffbindung (*Horstmann*, B. 20, 766). Aber selbst bei gleichartiger Bindung der Atome haben isomere Körper verschiedenes Molecularvolum, z. B. Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid (*Städel*), deren Molecularvolumen sich um 4 Proc. ihres Werthes unterscheiden.

Es geht daraus hervor, dass die Molecularvolumen organischer Verbindungen anscheinend von zweierlei Einflüssen bedingt sind: der eine ist „additiver“ Natur: die Atomvolumen addiren sich entsprechend den von *Kopp* gegebenen Gesetzmässigkeiten, der andere ist „constitutiver“ Natur: es wird eine Verschiedenheit der Raumerfüllung durch die Art der chemischen Bindung der verschiedenen Elemente verursacht.

Man vergl. *Thorpe*, Ch. Soc. J. 37 (1880), 141 ff.; *Lossen* und seine Schüler, Ann. 211; 214; 221; 233; 254; *Schiff*, Ann. 220; *Städel*, B. 15, 2559; *Horstmann*, B. 19, 1579; *Kopp*, Ann. 250, 1 und Andere.

### Siedepunktsgesetzmässigkeiten.

1. Bei homologen Verbindungen steigt der Siedepunkt mit wachsendem Moleculargewichte, und zwar bei analoger Constitution für jedes  $\text{CH}_2$  um eine anfangs constante (19 bis  $20^\circ$  in der Reihe des Methylalkohols und der Ameisensäure,  $30^\circ$  in

der Reihe der im Kerne methylirten Benzole), später mit steigendem Kohlenstoffgehalte abnehmende Grösse (s. Methanreihe).

2. Die einander entsprechenden normalen Kohlenwasserstoffe der Reihen  $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n}$  und  $C_nH_{2n-2}$  haben nahe benachbarte Siedepunkte (z. B.  $C_{18}H_{38}$  181,5°,  $C_{18}H_{36}$  179°,  $C_{18}H_{34}$  184°).

Ueber den Zusammenhang zwischen Siedetemperatur und chemischer Constitution vgl. z. B. B. 23, 1468.

3. Bei isomeren Verbindungen hat in der Fettreihe die normale Verbindung den höchsten Siedepunkt; je mehr die Kohlenstoffkette verzweigt ist, desto niedriger ist der Siedepunkt (siehe Kohlenwasserstoffe  $C_5H_{12}$  und Säuren  $C_5H_{10}O_2$ ).

4. Eintritt von Halogen erhöht meist den Siedepunkt beträchtlich, der des ersten Chloratoms z. B. um etwa 60°, jener der folgenden weniger stark (s. z. B. gechlorte Methane oder Essigsäuren).

5. Vergleicht man hydroxylhaltige Verbindungen mit denjenigen Substanzen, von welchen sie sich ableiten, so beobachtet man, dass durch den Eintritt des Hydroxyls eine beträchtliche Erhöhung des Siedepunktes bewirkt wird, und dass eine Fähigkeit der Muttersubstanz, unzersetzt zu destilliren, der hydroxylirten Verbindung häufig fehlt. So ist die Propionsäure flüchtig, aber die Milchsäure (Oxypropionsäure) nicht.

6. Der Siedepunkt der Aether (s. d.) liegt beträchtlich niedriger als derjenige der isomeren Alkohole (Aethyläther, S.-P. 35°, und Butylalkohol, S.-P. 117°), oder selbst als derjenige der correspondirenden Alkohole (Aethylalkohol, S.-P. 78°). Aehnliches zeigt sich für die aus den Alkoholen durch Austausch von Hydroxyl gegen SH oder  $NH_2$  erhaltenen Verbindungen (Mercaptan,  $C_2H_5.SH$ , S.-P. 36°; Aethylamin,  $C_2H_5.NH_2$ , S.-P. 18°); ferner für die Glycole und ihre inneren Aether (Glycol, S.-P. 197°, Aethylenoxyd, S.-P. 13°).

7. Aromatische Ortho-Bidervate sind leichter flüchtig, wie die isomeren Para-Derivate u. s. f.

8. Manche Substanzen sind bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig, wohl aber, wenn man Luftleere anwendet. Hierdurch werden die Siedepunkte um etwa 100° und mehr herabgedrückt. Ueber die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Druckverminderung vgl. z. B. B. 23, 1254; 24, 736.

Ueber Correctur des Siedepunktes s. B. 26, 233 Anm.

#### Fractionirte Destillation.

Die Trennung von zwei Substanzen, welche ungleiche Siedepunkte besitzen, durch Destillation ist nur dann leicht ausführ-

bar,  
aber n  
Siedep  
der hö  
der e  
achtet  
des Th  
punkte  
der Zu  
M  
d. h.  
punkte  
von 5  
destilli  
Zusam  
Dieses  
durch  
höher  
erreich  
Z  
durch  
wird, v  
keit si  
Glinsk  
auf en  
appar  
wasser  
Se  
ander  
durch f  
Als Bei  
2 Vol.  
96°, ein  
W  
Mischu  
so verh  
die Pro  
Mischu  
cularge  
der Sie  
spreche

bar, wenn die Siedepunkte sehr verschieden sind. Liegen sie aber nur wenig, z. B. um 10 bis 30°, aus einander, so ist beim Siedepunkte der niedriger siedenden Flüssigkeit die Dampftension der höher siedenden bereits so beträchtlich, dass dieselbe mit der ersteren theilweise überdestillirt. Daher beobachtet man in solchen Fällen ein continuirliches Steigen des Thermometers ohne Stationärwerden bei bestimmtem Siedepunkte und eine allmälige (nicht sprungweise) Veränderung der Zusammensetzung des Destillates.

Man muss in solchen Fällen „fractionirt“ destilliren, d. h. das Destillat nach Maassgabe der Zunahme des Siedepunktes in einzelne, gesondert aufzufangende Fractionen (z. B. von 5 zu 5°) theilen und jede derselben nachher für sich wieder destilliren, indem man das gleiche Verfahren wiederholt und Zusammengehöriges auch wieder in gleicher Fraction sammelt. Dieses Verfahren ist zu wiederholen, bis die mittleren Fractionen durch die Operation sich zerlegt haben in den niedriger und den höher siedenden Bestandtheil, d. h. bis die Trennung der letzteren erreicht ist.

Zur Erleichterung der Operation benutzt man Vorrichtungen, durch welche ein partielles Condensiren des Dampfes bewirkt wird, wobei vorzugsweise der Dampf der höher siedenden Flüssigkeit sich verdichtet (Fractionirsaufsätze von *Wurtz*, *Linnemann*, *Glinsky*, *Henninger*, *Le Bel*, *Hempel*, *Warren*). Im Grossen sind auf entsprechendem Principe beruhende Apparate, „Colonnenapparate“, „Dephlegmatoren“, zur Trennung der Benzolkohlenwasserstoffe und zur Reinigung des Alkohols in Anwendung.

Selbst bei Flüssigkeiten, deren Siedepunkte relativ weit aus einander liegen, können Verhältnisse eintreten, welche eine Trennung durch fractionirte Destillation sehr erschweren oder unmöglich machen. Als Beispiel für letzteren Fall sei erwähnt, dass ein Gemenge von 2 Vol. Wasser und 3 Vol. Amylalkohol (Siedepunkt 135°) constant bei 96°, ein solches von Schwefelkohlenstoff und Wasser bei 43° siedet.

Wenn zwei Substanzen, welche sich nicht mischen oder bei der Mischung ihre Dampfspannungen nicht ändern, zusammen destilliren, so verhalten sich die übergelassenen Mengen für jeden Bestandtheil, wie die Producte aus den Dampftensionen bei der Siedetemperatur der Mischung und den Dampfdichten ( $G : g = MP : mp$ , wobei  $m$  das Moleculargewicht,  $g$  das Gewicht im Destillate,  $p$  die Dampfspannung bei der Siedetemperatur der Mischung für die eine,  $M$ ,  $G$ ,  $P$  die entsprechenden Grössen für die andere Verbindung ausdrücken). (Gesetz

von *Wanklyn*, bestätigt von *Berthelot* und *Thorpe*.) Da bei Gasen und Dämpfen das Moleculargewicht dem specifischen Gewichte proportional ist, so kann man nach jener Gesetzmässigkeit aus den beobachteten Mengenverhältnissen, in welchen zwei Substanzen überdestilliren, das Moleculargewicht eines Körpers berechnen, wenn das Moleculargewicht des anderen (z. B. Wasser) bekannt ist (*Naumann*).

### Schmelzpunktsregelmässigkeiten.

1. In homologen Reihen beobachtet man mehrfach, dass der Schmelzpunkt der auf einander folgenden Glieder derartig abwechselnd steigt und fällt, dass die Glieder der Reihe mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Glieder, während die Schmelzpunkte der Verbindungen sowohl mit unpaarer wie mit paarer Kohlenstoffatomzahl, für sich betrachtet, entweder ansteigen (Reihe der Ameisensäure) oder auch zum Theil fallen (Reihe der Bernsteinsäure).

2. Unter den isomeren Biderivaten des Benzols haben die *p*-Verbindungen den höchsten Schmelzpunkt und sind oft fest, während die *m*- und *o*-Verbindungen noch flüssig sind. Die Verlängerung der Seitenketten bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3. Bei Säureestern haben häufig die Methylester einen höheren Schmelzpunkt wie die Aethylester; und diese wieder einen höheren wie die Propylester etc. (z. B. Oxalsäure-methylester fest; -äthylester flüssig).

4. Der Schmelzpunkt eines Gemisches zweier Substanzen ändert sich mit der Zusammensetzung desselben derart, dass bei einer bestimmten Zusammensetzung ein Minimum des Schmelzpunktes erreicht wird, welches niedriger liegt, als der Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Bestandtheiles.

Als Beispiele seien erwähnt ein Gemisch der Stearin- und Palmitinsäure, welches früher wegen des niedrigen Schmelzpunktes für eine besondere Säure („Margarinsäure“) gehalten wurde; oder von *p*- und *m*-Oxybenzoësäure, Sm.-P. 210 und 290°, deren Gemisch (zu gleichen Theilen) bei 143 bis 152° schmilzt.

Schon sehr geringe Beimengungen sind häufig im Stande, den Schmelzpunkt einer Verbindung erheblich herabzudrücken. Die Constanz des Schmelzpunktes einer Substanz bei wiederholtem Umkrystallisiren bietet daher ein werthvolles Kriterium für ihre Reinheit. Ebenso sind zwei Substanzen nur dann identisch, wenn ihr Gemenge gleichen Schmelzpunkt wie jede derselben besitzt.

5. Ueber Schmelzpunktsregelmässigkeiten organischer Verbindungen vgl. z. B. B. 23, 2239.

Die  
progressiv  
(Affinitäts-  
Näheres  
Leipzig 18

Der  
Natronlau-  
säuren (so  
Wasser n  
etwas grö  
grossen V  
unter dem  
hältnisse  
Hydroxyls  
tiver Rad  
wirklicher  
tionswärme

V e  
Beim  
Substanz  
keiten. Sc  
homologer  
Bei  
wenn ihre  
methylest  
die Consti  
als die de  
des Benzo  
Aus  
einer Sub  
sammenha  
bisher no  
Untersuch

Als  
(n = Bre  
von der 2

## Electrisches Verhalten.

Die electrische Leitfähigkeit organischer Säuren in Lösung bei progressiver Verdünnung bietet nach *Ostwald* ein Mittel, die Stärke (Affinitätsgrösse) dieser (wie auch unorganischer) Säuren zu ermitteln. Näheres siehe in *Ostwald's „Grundriss der allgemeinen Chemie“*, Leipzig 1890.

## Neutralisationswärme.

Der Wärmewerth der Neutralisation organischer Säuren durch Natronlauge in wässriger Lösung ist für die organischen Carbonsäuren (solche, welche Carboxyl enthalten), sofern ihre Salze durch Wasser nicht zersetzt werden, ein annähernd gleicher (in der Regel etwas grösser als 12 000 cal.). Phenole geben einen nur etwa halb so grossen Wärmewerth, während letzterer für gewöhnliche Alkohole unter denselben Bedingungen nur verschwindend klein ist. Diese Verhältnisse können benutzt werden zur Erkennung der Function des Hydroxyls in einer zu untersuchenden Verbindung. Der Eintritt negativer Radicale (wie  $\text{NO}_2$ ) in ein Phenol, durch welche es zu einer wirklichen Säure wird, ist auch von einer Erhöhung der Neutralisationswärme begleitet (*Berthelot*).

## Verbrennungswärme und Bildungswärme.

Beim Vergleiche der Verbrennungswärmen, auf je ein Molecül Substanz bezogen, beobachtet man gleichfalls gewisse Regelmässigkeiten. So z. B. steigt die Molecularverbrennungswärme in den meisten homologen Reihen für jedes Kohlenstoffatom um 150 000 bis 160 000 cal.

Bei isomeren Verbindungen ist die Verbrennungswärme gleich, wenn ihre chemische Natur eine gleichartige ist, z. B. bei Essigsäuremethylester und Ameisensäureäthylester; hingegen verschieden, wenn die Constitution verschieden ist; z. B. ist die des Allylalkohols grösser, als die des Acetons, die des Dipropargyls beträchtlich höher, als die des Benzols; vgl. z. B. B. 24, 650.

Aus der Verbrennungswärme berechnet sich die Bildungswärme einer Substanz. Dieselbe scheint mit der Constitution in nahem Zusammenhange zu stehen, doch sind die bezüglichlichen Gesetzmässigkeiten bisher noch nicht klar gestellt. Vergl. *Thomsen*, Thermochemische Untersuchungen, Bd. 4, Leipzig, und *Brühl*, J. pr. Ch. 35, 181, 209.

## Optisches Verhalten.

## I. Brechungsvermögen.

Als *Molecularrefraction* bezeichnet man den Ausdruck  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{P}{d}$  ( $n$  = Brechungsindex,  $P$  = Moleculargewicht,  $d$  = Dichte), welcher von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Dieser Werth verändert

sich bei gleichartigen Zusammensetzungs-differenzen um annähernd gleich grosse Beträge. Er ist fast gleich bei stellungsisomeren Körpern, wie Propyl- und Isopropylalkohol, ungleich bei sättigungsisomeren, wie Aceton und Allylalkohol. Die Molecularrefraction einer Verbindung ist annähernd gleich der Summe der elementaren Atomrefractionen. Die einwerthigen Elemente besitzen constante Atomrefractionen, bei den mehrwerthigen, wie Kohlenstoff oder Sauerstoff, hängt die Atomrefraction von der Bindungsweise ab und wird durch sogenannte doppelte oder dreifache Bindung (s. d.) um fast constante Beträge erhöht. Hierdurch ist es möglich, aus der gemessenen Molecularrefraction einer Verbindung auf ihre Constitution zu schliessen. Man erfährt z. B. auf diesem Wege mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, ob in einem ungesättigten Körper,  $C_xH_{2y}$ , doppelte oder ringförmige Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen vorkommen und wie viele jeder Art. (*Brühl*, Ann. 200, 139; 203, 1, 255, 363; 211, 121, 371; 235, 1; Z. physic. Chem. 1, 307; 7, 1, 140; B. 24, 1815.)

## II. Verhalten gegen polarisirtes Licht (Circularpolarisation).

(Vgl. *Pasteur*, Bull. Soc. Chim. 1860; *Landolt*, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen“, Braunschweig, Vieweg.)

Viele organische Verbindungen drehen die Polarisations-ebene des Lichtes, sie sind „optisch activ“; einzelne nur in krystallisirtem Zustande, nicht in amorphem (gelöstem oder geschmolzenem), weshalb diese Fähigkeit nur durch ihre krystallinische Structur bedingt ist (z. B. Benzil,  $C_{14}H_{10}O_2$ ); einer (Strychninsulfat) in krystallisirter und amorpher, die meisten aber nur in amorpher (flüssiger resp. gelöster) Form (Weinsäure, Rohrzucker etc.). Terpentingöl und Campher behalten diese Fähigkeit auch im Gaszustande; sie ist folglich bei ihnen wie bei den Flüssigkeiten auf die Anordnung der Atome, nicht auf die der Molecüle zurückzuführen.

Die Drehung der Polarisations-ebene ist 1) proportional der durchlaufenen Schicht  $l$  und 2) dem Procentgehalt  $p$  der Lösung. Reducirt man den beobachteten Ablenkungswinkel  $\alpha$  auf die Länge eines Decimeters durchlaufener Schicht und auf ein Gramm activer Substanz in 1 ccm Lösung ( $= p/100 \cdot d$ , wobei  $d$  = specifisches Gewicht der Lösung), so erhält man das „specifische Drehungsvermögen“ der Substanz:

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

Dies  
in einer  
Wärmegra  
links (—)  
der Regel  
unter ande  
So dr  
nach links,  
mender Cor  
100 Proc.,  
Durch  
Lösungsm  
Rotation“.  
hofer'sche  
Die I  
eine Comp  
„Weniger  
Traubenz  
Viele  
Modificati  
linksdre  
einigung  
und in d  
active Su  
in einer m  
Darstellu  
mischen l  
deren Sp  
Race  
Löslichke  
Basen (S  
stallisati  
analog d  
andere S  
die Trau  
Rechts- u  
Aussaat  
myceten)  
Assimilat  
Modificat

Dieses spezifische Drehungsvermögen ist für jede Substanz in einer Lösung von gegebenem Lösungsmittel, Gehalt und Wärmegrad constant und charakteristisch, nach rechts (+) oder links (—) gerichtet. Es nimmt mit steigender Temperatur in der Regel ab, mit wachsender Verdünnung zu. Ferner ist es unter anderem auch von der Art des Lösungsmittels abhängig.

So drehen Asparagin und Asparaginsäure in alkalischer Lösung nach links, in saurer nach rechts. Rechtsweinsäure dreht mit zunehmender Concentration der Lösung stets weniger nach rechts, und bei 100 Proc., d. h. in geschmolzener Form, zeigt sie Linksdrehung.

Durch rechnermässige Eliminirung des Einflusses des Lösungsmittels (*Landolt*) gelangt man zur „wahren spezifischen Rotation“. Diese wird meist für gelbes Natriumlicht (*Fraunhofer'sche D-Linie*) angegeben und als  $[\alpha]_D$  bezeichnet.

Die Erscheinungen in optischer Beziehung erleiden zuweilen eine Complication durch Auftreten der sog. „Mehrdrehung“ oder „Wenigerdrehung“ („Birotation“, besser „Multirotation“). Siehe Traubenzucker und Milchzucker.

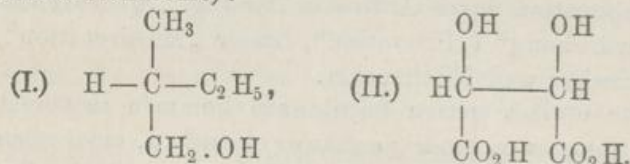
Viele optisch active Substanzen kommen in verschiedenen Modificationen vor, einer rechtsdrehenden, einer ebenso stark linksdrehenden und einer inactiven, welche durch Vereinigung gleicher Mengen der „optischen Antipoden“ entsteht und in diese spaltbar ist (sogen. „racemische Form“). Gewisse active Substanzen, z. B. die Weinsäure (s. d.), existiren überdies in einer nicht spaltbaren inactiven Form. Bei der synthetischen Darstellung optisch activer Substanzen werden meist die racemischen Formen erhalten (Ausnahmen A. 270, 69; B. 29, 133), deren Spaltung dann in vielen Fällen verwirklicht worden ist.

Racemische Säuren können oft auf Grund der verschiedenen Löslichkeit, welche die Salze ihrer Componenten mit activen Basen (Strychnin, Cinchonin) besitzen, durch fractionirte Krystallisation dieser Salze gespalten werden; racemische Basen analog durch ihre Salze mit activen Säuren (Weinsäure). Auch andere Salze ermöglichen zuweilen die Zerlegung, so z. B. wird die Traubensäure durch Krystallisation des Na-NH<sub>4</sub>-Salzes in Rechts- und Linksweinsäure zerlegt (*Pasteur* 1848). Häufig führt Aussaat gewisser Pilze (zumal *Penicillium glaucum* oder Schizomyceten) zum Ziel, wobei durch ausschliessliche oder vorwiegende Assimilation beziehungsweise Zerstörung der einen optischen Modification die Isolirung der anderen erreicht wird. In einigen

Fällen krystallisiren aus wässrigen Lösungen racemischer Modificationen die beiden activen Componenten auch direct getrennt aus (vgl. a. B. 28, 3000).

Die optisch activen Modificationen, welche auch in chemischer Hinsicht kleine Verschiedenheiten zeigen können, lassen sich gewöhnlich durch Erhitzen mit Wasser, mit Chinolin oder Pyridin auf 140 bis 170° in einander sowie theilweise auch in die inactiven Formen überführen.

Nach *Le Bel* und *van't Hoff* ist die optische Activität durch die Anwesenheit eines oder mehrerer „asymmetrischen Kohlenstoffatome“, S. 22, bedingt, d. h. also solcher, welche mit ihren vier Affinitäten vier verschiedene Elemente oder Gruppen gebunden halten, wie z. B. activer Amylalkohol (I.) und Weinsäure (II.) (ersterer enthält ein, letztere zwei solche asymmetrische Kohlenstoffatome):



Es ist bereits auf S. 23 besprochen worden, wie das Vorhandensein von asymmetrischen Kohlenstoffatomen zur Erklärung solcher optisch verschiedenen Modificationen führt. Sei die in den Tetraëderzeichnungen auf S. 22 mit *A* bezeichnete Ecke die mit Wasserstoff besetzte, während *B*, *C* und *D* der Reihe nach die Gruppen  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  und  $\text{OH}$  bedeuten, so sieht man leicht ein, dass, wenn die Aufeinanderfolge dieser Gruppen im Sinne des Zeigers einer Uhr etwa die Ursache der Rechtsdrehung ist, die entgegengesetzte Reihenfolge eine gleich starke Linksdrehung bewirken muss.

Thatsächlich enthalten alle optisch activen Substanzen asymmetrische Kohlenstoffatome (oder ebensolche Stickstoffatome, B. 24, R. 441).

Umgekehrt sind durchaus nicht alle Verbindungen optisch activ, welche asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, erstens darum, weil die Activität überhaupt von der Natur der Gruppen *B*, *C*, *D*, S. 22, bedingt sein kann, und zweitens, weil im Allgemeinen in einer Verbindung, falls ihre Molecüle activ sind, ebenso viele rechts- wie linksdrehende Molecüle vorhanden sein werden, deren Wirkung sich aufheben wird. Ueber Erklärung der optischen Activität s. auch B. 24, 101.

Weiteres siehe bei „Weinsäure“ und „Kohlenhydrate“.

A. G  
 CH<sub>4</sub>  
 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  
 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>  
 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  
 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>  
 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>  
 C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>  
 C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>  
 C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>  
 C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>  
 C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>  
 C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>  
 C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>  
 C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>  
 C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>  
 \*)  
 beziel  
 †)