

## Einleitung.

Vergleicht man die Raumerfüllung, welche den kleinsten Theilchen der verschiedenen chemischen Elemente, den Atomen, im festen Aggregatzustande zukommt, indem man die Quotienten aus dem Atomgewicht durch das specifische Gewicht für die einzelnen Elemente ermittelt — dann gewahrt man, dass die Atome des Kohlenstoffs unter allen Elementen das kleinste „Atomvolum“ (für Diamant = 3.3) haben. Für keinen anderen Grundstoff findet sich in der Raumeinheit eine gleich grosse Anzahl von Atomen vereinigt, wie das gerade für den Kohlenstoff der Fall ist. Die Atome des Kohlenstoffs besitzen zu einander eine stärkere Anziehung, als die gleichartigen Atome irgend eines anderen Grundstoffs.

Diese bemerkenswerthe Thatsache beeinflusst zunächst in bekannter Weise die Eigenschaften des elementaren Kohlenstoffs; hier sei nur kurz an die bisherige Unmöglichkeit erinnert, den Kohlenstoff zu schmelzen, ferner an seine Widerstandsfähigkeit gegenüber fast allen Lösungsmitteln. Mit voller Sicherheit kann man sagen, dass die Zahl der Kohlenstoffatome, welche zu einer physikalisch für sich existirenden Gesammtheit, einem Kohlenstoffmolecul, vereinigt sind, eine ausserordentlich grosse ist; eine genauer festgestellte Zahl der Atome lässt sich zur Zeit freilich noch für keine Modification des Kohlenstoffs, weder für Diamant oder Graphit, noch für die amorphe Kohle angeben.

Von hervorragender Bedeutung erweist sich ferner der mit dem vorangeführten innig zusammenhängende Umstand, dass in überaus zahlreichen Fällen eine bald kleinere, bald grössere und jedesmal ganz leicht bestimmbare Anzahl von aneinander geketteten Kohlenstoffatomen auch noch in der Verbindung mit anderen Elementen, namentlich mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff das Vermögen haben, sehr beständige Molecularcomplexe zu bilden.

Dergestalt erzeugt sich in der Natur wie in den Apparaten des Chemikers eine solche Fülle von Kohlenstoffverbindungen, dass dadurch die für alle übrigen Elemente insgesamt vorhandenen Combinationen übertroffen werden. Man kennt namentlich für keine Combination zweier Elemente so viel Einzelfälle, wie für diejenige des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, da bereits mehrere hundert „Kohlenwasserstoffe“ untersucht worden sind und sich eine Grenze für die Darstellbarkeit derartiger Substanzen noch nicht ersehen lässt. Von denselben leitet sich schrittweise und durch verhältnissmässig einfache Metamorphosen eine Reihe wichtiger Körperclassen ab, vorne an die sauerstoffhaltigen „Alkohole“, „Aldehyde“ und „Carbonsäuren“. Diese und manche weitere Verbindungen

haben sich auf Grund leicht verständlicher Classificationsprincipien neuerdings in ein netzartiges System einordnen lassen, welches an Uebersichtlichkeit mit dem wachsenden Beobachtungsmaterial bisher beständig nur gewonnen hat, in eben dem Maasse, wie die anfänglich vorhandenen Lücken der Verbindungsreihen als solche erkannt und ausgefüllt werden. Trotzdem erscheint die althergebrachte Absonderung der Kohlenstoffchemie, dieses grössten Capitels der allgemeinen Chemie, zu Zwecken des Unterrichts und der Forschung, als einer selbständigen Disciplin, noch immer als zweckentsprechend. Im Hinblick auf den Entwicklungsgang dieses Wissenszweiges bezeichnet man auch jetzt noch die Chemie der Kohlenstoffverbindungen kurzweg als die organische Chemie. Diese letztere Benennung deutet auf das hauptsächlichliche Vorkommen der Wasserstoffverbindungen im Pflanzen- und Thierorganismus hin, denen man die mineralischen oder „anorganischen“ Substanzen gegenüberstellt.

Die neuere Chemie verdankt ihre Entwicklung einer genaueren Kenntniss der gasförmigen Körper, die organische insbesondere derjenigen des Kohlendioxyds  $\text{CO}_2$ , das man aus brennenden Kohlen, bei der Gährung und Fäulniss, oder durch Uebergiessen von Carbonaten mit Säuren zuerst gewann. Die völlige Verschiedenheit des Kohlendioxyds von der Luft stellte Black 1757 fest; fünf französische Chemiker erwiesen 1773 dieses Gas als Verbrennungsproduct des Diamants, und Scheele 1779 ebenso als dasjenige des Graphits; dass es in sehr kleiner Menge auch in der atmosphärischen Luft vorkommt, zeigte Bergman 1774. Die chemische Natur des Kohlendioxyds, das man bis dahin gewöhnlich als „fixe Luft“ bezeichnete, erschloss Lavoisier daraus, dass Quecksilberoxyd, für sich erhitzt, Sauerstoff, dagegen mit Kohle geglüht, Kohlendioxyd entwickelt. Die Entstehung des Kohlendioxyds bei der Verbrennung von Holzkohle, Graphit und Diamant bewies, dass diese drei Körper nur als verschiedene allotropische Modificationen des Elementes Kohlenstoff zu betrachten sind. So lernte man aber auch das Auftreten des an seinem weissen, säurelöslichen Niederschlag mit Kalkwasser leicht kenntlichen und durch Alkalien vollständig absorbirbaren Kohlendioxyd bei der Verbrennung der vegetabilischen und animalischen Substanzen als einen Beweis dafür anzusehen, dass alle organischen Verbindungen Kohlenstoff enthalten; für den qualitativen Nachweis dieses Elementes, und schon in den Händen Lavoisiers wenigstens versuchsweise auch für dessen quantitative Bestimmung, wurde das bequem und sicher erhältliche Kohlendioxyd nunmehr unentbehrlich. — Nach der grossen Entdeckung von Cavendish, der das Wasser als eine Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff oder: als das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs erkannt hatte, erschloss man aus einer Wasserbildung bei der Verbrennung jeweilen ebenso das Vorhandensein von Wasserstoff, welcher somit das ältere unklare „wässrige Element“ Stahls ersetzte.

Die in die Anschauungsweise seines neuen Systems übersetzten Ansichten der damaligen Zeit über organische Verbindungen fasst Lavoisier am Ende seiner Laufbahn (im *Traité élémentaire de Chimie*, 2. éd., 1793. I. p. 124 ss.) zusammen: „In allen Säuren des Pflanzenreichs findet man Wasserstoff und Kohlenstoff, bisweilen auch noch Phosphor,

alle z  
Säure  
verbi  
der I  
die B  
merk  
weil  
nung  
durch  
sicher  
liesse  
versch  
nennt  
den

eine  
samm  
Wa  
schr  
men  
liche  
dies

beze  
nich  
oder  
dere  
Am  
best  
mila  
Thie  
mitt  
Kör  
des  
zurü  
vorn

Oel  
wohl  
den  
doch  
Säure  
Desti  
der A  
darzu  
waren  
des V  
einer  
zahlr  
meine  
Forsc

alle zusammen in Verbindung mit einer grösseren oder kleineren Menge Sauerstoff. Die Säuren und Oxyde des Thierreichs sind noch complicirter zusammengesetzt; in ihnen verbinden sich (mit Sauerstoff) meistens vier Elemente, der Wasserstoff, der Kohlenstoff, der Phosphor und der Stickstoff. Als animalische Säuren nennt derselbe die Milchsäure, die Brenzschleimsäure, die Ameisensäure, die Sebacinsäure, die Blausäure. Hierzu bemerkt er: „Die Phosphorsäure führe ich nicht unter den animalischen Säuren mit auf, weil man sie in den drei Naturreichen gleicherweise antrifft.“ Nach Lavoisiers Meinung (l. c. p. 136) sollte der „Phosphor“ bei der Zersetzung der animalischen Substanzen durch die Hitze mitsammt der Kohle, die ihn feuerbeständig mache, zurückbleiben. Die sicheren Grundlagen, auf welchen seit jener Zeit das chemische Lehrgebäude beruhte, liessen den „Phosphor“ bald aus der grossen Mehrzahl der organischen Verbindungen verschwinden, und rückten den Kohlenstoff, den Lavoisier immer nur an zweiter Stelle nennt — an der ersten findet man bei ihm fast stets, wie es damals gebräuchlich war, den Wasserstoff — in den Vordergrund.

So wurde nach und nach die „organische Chemie“ schlechthin zu einer „Chemie der Kohlenstoffverbindungen.“ An der Zusammensetzung fast aller organischer Substanzen theilhaftig sind der Wasserstoff, die meisten enthalten ausserdem noch Sauerstoff und sehr viele Stickstoff; mehr in den Hintergrund treten andere Elemente, wie Schwefel und Phosphor. Für den Aufbau der pflanzlichen und thierischen Organismen bilden die mannigfaltigen Verbindungen dieser Grundstoffe das wesentlichste Material.

Die vier Elemente: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bezeichnet man demgemäss häufig als „Organogene“. Sie sind nicht nur in der Erdkruste enthalten, sondern erscheinen auch als mehr oder weniger bedeutsame Bestandtheile der atmosphärischen Luft neben deren freiem Sauerstoff und Stickstoff in Form von Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasserdampf. Von der Pflanze werden diese Gase nach bestimmten physiologischen Gesetzen aufgenommen und durch den „Assimilationsprocess“ in die mannigfaltigsten Verbindungen übergeführt. Dem Thierkörper dienen dann die Pflanzenstoffe als unentbehrliche Nahrungsmittel und mit Hilfe der Verdauungsorgane bilden sich aus ihnen die Körperbestandtheile. Schliesslich werden sowohl durch den Lebensprocess des Thieres, als durch dessen Absterben Kohlendioxyd und Ammoniak zurückgebildet und der Kreislauf der Erscheinungen kann wiederum von vorne anfangen.

Schon die Alten wussten manche wichtige organische Substanzen, wie Fette und Oele, Zucker und Stärkemehl, Gummi und Farbstoffe in geeigneter Weise zu behandeln; wohlbekannt war ihnen die geistige Gährung und obgleich sie es noch nicht verstanden, den Alkohol durch Destillation aus weingeistigen Flüssigkeiten abzuschneiden, hatten sie doch in deren Sauerwerden bei der Essiggährung einen Weg zur Herstellung der einzigen Säure, über welche sie verfügten, der Essigsäure; das Terpentinöl reinigten sie durch Destillation und verseiften Fette mittelst Alkalien. — Während des langen Zeitalters der Alchemie vom 4. Jahrhundert an, war man vor allem bestrebt, den „Stein der Weisen“ darzustellen und arbeitete deshalb vorzugsweise mit Mineralsubstanzen; ganz vereinzelt waren daher die Funde auf dem Gebiete der organischen Chemie, wie die Reingewinnung des Weingeistes und verschiedener ätherischer Oele. — Im 16. Jahrhundert ist es dann einerseits die metallurgische Richtung, deren praktische Ziele zur eingehenden Untersuchung zahlreicher anorganischer Substanzen veranlassten; andererseits aber stützten sich die allgemeinen theoretischen Lehren jener Zeit, angeregt durch die medicinisch-chemische Forschungsrichtung, insbesondere auf das Studium organischer Körper und auf eine

freilich einseitige Betrachtung des chemischen Processes in Pflanzen und Thieren. Die schon damals höchst einflussreiche Stellung der organischen Chemie war indessen von nur vorübergehender Bedeutung; dauernden Nutzen stiftete sie jedoch durch die Entwicklung der pharmaceutischen Chemie, die sich bemühte, die wirksamen Bestandtheile organischer Substanzen zu gewinnen. Dies führte zur Auffindung der Benzoesäure und Bernsteinsäure, des Aethers und Milchzuckers, sowie mancher anderen Präparate. Als dann im 17. und 18. Jahrhundert die phlogistische Theorie herrschte, trat nicht nur das theoretische, sondern auch das praktische Interesse an Fragen der organischen Chemie ganz zurück; obwohl man in diesem Zeitraum bereits eine systematische Eintheilung der Chemie in mineralische, vegetabilische und animalische machte, arbeitete der Phlogistiker doch fast ausschliesslich mit mineralischen Substanzen, welche sich als weniger leicht veränderlich erwiesen, wie die pflanzlichen und thierischen, und schon damals nicht nur nach analytischen, sondern auch nach synthetischen Methoden bearbeitet werden konnten. Längere Zeit hindurch trennte man so die chemischen Verbindungen lediglich nach ihrem Ursprung, und nur ganz allmählich machte sich das Bestreben geltend, der Eintheilung auch Unterschiede in der Zusammensetzung zu Grunde zu legen. Erwähnenswerth ist vor allem die Ansicht des Mitbegründers der Phlogistontheorie, Stahls (1702 in seinem „Specimen Becherianum“), wonach in den vegetabilischen und animalischen Substanzen das „wässrige“ und das „brennbare“ Element, also in die moderne Denk- und Redeweise übersetzt: Wasserstoff und Kohlenstoff, vorherrschen. Das Vorhandensein dieser beiden Elemente in den organischen Substanzen ergab sich aus der immer wieder beobachteten Bildung von Wasser und Kohle bei ihrer trockenen Destillation. Dementsprechend findet man noch gegen Ende jener Periode, in dem verbreiteten „Dictionnaire de chimie“ Macquer's (1778) die mineralischen Substanzen von den organisirten, vegetabilischen oder animalischen, nach der Zusammensetzung unterschieden: in allen organischen Substanzen sei brennbares Princip („Phlogiston“) in der Verbindung zu Oel als näherer Bestandtheil enthalten, in den anorganischen nie. Freilich fehlte es nicht an sachlich begründetem Widerspruch gegen eine so durchgreifende Unterscheidung, welche die gegenseitige Abhängigkeit und stete Wechselwirkung der drei grossen Naturreiche nicht genügend zur Geltung kommen liess. — Unabhängig zwar von dem Aufschwung, den die chemischen Theorien und dadurch auch die organische Chemie, vom Ende des 18. Jahrhunderts an genommen haben, aber darum doch nicht minder grundlegend waren die Entdeckungen Scheele's, der die hauptsächlichsten Pflanzensäuren auffand oder doch zuerst scharf unterscheiden lehrte. Von ihm stammt die wesentlichste Kenntniss der freien Weinsäure und Citronensäure, der Aepfelsäure und Klee- oder Oxalsäure, der Milchsäure Schleimsäure, Gallussäure, Harnsäure, Blausäure u. s. f. Scheele fand auch bei der Verseifung von fetten Oelen und Fetten das Oelsüss (Glycerin), welches nach seinen Angaben mit dem Zucker sowohl durch den eigenthümlich süssen Geschmack, als auch dadurch verwandt ist, dass es bei der Behandlung mit Salpetersäure, wie schon der Zucker nach seinen früheren Beobachtungen, Klee- oder Oxalsäure liefert. Da indessen Scheele als Anhänger der Phlogistontheorie aus seinen folgereichen Beobachtungen nicht immer sachgemässe Schlüsse zu ziehen vermochte, war es dem Beginn dieses Jahrhunderts (Chevreul) vorbehalten, über die Natur der Fette und den Verseifungsprocess Licht zu verbreiten — Erfolge, von denen die systematische Durchforschung des heutzutage viele Zehntausende von Substanzen einschliessenden Gebiets der Kohlenstoffchemie ihren Ausgang nahm.

Weit schwieriger wie für die anorganischen, war es, für die organischen Verbindungen die Gesetze der quantitativen Zusammensetzung festzustellen und die Zahl der verschiedenen Atome in jedem Molecüle mit Sicherheit anzugeben. Dem schwedischen Chemiker Berzelius gebührt das Verdienst, von 1811 ab durch sorgfältige Analysen gezeigt zu haben, dass auch die organischen Verbindungen den Gesetzen der constanten und multiplen Proportionen gehorchen, wenn-

gleich ihre Zusammensetzung gewöhnlich complicirter ist, als die der anorganischen. So gross ist in letzterer Beziehung der Unterschied zwischen den beiden Körpergruppen, dass man glaubte, die organischen Substanzen, deren künstliche Darstellung sich nicht ausführen liess, entstünden im pflanzlichen oder thierischen Organismus unter dem Einfluss ganz besonderer Kräfte. Indessen war es noch gar nicht lange her, dass man die Hypothese einer eigenartigen „Lebenskraft“, welcher die organischen Verbindungen erzeuge, aufgestellt hatte, als Wöhler (1828) die Beobachtung machte, dass der Harnstoff, eines der wichtigsten Endproducte des thierischen Stoffwechsels, sich beim Eindampfen einer wässrigen Lösung von cyansaurem Ammoniak bilde, welch' letztere Verbindung sich, wie freilich erst späterhin nachgewiesen wurde, ohne Zuhilfenahme pflanzlicher oder thierischer Stoffe aus den todtten Elementen gewinnen lässt. Als dann dieser ersten Synthese später in immer rascherer Folge neue sich anreihen, schwand allmählich der Glaube an eine besondere Lebenskraft und damit fiel auch die letzte Scheidewand zwischen organischen und anorganischen Substanzen. Heutzutage ist es nur noch eine Zweckmässigkeitsfrage, ob und wo man mit Rücksicht auf die Bewältigung des Materials eine Grenze zwischen beiden Gebieten ziehen will. In der Regel führt man den Kohlenstoff und seine einfachsten Verbindungen, wie Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Methan, Aethylen, Blausäure, Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff in der anorganischen Chemie nur soweit auf wie dies für eine Gesamtübersicht nothwendig ist und überlässt alles Uebrige der specielleren organischen Chemie.

Zudem unterscheidet sich die Chemie des Kohlenstoffs von derjenigen der meisten übrigen Elemente sehr wesentlich dadurch, dass man nicht im Stande ist, die Kohlenstoffverbindungen theoretisch oder experimentell von dem zweifelsohne sehr grossen (S. 1.), aber noch nicht näher bekannten Kohlenstoffmolecul selbst, also vom Element Kohlenstoff, abzuleiten. Es wäre ein derartiges Vorgehen übrigens nicht einmal sehr zweckmässig, denn man würde dann eine Reihe der complicirtesten Verbindungen zuerst zu besprechen haben, und zu den einfachsten, wie Acetylen oder Kohlendioxyd, erst ganz am Ende des so sich von selbst ergebenden, auf analytischen Principien beruhenden Systems gelangen. Man geht deshalb zur Zeit den umgekehrten Weg und wählt das Kohlendioxyd  $\text{CO}_2$  oder Methan  $\text{CH}_4$  — Verbindungen, die sich leicht direct aus dem Kohlenstoff gewinnen lassen, als Ausgangskörper der theoretischen Betrachtung und des experimentellen Aufbaus aller complicirteren Substanzen. Das Kohlendioxyd würde der wichtigste Ausgangspunkt längst geworden sein, wenn auch die Synthese die von der Natur eingeschlagenen Wege gehen könnte; die thatsächliche Entwicklung hat indessen dem Methan und seinen Homologen eine solche Rolle zugewiesen. Diese Verhältnisse sind zugleich die tiefere Ursache des eigenenthümlichen Umstandes, dass das Element Kohlenstoff selbst bis jetzt in einem Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen gar nicht näher besprochen wird — eine Lücke, die nach Maassgabe der zunehmenden Kenntnisse sicherlich eines Tages ausgefüllt werden wird.

## Trennungs- und Reinigungsmethoden der organischen Substanzen.

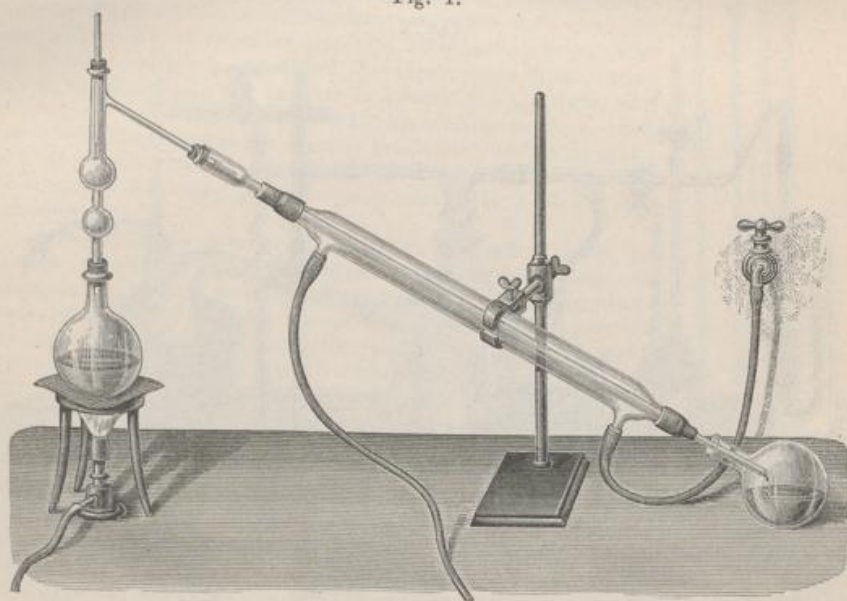
Es wurde bereits oben hervorgehoben, dass die Chemie der Kohlenstoffverbindungen mit der anorganischen Chemie erst dann völlige Gleichberechtigung erlangte, als durch die Synthese oder künstliche Darstellung der einzelnen Verbindungen die älteren analytischen Arbeitsmethoden, die ihr Material dem thierischen oder pflanzlichen Organismus entnehmen, in ihren experimentellen Ergebnissen ergänzt oder vervollständigt wurden. Dergestalt gelangte man durch schrittweisen Aufbau auch der complicirtesten Verbindungen aus ihren Elementarbestandtheilen fast zu jedem beliebigen Punkte des weiten Gebiets. Manche Präparate, die man für wissenschaftliche oder praktische Zwecke nicht gerne mehr entbehren würde, sind sogar nur auf synthetischem Wege zugänglich. Allein trotz dieser Erfolge werden die wichtigsten Ausgangsmaterialien heutzutage nach wie vor vom pflanzlichen oder thierischen Organismus geliefert, weil eben dieser noch immer die wohlfeilste Quelle für dieselben ist. In der „aliphatischen“ Reihe verwendet man zur Darstellung der meisten Verbindungen die Alkohole und Carbonsäuren: der Alkohol *par excellence* und mit ihm mehrere seiner „Homologen“ werden durch Gährung aus dem natürlichen Zucker gewonnen; die Essigsäure erhält man durch Oxydation des Alkohols oder durch trockene Destillation des Holzes (der Cellulose), welch' letztere zugleich den Methylalkohol oder Holzgeist liefert. Niemand wird vorläufig daran denken, die scharfsinnigen, aber höchst umständlichen Synthesen der Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure in grösserem Maasstabe zu wiederholen, sobald er eines oder das andere der genannten Präparate kilowise zu weiteren Arbeiten benutzen will. Man vermag zwar das Benzol, die Muttersubstanz der „aromatischen“ Substanzen, durch Synthese aus dem Acetylen zu gewinnen, welch' letzteres bei der elektrischen Entladung zwischen Kohlelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre sich direct aus seinen Elementen bildet; darum gibt man aber doch für präparative Zwecke dem ganz ungleich leichter zugänglichen Benzol aus Steinkohlentheer, also den Resten alter Vegetation, unbedingt den Vorzug, und wenn man ein absolut reines Benzol bedarf, verschafft man sich dasselbe etwa durch Destillation von Benzoësäure, aus Benzoëharz, mit Kalk. Von weiteren Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers nehmen andere Darstellungen ihren Ausgang; vom Toluol und Xylol die Gewinnung mancher Farbstoffe, vom Naphtalin die Naphtole und deren Abkömmlinge, vom Anthracen die Fabrication des künstlichen Alizarins.

Bei dieser Sachlage erscheint es zweckmässig, die wichtigeren Trennungs- und Reinigungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, soweit sie auf rein physikalischen oder mechanischen Vorgängen beruhen und daher eine nähere Kenntniss

vom Chemismus dieser Körper noch nicht erfordern, hier voranzustellen. Diese Methoden sind ausreichend zur Verarbeitung zahlreicher Rohstoffe und zur Reingewinnung der wichtigsten Ausgangsmaterialien; sie dienen aber auch zur vollständigen Isolirung derjenigen Derivate, welche man dann weiter, durch nicht immer vollkommen glatte chemische Umwandlungen erhält. Wie man sehen wird, sind diese Verfahren, die man grossentheils auch für die Untersuchung anorganischer Substanzen benutzt, höchst einfach und erlangen ihre Anwendbarkeit in überaus zahlreichen Fällen oft nur durch geringfügige Abänderungen.

Die **Destillation** bezweckt die Trennung eines flüchtigen Körpers von einem weniger oder gar nicht flüchtigen. Als Siedegefässe benutzt man in sehr vielen Fällen gläserne Retorten oder Kolben. Die Retorten sind zum bequemeren Eingiessen der Substanz häufig mit einer Tubulatur versehen. An den Hals der Destillirkolben schmilzt man oft seitlich für den Austritt der sich fortwährend entwickelnden Dämpfe ein etwas abwärts geneigtes Glasrohr an, welches sich bequem in die Kühlvorrichtung einführen lässt; das Thermometer, mit dessen Hilfe man den Gang einer Destillation fast immer controlirt, wird vermittelt eines durchbohrten Kork- oder Kautschukstopfens durch den Hals so tief in die Dämpfe eingetaucht, dass das Quecksilbergefass sich einige Centimeter über der siedenden Flüssigkeit befindet. Grösseren Widerstand gegen mecha-

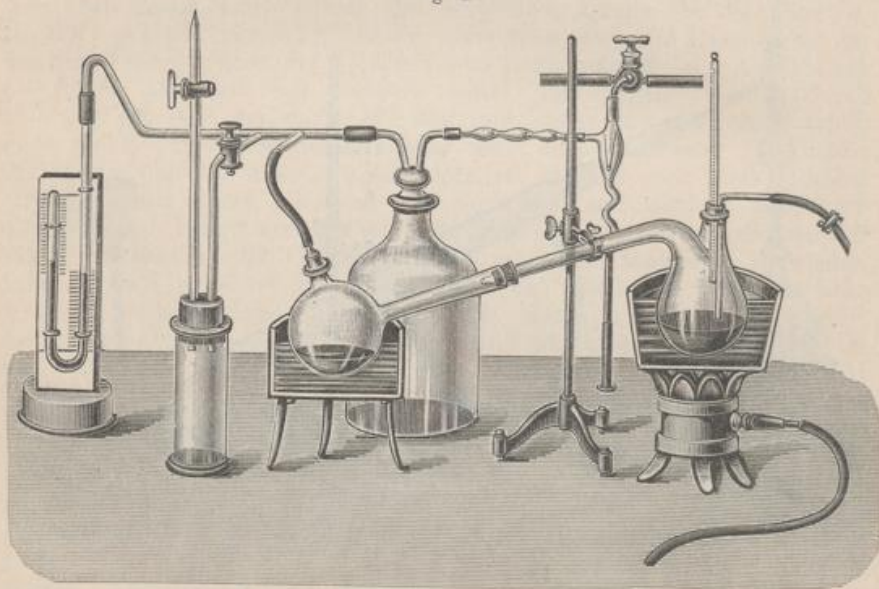
Fig. 1.



nische Verletzungen und plötzlichen Temperaturwechsel bieten metallene Destillirgefässe, die aus Kupfer, Eisen u. s. w. namentlich für die Bedürfnisse der chemischen Industrie in den verschiedensten Grössen und Formen benutzt werden. — Beim Erhitzen der Mischung geht zuerst der flüchtigere der beiden Körper in den Gaszustand über und condensirt sich dann wiederum in einer passenden Kühlvorrichtung, während der minderflüchtige zurückbleibt. Für höher (oberhalb  $150^{\circ}$ ) siedende Substanzen, die leicht aus dem dampfförmigen Zustand wieder in den flüssigen übergehen, genügt hierzu häufig schon

eine längere, nicht allzu enge Glasröhre, in welcher die eintretenden Dämpfe einfach der Abkühlung durch die umgebende Luft ausgesetzt sind. Zur Condensation von leichter flüchtigen Substanzen oder solchen, die ähnlich dem Wasserdampf bei der Wiederverdichtung viel Wärme abgeben, führt man bei Arbeiten im Laboratorium gewöhnlich nach dem Vorschlag von Liebig die Kühlröhre mit Hilfe von durchbohrten Stopfen oder von Schläuchen durch ein beträchtlich weiteres Rohr hindurch; in den Zwischenraum zwischen der Kühlröhre und dem äusseren Mantelrohr tritt Wasser ein, welches den meist schräg abwärts geneigten Kühlapparat von unten nach oben durchfliesst; an dieses Wasser geben die in das innere Rohr eintretenden Dämpfe der destillirenden Flüssigkeit die ganze bei der Condensation freiwerdende Wärmemenge ab (Fig. 1.). Verwendet man als inneres, eigentliches Kühlrohr ein solches mit mehreren kugelförmigen Erweiterungen, so bietet dieses den Dämpfen eine noch grössere Kühlungsfläche dar und dergestalt gelingt leicht die Condensation sehr flüchtiger Substanzen. Grössere Dampfmengen lassen sich vollständig wieder in einem sogenannten Schlangenkühler verflüssigen, einer spiralförmig gewundenen, und in Folge dessen auch schon in einem geringen Raume sehr langen Glasröhre, die man durch ein mit fließendem Wasser gefülltes Gefäss bis zu dessen Boden und schliesslich durch eine passend durchbohrte Oefnung des letzteren hindurchführt, so dass sich die überdestillirte Flüssigkeit in einer untergestellten Vorlage auffangen lässt. Alle diese Kühlvorrichtungen kann man, besonders für den grösseren Betrieb, auch ganz oder theilweise aus Metall construiren. Aus solchem wird auch der bequeme Soxhlet'sche Kugelhühler verfertigt: derselbe besteht aus zwei concentrischen Kugeln: durch die innere

Fig. 2.



fliesst vermittelst durchgeführter Röhren beständig das Kühlwasser hindurch, während die Dämpfe in den Hohlraum zwischen den beiden Kugeln hineinströmen, um sich dort rasch zu condensiren.

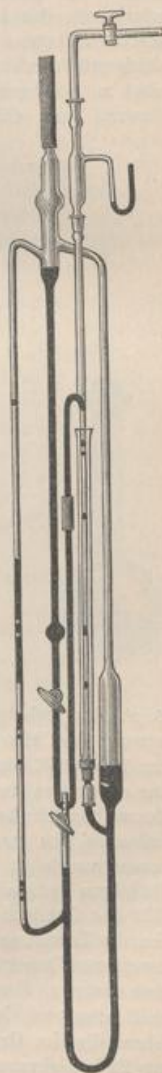
Da hohe Temperaturen auf organische Verbindungen bald spaltend, bald condensirend einwirken, und da der Luftsauerstoff namentlich stark erhitze Fettkörper energisch oxydirt, führt man die Destillation höher siedender Substanzen in neuerer Zeit mehr und



mehr im luftverdünnten Raume aus. Erniedrigt man mit Hilfe einer Wasserluftpumpe den über einer siedenden Flüssigkeit befindlichen Druck, beispielsweise von 760 mm auf ca. 15 mm, so sinkt der Siedepunkt ganz bedeutend, bei Körpern von analoger Zusammensetzung um so stärker, je grösser das Moleculargewicht und daher in der Praxis auch das Bedürfniss einer Siedepunktserniedrigung ist, so dass er bis zu ca. 150° (im Vacuum einer Quecksilberluftpumpe noch weit mehr) tiefer liegt, wie unter gewöhnlichem Druck. Das Siedegefäss wird, um dem äusseren Luftdruck widerstehen zu können, genügend starkwandig ausgewählt; je nach Bedürfniss heizt man in einem Oel-, Graphit- oder Sandbad, im letzteren Falle mit einer nur sehr dünnen Sandschicht. Weil im luftverdünnten Raume die Entwicklung des Dampfes einen verhältnissmässig grossen Raum beansprucht, beschickt man die Siedegefässe mit einem nur mässigen Quantum der Substanz, besonders wenn letztere unter dem für die Destillation innegehaltenen Druck absolut unzersetzt siedet; anderenfalls wird das Sieden durch die mikroskopischen Bläschen einer geringfügigen, oft mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln gar nicht nachweisbaren Zersetzung, oder Dissociation, wesentlich gefördert, indem sich von jedem Zersetzungsbläschen aus sofort eine grosse Dampfblase entwickelt. Das Sieden lässt sich ebenso auch z. B. in der Art unterhalten, dass man durch den Hals des Destillirgefässes neben dem Thermometer eine äusserst capillar ausgezogene Glasröhre in die kochende Flüssigkeit einführt: das Vacuum saugt dann beständig in perlenschnurähnlicher Folge sehr feine Luftbläschen (man kann auch ein beliebiges anderes Gas verwenden) durch die Flüssigkeit, welche, ohne den Druck merklich zu verändern, das regelmässige Sieden unterhalten. Zur Regulirung des Druckes in solchen Siedeapparaten sind verschiedene Vorrichtungen anwendbar: am einfachsten ist es, durch passende Stellung zweier hintereinander geschalteter Lufthähne soviel Luft etc. continuirlich in den Apparat einströmen zu lassen, dass der Druck in demselben genau die gewünschte Höhe, z. B. 100 mm, einnimmt. (Fig. 2.)

Mit Hilfe der Wasserluftpumpe kann man sich in Folge der Tension des Wasserdampfes nur einen luftverdünnten Raum mit einem Druck von ca. 10 mm verschaffen; zur Erzeugung eines vollständigen Vacuums bedient man sich dagegen schon seit geraumer Zeit der Quecksilberluftpumpe. Eine leicht zugängliche Operation ist dies altbekannte Verfahren jedoch erst durch die neuesten Arbeiten von F. Krafft und H. Weilandt (B. 29, 1316 und 2240) geworden, die sich der v. Babo'schen Wasserquecksilberluftpumpe bedienen und, an Stelle des für genaue Bestimmung des verschwindenden Druckes nicht mehr brauchbaren Quecksilbermanometers, zur Messung des Vacuums das grüne Fluoreszenzlicht (Kathodenlicht) der Hittorf'schen Röhre benutzen. Die Wasserquecksilberpumpe (Fig. 3) besteht aus einem System von Röhren, in deren einem Theil Quecksilber, wie in der Sprengel'schen Pumpe, herabfällt und als Saugmittel benutzt wird, während es in dem anderen Theil durch Eintreten von Luft in das durch eine Wasserluftpumpe hervorgebrachte unvollständige Vacuum wieder gehoben wird. Für die Details der Benutzung dieses Apparats sei auf die obigen Mittheilungen verwiesen. Die Siedepunkte sinken im Vacuum sehr bedeutend; so hat man z. B. für Nonadecan  $C_{19}H_{40}$  unter 760 mm den Sdp. 330°, unter 15 mm den Sdp. 193°, im Vacuum des Kathodenlichts (ca. 0.001 mm) den Sdp. 111°. In einem solchen Vacuum siedet ferner Erucasäure  $C_{22}H_{42}O_2$  bei 179°.

Fig. 3.



Sebacinsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  bei  $164^\circ$ . Von aromatischen Substanzen siedet z. B. Triphenylmethan  $CH(C_6H_5)_3$  bei  $132^\circ$ ; Benzophenon bei  $95^\circ$ ; Antipyrin bei  $141^\circ$ . Anthracen  $C_{14}H_{10}$  sublimirt im Vacuum des Kathodenlichts rasch bei  $103^\circ$ ; Chrysen  $C_{18}H_{12}$  bei  $169^\circ$ ; Alizarin bei  $153^\circ$ ; Indigblau bei  $156^\circ$ . Unzersetzt, obwohl nur langsam sublimiren lassen sich auch noch Harnstoff, Chinin, Morphin u. s. w. Nicht ohne Zersetzung flüchtig sind dagegen selbst im grossen Vacuum z. B. Traubenzucker und Harnsäure.

Wie ein mehr oder weniger vollständiges Vacuum wirkt bekanntlich auch bei constantem Druck die Verdünnung mit anderen Gasen oder Dämpfen erniedrigend auf die Verflüchtigungstemperatur einer Substanz. Eine häufige praktische Anwendung hiervon macht man bei der Destillation mit Wasserdampf. Dieselbe wird ausgeführt, indem man den Dampf in die erhitzte, gewöhnlich schon mit siedendem Wasser vermischte Substanz einleitet; die verflüchtigende Wirkung des Wasserdampfs kann man nöthigenfalls sehr erhöhen, wenn man den Dampf vorher noch durch glühende Röhren leitet z. B. durch eine spiralförmig gewundene Kupferröhre, die von einer directen Flamme zum Glühen gebracht wird. In Wasser leicht lösliche Körper gehen derart verhältnissmässig schwierig über: während Essigsäure (Sdp.  $120^\circ$ ) mit Wasserdampf nur langsam überdestillirt, verflüchtigt sich die in Wasser schwerlösliche Buttersäure (Sdp.  $163^\circ$ ) mit Wasserdampf sehr rasch. Das mit dem Wasser in der Vorlage angesammelte Product lässt sich von ersterem entweder mechanisch oder durch Ausschütteln mit Aether etc. trennen.

Die Trennung zweier Substanzen durch Destillation gelingt ohne besondere Mühe und oft schon in einer Operation, wenn der Unterschied in der Flüchtigkeit derselben ein sehr beträchtlicher ist. — Schwieriger ist die Aufgabe, wenn man mit der Mischung von zwei (oder mehreren) Flüssigkeiten mit benachbarten Siedepunkten und ähnlicher Dampftension zu arbeiten hat, weil dann

Fig. 4.



von der tiefersiedenden Flüssigkeit immer zugleich auch schon ein Theil der höher siedenden mitgenommen wird. Indessen gelingt selbst dann eine mehr oder weniger vollständige Trennung durch hinreichend lange fortgesetzte fractionirte Destillation. Eine einfache Combination zweier Siedekolben, hierzu wie auch für das Vacuum geeignet, zeigt Fig. 4. Man fängt das Uebergehende, im Maasse wie der Siedepunkt steigt und die Zusammensetzung der Mischung sich allmählich ändert, in gesonderten Fractionen auf (z. B. von  $10$  zu  $10^\circ$ , oder von  $5$  zu  $5^\circ$  u. s. f.). Wiederholt man die Destillation hierauf mit den successive in das Destillirgefäss einzubringenden Fractionen, so zerlegen sich nun die anfänglich bei Zwischentemperaturen übergegangenen mittleren Antheile in tiefersiedendes, das man nach Maassgabe des abgelesenen Siedepunktes mit den ersten Fractionen vereinigt, und in höhersiedendes, das durch seinen Siedepunkt der minder flüchtigen Substanz zugewiesen wird. Bei genügender Wiederholung des Verfahrens zerfällt das Gemisch derart vollständig in die tiefer und in die höher siedenden Substanzen. Um die Trennung zu erleichtern, verwendet man Fractionirraufsätze, meist kugelförmig erweiterte Steigeröhren (nach Linnemann, Wurtz, Glinsky, Warren, Lebel und Henninger, Hempel), in welchen die leichter condensirbaren Dämpfe sich wiederum verdichten und in den Siedekolben zurückfliessen können. Auf demselben Princip beruhen die im Grossen verwendeten „Dephlegmatoren“ und „Colonnenapparate“, welche zur Reingewinnung des Alkohols und der Benzolkohlenwasserstoffe dienen. Sehr hoch

siedende Substanzen lassen sich im luftverdünnten Raume fractioniren, ohne Zersetzung zu erleiden.

Zahlreiche Körper verlieren, wenn man den über ihnen befindlichen Druck durch eine Luftpumpe aufhebt, die Fähigkeit, sich bei einer Temperaturerhöhung zu verflüssigen und gehen aus dem festen direct in den gasförmigen Zustand über. Das Eis z. B. zeigt ein solches Verhalten bei Drucken, die geringer sind als 4.6 mm. Einzelne Körper lassen sich sogar nur unter erhöhtem Druck verflüssigen, während sie in offenen Gefässen unmittelbar verdampfen. Andere verflüchtigen sich allmählich schon unterhalb ihrer Schmelztemperatur. — Umgekehrt gehen alle derartige Verbindungen aus dem gasförmigen Zustand bei hinreichender Abkühlung wieder unmittelbar in den festen krystallinischen Zustand über. Eine solche Verflüchtigung mit darauffolgender Wiederabscheidung bezeichnet man als **Sublimation**; dieselbe Benennung dehnt man auch auf Destillationen aus, deren Product sich sofort fest und krystallisirt niederschlägt. Man macht vom Sublimiren vielfach Gebrauch zur Reinigung organischer Substanzen. Kleine Substanzmengen sublimirt man zwischen zwei abgeschliffenen, gut auf einander passenden Uhrgläsern, nachdem man ein rund geschnittenes Stück Filtrirpapier eingelegt hat; grössere Mengen sublimirt man in einer Retorte, durch die man zur Beförderung des Processes einen indifferenten Gasstrom hindurch leiten kann. Eine sehr zweckmässige Kühlvorrichtung mit fliessendem Wasser, welche man in das Sublimationsgefäss hineinhängt, und auf der sich die gebildeten Krystalle leicht absetzen, ist von Landolt angegeben worden. Im Vacuum lassen sich selbst sehr schwer flüchtige Substanzen, beispielsweise Indigo unzersetzt sublimiren (s. o.).

Wie Flüssigkeiten reinigt man auch feste Körper, die sich unzersetzt verflüchtigen lassen — oft lediglich durch Destillation; ein zweiter kaum weniger wichtiger Weg zur vollständigen Isolirung fester Substanzen ist derjenige der **Krystallisation** aus geeigneten Lösungsmitteln. Lässt sich ein fester Körper nicht unverändert destilliren, so ist man fast ausschliesslich auf das letztere Hilfsmittel zu seiner Reindarstellung angewiesen; krystallisationsfähig sind ferner auch sehr viele Verbindungen, die sich unter dem Einfluss der Wärme schon beim Schmelzpunkt oder unterhalb desselben zersetzen. Während man in der anorganischen Chemie mit einer beschränkten Zahl von Lösungsmitteln arbeitet, verfügt die Kohlenstoffchemie über eine lange Reihe von solchen, grossentheils selbst organischen Substanzen. Bei deren Verwendung wird das gewünschte Ziel dadurch erreicht, dass sich der gelöste Körper in reinen Krystallen wieder abscheiden lässt, während die Beimengungen in der „Mutterlauge“ verbleiben.

Krystalle bilden sich sehr oft schon beim mehr oder weniger raschen Erstarren geschmolzener Körper; etwa anhaftende Verunreinigungen beseitigt man in vielen Fällen durch scharfes Auspressen bei gewöhnlicher oder passend erhöhter Temperatur. Auch durch Sublimiren lassen sich einzelne Substanzen weit leichter reingewinnen, als durch Krystallisation aus einem Lösungsmittel.

Das fast ausschliessliche Lösungs- und Krystallisationsmittel der organischen Chemie ist für alle natürlichen Prozesse das Wasser; im Laboratorium und in der Technik kommt indessen eine kaum geringere Bedeutung dem Alkohol und seinen Homologen zu. Den beiden genannten Flüssigkeiten reiht sich für zahlreiche Aufgaben der Aether an und auch das Benzol mit seinen Homologen ist als unentbehrlich zu bezeichnen. Besonders wichtig sind noch mehrere Substanzen aus den verschiedensten Körperclassen: Eisessig und verdünnte Essigsäure, sowie Essigäther; Chloroform und Schwefelkohlenstoff; Aceton und Ligroin. Bisweilen finden auch Amylalkohol und Amylaether, ferner Nitrobenzol und Anilin, seltener Glycerin oder Terpentinöl Verwendung. Für Bearbeitung schwer löslicher Verbindungen nimmt man seine Zuflucht zu Solventien, die bei gewöhnlicher Temperatur selbst fest sind und daher dem gebildeten Krystallkuchen zuletzt durch Auskochen mit Alkohol etc. entzogen werden müssen, wie Naphtalin und Phenol. Concentrirte Schwe-

felsäure löst manche Körper unverändert auf und scheidet sie nach Wasserzusatz wieder aus; als Lösungsmittel, die im gegebenen Falle keinerlei chemische Einwirkung ausüben, verwendet man mitunter wässrige Salzsäure, Ammoniak, und andere. Sehr oft werden auch Gemische der vorstehenden Substanzen benutzt, besonders von Alkohol mit Wasser: „Weingeist“; oder Alkohol mit Aether u. s. f.

Das Lösen des zu krystallisirenden Körpers geschieht meist unter Erhitzen; muss man bei schwerlöslichen Substanzen bis zum Sieden erwärmen, oder bei zählösllichen längere Zeit kochen, dann setzt man, um vom Lösungsmittel nichts zu verlieren, auf den Kolben einen aufwärts gerichteten Kühler, in dem die entweichenden Dämpfe sich vollständig wieder condensiren. Ist man von vorneherein nicht mit der Natur und der Löslichkeit des gerade vorliegenden Präparats vertraut, so orientirt man sich hierüber durch einen Vorversuch an einer kleinen Probe. Allgemeingiltige Regeln für die Löslichkeit organischer Verbindungen lassen sich in Kürze kaum geben; nur soviel kann man sagen, dass in zahlreichen Fällen zwei Substanzen sich um so leichter miteinander ohne chemische Einwirkung mischen, je ähnlicher sie ihrer Zusammensetzung nach sind. Kohlenwasserstoffe sind daher in Wasser unlöslich, nur mässig löslich in Alkohol, weit leichter in Aether und häufig in jedem Verhältnisse mit anderen Kohlenwasserstoffen mischbar.

Das Glycerin sowie die einfacher constituirten Kohlenhydrate mischen sich ähnlich dem Alkohol mit Wasser oder sind darin äusserst leicht löslich; von Aether und Kohlenwasserstoffen werden sie dagegen kaum oder gar nicht aufgenommen; die Zwischenstellung zwischen die vorgenannten Körperclassen, welche dem Methyl- und Aethylalkohol in Bezug auf Zusammensetzung zukommt, macht diese beiden Flüssigkeiten zu mässigen Lösungsmitteln mancher Kohlenhydrate, so dass sie mit geringem Wassergehalt beispielsweise zum Umkrystallisiren des Traubenzuckers benutzt werden.

Ist der Löslichkeitsunterschied einer Substanz in dem gewählten Lösungsmittel für die Wärme und die Kälte beträchtlich, so erfolgt die Krystallisation schon bei Abkühlung des Lösungsmittels, wenn von diesem nicht allzuviel angewandt wurde; langsame Abkühlung und sorgfältiger Schutz der Lösung vor Erschütterungen begünstigen die Abscheidung grösserer Krystallindividuen. Enthält die Lösung einen das Auskrystallisiren verhindernden Ueberschuss des Lösungsmittels, so muss man denselben durch Abdestilliren, Abdampfen oder durch Verdunstung entfernen. Hierzu ist man auch genöthigt, wenn sich von einer Verbindung in der Wärme nicht merklich mehr auflöst, als in der Kälte und deshalb beim Erkalten der heiss hergestellten Lösung nur wenig oder nichts auskrystallisirt. Das Abdestilliren (von Alkohol, Aether, Benzol u. s. f.) geschieht in den üblichen Destillirgefässen, worauf man die eingeengte Lösung noch warm in passende Krystallisirgefässe (Bechergläser, Schalen) eingiesst; das Abdampfen wird besonders für die wässrige Lösung von Körpern, welche nicht mit Wasserdampf flüchtig sind, in offenen Gefässen (Abdampfschalen) ausgeführt und gewöhnlich mindestens bis zum Beginn einer Krystallausscheidung fortgesetzt; eine längere Zeit beansprucht das Verdunsten unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckbedingungen. Es kann jedoch durch Einstellen der Lösung unter eine Glocke (Exsiccator), zugleich mit einem geeigneten Absorptionsmittel (Schwefelsäure, Aetzkalk, Kalihydrat, Chlorcalcium etc.) für die Dämpfe des Lösungsmittels, beschleunigt werden, besonders wenn man den Exsiccator mit Hilfe eines gut schliessenden Glashahns evacuiren kann. Auf die Verdunstung im Vacuumexsiccator ist man besonders bei denjenigen Substanzen angewiesen, die sehr hygroskopisch sind, d. h. rasch Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und zerfliessen oder die viel Lösungsmittel beanspruchen, aber ein genügend rasches Verjagen desselben durch die Hitze nicht ertragen. — Ein weiteres oft benutztes Verfahren zur Abscheidung eines festen Körpers aus einer Lösung besteht im Niederschlagen durch Zusatz einer anderen Flüssigkeit, die den Körper unlöslich macht, z. B. von Wasser zu einer alkoholischen oder Eisessiglösung, von Aether zu Alkohol u. s. f.

Zur Trennung fester Körper (Krystallisationen, Niederschläge) von einer Flüssigkeit bedient man sich der Filtration, zu deren Beschleunigung man nach dem Vorgang von

Bunsen sehr oft die Saugpumpe benutzt. Hierzu setzt man den Trichter, nachdem man das Filter durch einen „Platinconus“ oder ein untergelegtes, fein durchlöcheretes Pergamentfilter gegen Zerreißen gesichert hat, auf eine starkwandige Flasche, in welcher man einen luftverdünnten Raum herstellt, so dass die Flüssigkeit vom äusseren Luftdruck rasch durch das Filter hindurchgepresst wird. Für grössere Substanzmengen erreicht man eine rasche und vollständige Trennung des festen Körpers von der Flüssigkeit durch Filterpressen, die in verschiedenen Grössen construirt werden. Statt das Filter in einen gewöhnlichen Trichter einzusetzen, wobei die Filtrationsfläche eine beschränkte ist, kann man es auch auf eine vielfach durchlöcherete Siebplatte aus Glas, Porzellan oder Metall legen. Häufig filtrirt man grössere Präparatmengen auch durch Spitzbeutel oder durch mehr oder weniger grobmaschige Leinwand, oder Baumwollenzug, das man mit Stiften etc. an den vier Ecken eines quadratischen Holzrahmens einhängt; diese Art des Filtrirens wird als „Coliren“ bezeichnet; man pflegt die letzten Flüssigkeitsmengen, nach dem Auswaschen und (briefcouvertartigen) Zusammenlegen des Filtrirtuchs durch Auspressen zu entfernen. Stark saure oder stark alkalische Flüssigkeiten filtrirt man nicht durch Fliesspapier, sondern durch Asbest oder Glaswolle in mehrfacher Weise; empfehlenswerth ist oft auch das Einlegen einer Glaskugel in die Spitze des Trichters, welche den Niederschlag bei Anfangs vorsichtigem Aufgiessen meist völlig zurückhält. Mitunter, besonders bei kleinen Substanzmengen, breitet man den Krystallbrei mit Hilfe eines Spatels auf porösen Thonplatten aus, welche die anhängende Flüssigkeit (Mutterlauge, ölige Beimengungen) aufsaugen; sind die Krystalle hygroskopisch, so führt man natürlich diese Procedur, wie auch andere Filtrationen, bei Luftabschluss (im Exsiccator) aus. Hat man Lösungen zu filtriren, die beim Erkalten rasch krystallisiren, dann benutzt man Trichter, deren Ablaufrohr abgeschnitten wurde, um Verstopfung des letzteren durch Krystallausscheidung zu vermeiden; oder man bedient sich der doppelwandigen Heisswassertrichter, in deren Hohlraum sich erwärmtes Wasser befindet.

Auf die verschiedene Löslichkeit zweier mit einander gemengter fester Substanzen gründen sich auch die Trennungsverfahren, welche auf der **Extraction** des einen derselben beruhen. Hierzu behandelt man das vorher gut pulverisirte Gemenge mit einem Lösungsmittel, das den einen Bestandtheil möglichst leicht aufnimmt, während der andere unlöslich oder sehr schwer löslich ist und daher im „Rückstand“ bleibt. Mitunter genügt es, wenn man das Gemenge in einem Kolben direct mit der auflösenden Flüssigkeit in der Kälte oder in der Wärme zusammenbringt und nach einiger Zeit durch Filtration oder Decantation die Lösung von dem Rückstande trennt. Um aber auch grössere Substanzmengen derart mit einer kleinen Menge eines Lösungsmittels trennen zu können, hat man zahlreiche **Extractionapparate** construirt. Im Princip laufen dieselben darauf hinaus, dass der Extract (die mit der leichter löslichen Substanz gesättigte Lösung) aus der oberen Etage des Apparats, wo die Extraction sich vollzieht, in die untere fliesst; aus letzterer wird das Lösungsmittel dann immer wieder in die obere Etage hinauf destillirt, so dass dort die Extraction sich so lange wiederholt, bis der lösliche Bestandtheil vollständig im unteren Theile des Apparats angesammelt ist. — Bezweckt man mit der „Extraction“ die Gewinnung der löslichen Antheile, dann bezeichnet man die Operation auch als „Ausziehen“ oder „Auslaugen“; handelt es sich dagegen um die Gewinnung des unlöslichen Rückstandes, so spricht man von „Aussüssen“ oder „Auswaschen“.

Der Lösung eines festen Körpers (mitunter auch eines Oeles etc.) kann man den letzteren häufig dadurch entziehen, dass man ihn durch energisches Schütteln der Lösung mit einer Flüssigkeit, welche sich mit dem ursprünglichen Lösungsmittel nicht mischt, in diese neue Flüssigkeit überführt. Man erreicht dadurch eventuell die Trennung des festen Körpers von anderen, zugleich gelösten Substanzen; oder man concentrirt ihn, aus einer verdünnten Lösung, in einer geringen Menge eines leicht flüchtigen und daher auch leicht ganz zu beseitigenden neuen Lösungsmittels. Zum Ausschütteln wässriger Lösungen benutzt man namentlich Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff.

Es resultiren dann zwei über einander befindliche und in der Regel scharf von einander abgegrenzte Flüssigkeitsschichten. Man trennt dieselben durch Aufgiessen auf

einen Trichter, in dessen Ablaufrohr sich ein Glashahn befindet, der anfangs geschlossen ist; man öffnet nun den Hahn genau so lange, bis die untere, specifisch schwerere Flüssigkeit in ein untergestelltes Gefäß abgelaufen ist: schliesst man nun ihn wieder im richtigen Moment, dann bleibt die obere Flüssigkeitsschicht vollständig in dem Trichter zurück. — In derselben Weise werden überhaupt zwei mit einander nicht mischbare Flüssigkeiten getrennt. Dasselbe lässt sich erreichen, wenn man die eine von der anderen durch eine Pipette oder Heberöhre abzieht.

Nachdem eine auskrystallisirte Substanz durch Filtration und Auspressen, thunlichenfalls auch durch Auswaschen von der Mutterlange befreit worden ist, muss sie getrocknet werden, damit man sie analysiren oder weiter verarbeiten kann. Bei vielen Präparaten lässt sich das schon durch etwa ein- bis zweitägiges Liegen an der Luft erreichen; andere muss man in die trockene Atmosphäre eines zugleich mit den passenden Absorptionsmitteln beschickten Exsiccators bringen, den man nöthigenfalls evacuirt. Entscheidend für die vollständige Beseitigung von Feuchtigkeit oder flüchtigen Lösungsmitteln ist die Constanz des Gewichts beim fortgesetzten Liegenlassen der Substanz. Mitunter gibt dieselbe unter den vorgenannten Bedingungen das beim Auskrystallisiren in gebundener Form aufgenommene Krystallwasser, Alkohol, Benzol schon vollständig ab. Ist das nicht der Fall, oder wünscht man möglichst rasch zum Ziele zu kommen, dann erhitzt man die Substanz in einem kupfernen Luftbade (Trockenschrank), dessen Temperatur man mit Hilfe eines Thermometers genau reguliren kann, einige Grade über die Siedetemperatur des benutzten Lösungsmittels. Sehr bequem sind doppelwandige Trockenkästen, deren Inneres durch das Siedenlassen einer zwischen die Wände eingefüllten Flüssigkeit (Wasser, Toluol, Xylol etc.) eine bestimmte und sehr constante Temperatur annimmt, ohne dass man der Regulirung besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden hat; das Wegdampfen der Heizflüssigkeit lässt sich leicht durch ein auf die Doppelwandung aufgesetztes Kühlrohr vermeiden. Wirken jedoch der Luftsauerstoff oder schon die Wärme allein zersetzend auf das Präparat, dann muss auch das Trocknen in der Wärme im stark luftverdünnten Raume oder in einem indifferenten Gase (Kohlendioxyd, Wasserstoff etc.) vorgenommen werden, wozu die verschiedenartigsten Vorrichtungen benutzt werden können.

Flüssigkeiten befreit man von dem ihnen sehr oft hartnäckig in geringer Menge anhaltenden Wasser, bevor man sie einer letzten reinigenden Destillation unterwirft. Zu dem Zwecke trägt man das Trockenmittel, das sich in der Flüssigkeit weder auflösen, noch sonst auf dieselbe einwirken darf, direct in letztere in genügende Menge ein. Man verwendet namentlich Chlorecalcium, Kaliumcarbonat, entwässertes Kupfersulfat, Kalihydrat, Aetzkalk, Aetzbaryt, Phosphorpentoxyd, Natrium (welches die letzten Spuren von Wasser in Alkohol, Aether, Benzol unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Natriumhydroxyd entfernt). Will man die Flüssigkeit destilliren, dann hat man sie in der Regel vorher vom zugegebenen Trockenmittel wieder zu trennen.

### Physikalische Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen.

Die Prüfung der physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen soll hier zunächst nur insofern Erwähnung finden, als sie ein meist unentbehrliches Hilfsmittel für die Reindarstellung solcher Verbindungen ist.

Die Reinheit der nach Vorstehendem isolirten organischen Substanzen erschliesst man namentlich aus der Constanz ihrer physikalischen Eigenschaften, insbesondere des Schmelzpunkts, Siedepunkts und des specifischen Gewichts; auch Farbe, Löslichkeit und Form oder Habitus der Krystalle sind Kriterien der Reinheit.

Der Schmelzpunkt lässt sich in der Regel sehr einfach so bestimmen, dass man wenige Milligramme der zu prüfenden Substanz in ein unten geschlossenes Capillarröhrchen bringt und dieses mittelst eines Kautschukrings an ein Thermometer anheftet, so dass die Substanzprobe sich unmittelbar neben dem Quecksilbergefäss befindet; taucht man das Thermometer nun in Wasser, Schwefelsäure oder geschmolzenes Paraffin ein und erwärmt, so kann man sehr genau diejenige Temperatur ablesen, bei welcher das Krystallpulver etc. im capillaren Röhrchen zu einem Flüssigkeitstropfen zusammenschmilzt. In homologen Reihen, für heterologe Körper und isomere Substanzen hat man eine Anzahl bemerkenswerther Regelmässigkeiten für die Schmelztemperaturen beobachtet. Schon ganz unbedeutende Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt der Körper oft beträchtlich herunter.

Mit jeder Destillation unter gewöhnlichem, wie auch unter erhöhtem oder vermindertem Druck verbindet man, bei Benutzung eines Thermometers unter den oben (S. 7 f.) angegebenen Bedingungen auch eine Siedepunktsbestimmung. Neuerdings verfügt man über Thermometer deren Scala nur Bruchtheile der gewöhnlichen Quecksilberscala (von  $0-50^{\circ}$ ,  $50-100^{\circ}$ ,  $100-150^{\circ}$  u. s. w. bis  $350^{\circ}$ ) enthält, sodass der Quecksilberfaden bei richtiger Auswahl des gerade passenden Thermometers vollkommen in den Dampf der siedenden Substanz eintaucht und man völlig correcte Siedepunkte abzulesen vermag.

Sehr hohe Temperaturen, wie sie in der organischen Chemie besonders bei Anwendung der Vacuumdestillation indessen nur ausnahmsweise vorkommen, bestimmt man mit dem Luftthermometer. Für tiefe Temperaturen verwendet man ein Weingeistthermometer (Aethylalkohol erstarrt bei  $-130^{\circ}$ ); über dessen bequeme Anwendung vgl. B. 15, 1694.

Das specifische Gewicht von Flüssigkeiten oder geschmolzenen Substanzen wird für die obigen Zwecke besonders häufig bestimmt, indem man mit demselben Pyknometer von bekanntem Voluminhalt bei bestimmter Temperatur (wie sie sich durch Eintauchen des Pyknometers in schmelzendes Eis, ein Wasserbad etc. leicht herstellen lässt) bis zur Marke füllt, das Gewicht der Füllung ermittelt und mit demjenigen eines gleichen Volums Wasser (meist von  $4^{\circ}$ ) vergleicht. Die bemerkenswertheste Regelmässigkeit wurde bisher für geschmolzene Kohlenwasserstoffe (s. u. Paraffine, Olefine, Acetylene) gefunden; von beträchtlichem Interesse ist auch der Vergleich verschiedenartig zusammengesetzter (z. B. Chloride, Bromide, Jodide), sowie isomerer (Buttersäure, Propionsäuremethylester, Essigsäureaethylester) Verbindungen.

Die Mehrzahl der genauer bekannten organischen Substanzen ist in reinem Zustande farblos; die Färbung ist meist die Folge einer eigenartigen Constitution, oder des Eintritts salzbildender OH- oder  $\text{NH}_2$ -gruppen ins Molecül. Als „Farbstoffe“ bezeichnet man nur diejenigen gefärbten Substanzen, welche die Fähigkeit haben, sich dauernd auf der pflanzlichen oder thierischen Faser zu fixiren.

Die Löslichkeit fester Körper in Flüssigkeiten (z. B. von Salzen in Wasser) ist besonders leicht zu ermitteln, und ein bequemes Hilfsmittel im oben erwähnten Sinne, wenn der feste Körper sich mit Wasserdampf

nicht verflüchtigt, sondern beim Eindampfen vollständig im Rückstand bleibt. Hat man daher die gesättigte Lösung (am sichersten die Mutterlauge, wie sie bei einer Umkrystallisation der reinen Substanz erhalten wird) bei bestimmter Temperatur gewogen und wägt schliesslich den Rückstand, dann kann man die Löslichkeit für jene Temperatur, durch Division des Gewichts des Rückstandes in dasjenige der ursprünglichen Lösung, sofort ermitteln. Ueber Lösungsmittel und Löslichkeit im Allgemeinen vgl. oben S. 11 u. 12.

Zahlreiche organische Verbindungen schiessen aus geeigneten Lösungsmitteln zwar in prächtig glänzenden Prismen, Nadeln, Blättchen u. s. w. an, ihre Flächen erweisen sich jedoch bei näherem Zusehen als abgerundet und für die krystallographische Messung wenig geeignet; daher begnügt man sich häufig mit Angabe des Habitus oder äusseren Ansehens im Allgemeinen um eine Verbindung zu charakterisiren. Oft ist jedoch auch die genaue Krystallmessung von grosser Bedeutung; für die Erkenntniss z. B. des asymmetrischen Kohlenstoffatoms hat die Auffindung entgegengesetzt hemiëdrischer Flächen den Anstoss gegeben. Isomere Substanzen (s. u.) haben nie dieselbe Krystallform.

In der Regel wird die in einfachster Weise ausführbare Ermittlung einzelner der vorgenannten Eigenschaften, über die man alles Nähere in den Lehrbüchern der Physik und der physikalischen Chemie findet, genügen, um die Reinheit der vorliegenden Substanz zu erhärten. Sehr oft ist auf diesem Wege auch die Identificirung mit bekannten Verbindungen möglich. Erst solche Substanzen, deren Reinheit man womöglich erzielt hat, pflegt man zu analysiren, mit Hilfe von Methoden, die nachstehend besprochen werden sollen.

## Elementaranalyse.

**Qualitative Analyse.** Schwierig flüchtige organische Substanzen verkohlen beim Erhitzen für sich oder nach dem Zusatz von concentrirter Schwefelsäure. Unzersetzt flüchtige Verbindungen scheiden Kohlenstoff beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch ein glühendes Rohr ab. Am sichersten erkennt man den Kohlenstoff durch die Bildung von Kohlendioxyd bei der Verbrennung an der Luft oder nach dem Mischen der Substanz mit Kupferdioxyd, das zu Kupfer reducirt wird.

Der Wasserstoff organischer Substanzen bildet beim Glühen mit Kupferoxyd Wasser, das als solches leicht kenntlich ist.

Der Stickstoffgehalt zeigt sich für zahlreiche, aber nicht für alle Kohlenstoffverbindungen durch die Ammoniakentwicklung beim Erhitzen mit Natronkalk in einem Glasrohr. Erwärmt man in einer Proberöhre die stickstoffhaltige Verbindung mit metallischem Natrium (sicherer noch gelingt der Versuch mit Kalium) und glüht zuletzt stärker, dann entsteht Cyannatrium  $CNNa$  (resp.  $CNK$ ); man löst die Schmelze,



nachdem man die Röhre in einen etwas weiteren Cylinder eingestellt hat, in kaltem Wasser, filtrirt nöthigenfalls und kocht nach Zusatz einiger Tropfen Eisenoxyduloxydsalzlösung auf; hierbei entsteht durch Einwirkung des in der alkalischen Lösung niedergeschlagenen Eisenoxydulhydrats auf das Cyanid Ferrocyannatrium  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Na}_4$  (resp. -kalium  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ ) und gibt, wenn man schliesslich schwach ansäuert, mit dem Eisenoxydsalz Berlinerblau. Unter allen Umständen erfährt man einen Stickstoffgehalt durch Ausführung einer quantitativen volumetrischen Analyse nach der Methode von Dumas (s. u.).

Einen Schwefelgehalt findet man meist durch den Nachweis von Schwefelnatrium in der gelösten Natriumschmelze (purpurviolette Färbung mit Nitroprussidnatrium, schwarzer Fleck auf einer Silbermünze); man kann auch durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, oder durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure in einem Einschmelzrohr auf 200 bis 250° oxydiren und die verdünnte wässrige Lösung mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure prüfen.

Der Phosphor animalischer Substanzen etc. wird gleichfalls nach der Oxydation als Phosphorsäure erkannt; oder nach dem Glühen mit Magnesium und Anfeuchten als  $\text{PH}_3$  durch den Geruch.

Die Halogene Chlor, Brom und Jod lassen sich nur in einzelnen Fällen durch Kochen mit Silberlösung nachweisen und abscheiden. In der Regel muss man die organische Substanz zunächst zerstören, was entweder durch Glühen mit Aetzkalk, oder Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr gelingt. Befeuchtet man mit der Substanzprobe etwas Kupferoxyd und bringt dasselbe mittelst eines Platindrahts in die nichtleuchtende Gasflamme, so färbt das Halogenkupfer sofort nach dem Verbrennen der Probe die Flamme grünblau.

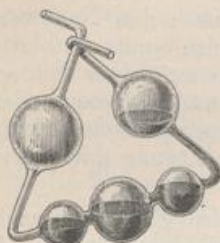
Ebenso werden andere Elemente (Selen, Tellur, Metalle) auf die übliche Weise gesucht, nachdem man die organische Substanz durch Salpetersäure oder direct an der Luft verbrannt hat.

In Folge der grossen Aehnlichkeit mancher Kohlenstoffverbindungen in Bezug auf Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften lässt sich eine Erkennung oder Trennung nebeneinander vorkommender organischer Substanzen nach ähnlichen Principien, wie in der Mineralanalyse und auf Grund fundamentaler Unterschiede im Allgemeinen nicht ausführen, vielmehr ist man dazu genöthigt, für eine sichere Identificirung die quantitative Analyse der Elementarbestandtheile, sowie eine Moleculargewichtsbestimmung (s. u.) auszuführen. Auch vollkommen gleich zusammengesetzte Molecüle sind indessen häufig noch von einander verschieden: sie sind miteinander isomer (s. u.), und ist namentlich die Feststellung derartiger Unterschiede und ihrer Ursachen eine der wichtigeren Aufgaben der neuesten Forschungen, da sie einen tieferen Einblick in das Wesen der Molecüle gestattet.

**Quantitative Analyse.** Versuche zur quantitativen Bestimmung der Elementarbestandtheile organischer Verbindungen machte zuerst Lavoisier, der Begründer der gewichtsanalytischen Methode. Eines seiner Verfahren, zu dessen Ausarbeitung und Veröffentlichung er indessen nicht mehr gelangte, beruht darauf, dass er die abgewogene Probe mit Quecksilberoxyd verbrannte, in einem System vorgelegter Apparate zunächst das

bei der Verbrennung gebildete Wasser und dann das Kohlendioxyd, letzteres durch Absorption mittelst Kalilauge, aufzufangen suchte; quantitative Verbrennungsversuche mit Alkohol und Aether stellte Saussure (1807) an; in gleicher Richtung bemühten sich damals auch andere Forscher. Das chloresaurer Kali wurde als ein leicht Sauerstoff abgebendes Reagenz von Gay-Lussac und Thénard (1810) zur Analyse einer ganzen Reihe wichtiger, meist stickstofffreier Substanzen benutzt; sie verbrannten die Mischung desselben mit der Substanz durch Einwerfen in eine aufrecht stehende, unten glühende Röhre, die oben einen geeigneten Hahnverschluss besass; das entweichende Kohlendioxyd wurde dem

Fig. 5.



Volum nach bestimmt und der Wasserstoffgehalt aus dem gebildeten Wasser berechnet. Berzelius bestimmte (1814) bei 14 der wichtigeren stickstofffreien Substanzen das bei der Verbrennung gebildete Wasser und Kohlendioxyd direct dem Gewichte nach: er verbrannte durch Erhitzen in einer Glasröhre mit chloresaurem Kali und (zur Mässigung des Processes beigemischem) Chlornatrium, fing das Wasser in einer gewogenen, mit Chlorcalcium gefüllten Röhre auf, sammelte das Kohlendioxyd über Quecksilber und absorbirte es schliesslich in einem gewogenen, mit Kali gefüllten Gefäss. Kupferoxyd wurde 1815 von Gay-Lussac zur Analyse der Blausäure und des Cyans angewendet und erhielt seit dieser Zeit den Vorzug vor anderen Verbrennungsmitteln. Für sich allein glutbeständig, gibt es beim Erhitzen seinen Sauerstoff leicht an organische Verbindungen ab; das hierbei entstandene rothe metallische Kupfer regenerirt beim Glühen in Luft oder Sauerstoff sofort wieder das ursprüngliche Oxyd. Es ist endlich das Verdienst Liebig's (1831) der Kohlenwasserstoffbestimmung, namentlich durch Einführung des nach ihm benannten, für die Absorption des Kohlendioxyds bestimmten Kugelapparats (Fig. 5), die jetzt noch, bisweilen mit kleinen Modificationen (Geissler) gebräuchliche Form und damit einen möglichst hohen Grad von Einfachheit und Sicherheit gegeben zu haben.

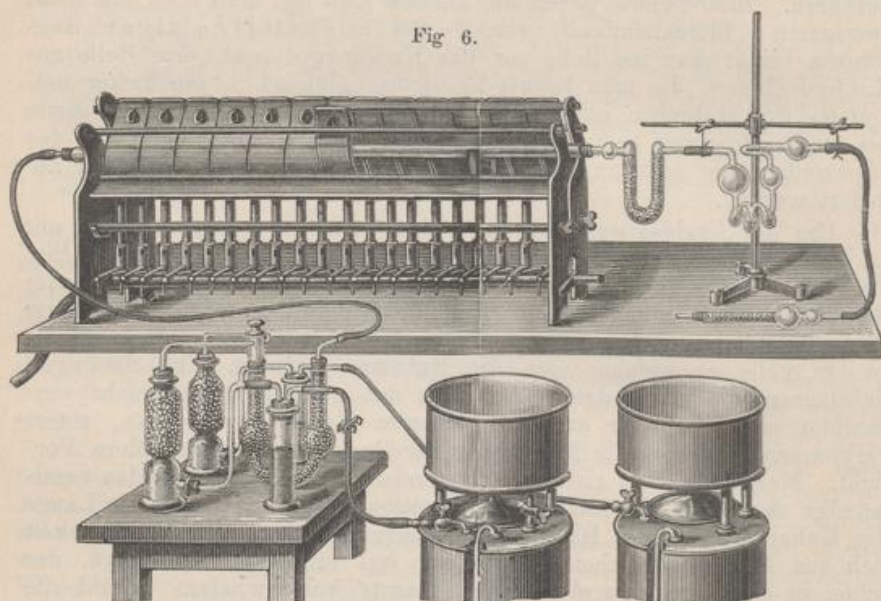
Zur Vorbereitung einer Kohlenwasserstoffbestimmung wägt man 0.15–0.3 g der Substanz in einem Porzellanschiffchen ab (hygroskopische Substanzen in einem Stöpselgläschen, Flüssigkeiten in einem schwer schmelzbaren Glaskügelchen mit Capillare zum Aufsaugen in das zuvor erwärmte Röhrechen). Man bestimmt ferner auf der analytischen Wage das Gewicht des U-förmigen Chlorcalciumrohrs mit porösem Chlorcalcium; ebenso dasjenige des Kaliapparats, der heutzutage meistens in der Geissler'schen Form mit kleinem angeschliffenen Chlorcalciumröhrechen benutzt wird und dessen drei Kugeln nur theilweise mit Kalilauge (1 KOH : 2 Wasser) gefüllt sind, wodurch die Verbrennungsgase möglichst lange mit der Absorptionslösung in Berührung bleiben und auch keinen allzugrossen Druck zu überwinden haben. Das Kupferoxyd [oder statt dessen bei schwer verbrennlichen, sowie bei schwefel- und halogenhaltigen Substanzen, das Bleichromat] ist zur Reinigung und völligen Trocknung bereits vorhergeglüht und noch warm in ein passendes Gefäss mit Chlorcalciumverschluss gefüllt worden, in welchem es inzwischen erkalten konnte. Man bringt nun in das vollkommen reine und durch einen Strom heisser und trockner Luft getrocknete, etwa 50–60 Centimeter lange und vor dem Gebläse hinten bajonettförmig ausgezogene Verbrennungrohr aus strengflüssigem Glase zunächst eine ca. 10 cm lange Schicht von gekörntem Kupferoxyd, hierauf lässt man die Substanz hineingleiten (zugeschmolzene Glas-

röhrchen werden zugleich aufgeschnitten, verpuffende Körper auf eine längere Rohrstrecke vertheilt) und füllt dann das Rohr nahezu mit Kupferoxyd. In das vordere, vor der Lampe soeben bis zur Abrundung der Kanten angeschmolzene Ende des Verbrennungsrohrs setzt man vermittelst eines knapp durchbohrten, nicht zu weichen schwarzen Kautschukstopfens (weniger zuverlässig sind selbst tadellose Korke), der sich nur mit einer gewissen Mühe in das Rohr darf einführen lassen, das gewogene Chlorcalciumrohr an und verbindet mit diesem durch einen mehrere Centimeter langen Kautschukschlauch bester Qualität den Kaliapparat, so dass die Röhrenden beider Absorptionsapparate sich fast berühren. Zum Schutz gegen die äussere Luft legt man noch ein nicht gewogenes Chlorcalciumrohr vor. — Bei stickstoffhaltigen Substanzen bringt man ins Rohr vor das Kupferoxyd noch eine Rolle aus Kupferdrahtnetz (die man behufs Reinigung glühend in ein locker verkorktes Proberöhrchen mit — 2 cc. Methylalkohol eingetaucht und dann bei 120° getrocknet hat); dadurch werden etwa gebildete Oxyde des Stickstoffs völlig reducirt, die sonst von der Kalilauge mit Würden absorbirt werden.

Um die Analyse auszuführen, erhitzt man in einem Gasofen mit ca. 20—25 Brennern (Fig. 6) nach vorsichtigem Anwärmen des Rohrs etwa 20—25 Centimeter der vorderen Schicht von Kupferoxyd (oder Bleichromat), sowie das hinterste Ende des Rohrs zum Glühen und öffnet nun, allmählich von vorne nach hinten fortschreitend, die Flammen bis zu der Stelle, an welcher sich die Substanz befindet. Bei flüchtigen Substanzen, die nach dem Anwärmen des ganzen Rohrs leicht verdampfen und sobald sie auf das glühende Kupferoxyd stossen, sofort verbrennen, erfordert die Regulirung der Bunsenbrenner besondere Vorsicht. Maassstab einer richtig verlaufenden Verbrennung ist das regelmässige und nicht zu rasche Durchstreichen der Gase durch die Lauge des Kaliapparats: 1—2 Blasen in der Secunde. Gegen Ende entwickelt sich aus kohlenstoffreichen Substanzen fast reines Kohlendioxyd, das schon in der ersten Kugel des Kaliapparats verschwindet. Sobald die Gasentbindung schwächer wird, erhitzt man das ganze Rohr zum Glühen und zieht schliesslich über das bajonnettformige Rohrende (welches man bis dahin mässig erwärmt hatte, um Condensation und Verlust von Verbrennungswasser zu vermeiden) einen engen Kautschukschlauch, der mit einem Reinigungs- und Trockenapparat für Sauerstoff und Luft in Verbindung steht. Man zerdrückt nun das schwache Bajonnettende des Rohrs im Schlauch (vorher kann man auch unter Vermeidung eines stürmischen Zurückschleuderns die Kalilauge zurücksteigen lassen) und lässt sofort Sauerstoff, mit dem man den Trockenapparat bereits vorher aus einem Gasometer gefüllt hatte, in das Verbrennungsrohr treten. Dadurch wird die Verbrennung vollendet (in ein etwa für Flüssigkeiten benutztes Glasröhrchen bringt man den Sauerstoff durch wiederholtes kurzes Ausdrehen der Flammen und die dadurch an dieser Stelle bewirkte Abkühlung) und das reducirt Kupfer wieder oxydirt. Schliesslich verdrängt man den Sauerstoff aus den Absorptionsapparaten, indem man mit Hilfe eines zweiten Gasometers getrocknete Luft durchleitet. Man wiegt die Apparate einzeln und offen, nachdem sie, in der Wartezeit sorg-

fältig verschlossen, die Temperatur des Wagezimmers angenommen haben und ist nun im Stande, aus dem Gewicht der verbrannten Probe und des erhaltenen Kohlendioxyds den Kohlenstoffgehalt (Kohlenstoff =  $\frac{3}{11}$  des Kohlendioxyds) der Substanz in Procenten zu berechnen und ebenso aus dem Gewicht des hauptsächlich in der vorderen Kugel des Chlorcalciumrohrs angesammelten Wassers den Wasserstoffgehalt (Wasserstoff =  $\frac{1}{9}$  des Wassers). — Man kann das Kohlendioxyd auch in U-förmigen Röhren, die mit Natronkalk (und wenig Chlorcalcium) gefüllt sind, absorbiren; zur Sicherheit verwendet man immer zwei derselben.

Fig. 6.



Beim Verbrennen mit Kupferoxyd kann man Chlor, Brom und Jod auch durch vorgelegtes Kupferdrahtnetz oder Silberblech, die nur mässig zu erwärmen sind, absorbiren. Das aus Schwefel stets entstehende Schwefeldioxyd wird, wenn man nicht mit Bleichromat verbrennt, durch eine Schicht von Bleisuperoxyd zurückgehalten. Befindet sich in der zu analysirenden Substanz Alkalimetall oder Erdalkalimetall, das einen Verlust von Kohlendioxyd unter Bildung von Carbonat veranlassen würde, so muss man mit Bleichromat arbeiten.

Statt in einem Bajonnettrohr pflegt man häufig (s. Fig. 6) in einem beiderseits offenen Rohr zu verbrennen, das mitsammt dem bereits in die vorderen zwei Drittheile eingefüllten Kupferoxyd vor der Verbrennung ausgeglüht wird. Man schiebt das gewogene Schiffchen mit der Substanz, nachdem man das Rohr vorübergehend öffnet, an seine Stelle und dahinter ein gut ausgeglühtes, oxydirtes Kupferdrahtnetz, um ein Zurückdestilliren unverbrannter Substanzspuren zu verhindern; zweck-

mässig schaltet man auch zwischen Verbrennungsröhre und Trockenapparat als Ventil eine gebogene Röhre mit etwas Quecksilber oder Schwefelsäure ein. Die Verbrennung wird dann unter langsamem Zuleiten eines Sauerstoff-, resp. Luftstromes ganz wie im vorigen Falle durchgeführt. Ein solches Rohr kann man dauernd im Gasofen liegen lassen, da es nach der Vollendung einer Analyse ohne weiteres für die folgende brauchbar ist.

Neuerdings ist vorgeschlagen worden, die ganze Verbrennung in einem Sauerstoffstrom auszuführen und das Kupferoxyd durch eine Schicht von platinirtem Asbest zu ersetzen, der in glühendem Zustande eine sehr vollständige Verbrennung bewirkt (Kopfer); die Methode bedient sich eines einfacheren Ofens, und verzehrt nur wenig Gas.

Wo man über Leuchtgas nicht verfügt, muss man den älteren, un-  
bequemeren Kohlenofen und glühende Holzkolen verwenden.

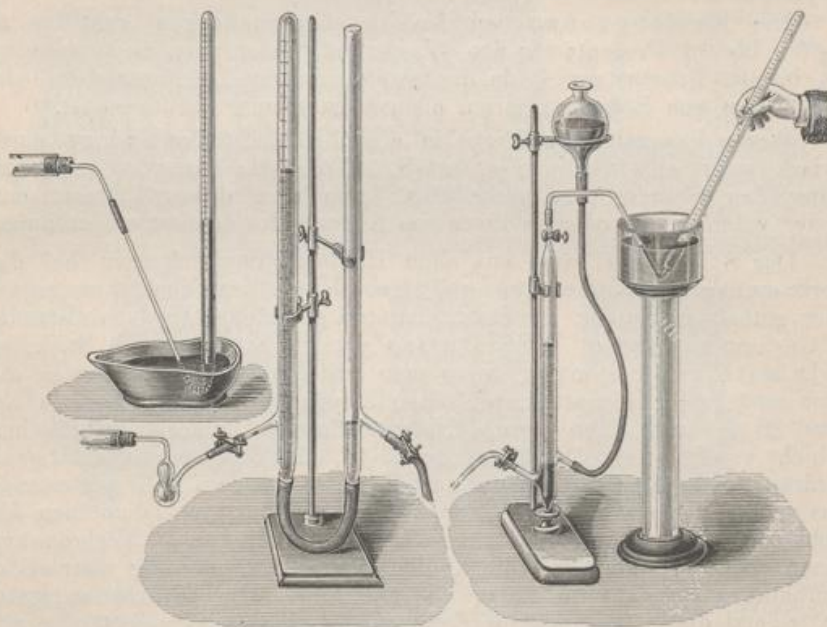
Die Fehlergrenze bei Kohlenstoffbestimmungen geht bis zu + 0.1 bis 0.2 Procent; für den Wasserstoff findet man meistens etwa 0.1 bis 0.3 Procent zuviel, da die Feuchtigkeit der Luft, besonders beim Beschieken von Bajonnettröhren, niemals ganz auszuschliessen ist.

Wenn die qualitative Probe in einer Kohlenstoffverbindung einen Stickstoffgehalt angezeigt hat (S. 16) oder die Natur der Ausgangsmaterialien einen solchen herbeiführt, kann man dieses Element entweder volumetrisch oder in Form von Ammoniak quantitativ bestimmen.

Der Stickstoff wird aus allen Kohlenstoffverbindungen bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Ueberleiten der Verbrennungsgase über glühendes Kupfer, zur Reduction etwa gebildeter Oxyde, vollständig in Gasform entbunden. Wie Dumas gezeigt hat, lässt sich Stickstoff volumetrisch bestimmen, wenn man aus dem Verbrennungsrohr die Luft zunächst vermittelst eines Kohlendioxydapparats (vgl. Kreuzler, Fres. 25,440) und dann durch Erhitzen einer zu hinterst befindlichen Schicht von Magnesit  $MgCO_3$  (auf ca.  $300^\circ$ ) oder Natriumbicarbonat ganz verdrängt (was daran zu erkennen ist, dass das aus dem Rohr austretende Gas vollständig von Kalilauge verschluckt wird) und, nachdem man die Kohlendioxydentwicklung gemässigt oder eingestellt hat, die Verbrennung genau ebenso ausführt, wie die Kohlenwasserstoffbestimmung einer stickstoffhaltigen Substanz in einem Bajonnetrohr. Die Verbrennungsgase, die zuletzt durch nochmaliges Erhitzen des Magnesits vollständig aus dem Verbrennungsrohr verdrängt werden, leitet man in ein Messrohr, das mit Kalilauge (1 KOH : 2 Wasser) gefüllt ist, welche das Kohlendioxyd und das Wasser vollständig aufnimmt, so dass sich reiner Stickstoff ansammelt. Bei dem ursprünglichen Verfahren wurde der Messcylinder in eine Quecksilberwanne eingetaucht (Fig. 7) und nach der Verbrennung zur Volumablesung in einen Cylinder mit Wasser gebracht. Einfacher ist ein Apparat, der aus zwei durch einen Kautschukschlauch verbundenen Röhren besteht, deren eine, das eigentliche „Azotometer“, graduirt ist; diese letztere wird durch ein kleines Kugelrohrventil (mit etwas Quecksilber) so mit der Verbrennungsröhre verbunden, dass die Gase in ihr aufsteigen, sie aber zuletzt durch eine Klemmschraube abgesperrt und von der Verbrennungsröhre abgenommen werden kann;

das Azotometer links wird ganz mit Kalilauge gefüllt, die Ergänzungsröhre anfangs nur bis zur seitlichen Abflussstelle und beide Röhren mit dem Verbrennungsrohr erst verbunden, nachdem die Luft nahezu ausgetrieben ist und die letzten Spuren derselben durch Losschrauben und passendes Abwärtsneigen des Azotometers in das Ergänzungsrohr hinübergelassen (Fig. 8); nach vollendeter Verbrennung wird das Niveau in beiden Röhren, nöthigenfalls durch Zugießen von Kalilauge, gleichgestellt. Ausser diesen sind noch zahlreiche Apparate zum Auffangen des Stickstoffs vorgeschlagen worden; der Gebrauch eines derselben, welcher sehr bequem ist, sowie das schliessliche Umfüllen des Gases in eine Messröhre ist aus Fig. 9 ersichtlich; dieser Apparat setzt indessen einen absolut sicher schliessenden Glashahn voraus.

Fig. 7, 8 und 9.



Aus dem bei  $t^{\circ}$  abgelesenen Volum  $V$  berechnet man das Gewicht  $G$  des Stickstoffs nach der Formel:

$$G = \frac{V(b-w)}{760(1 + 0.003665 \times t)} \times 0.001256$$

wo  $b$  den Barometerstand und  $w$  die Tension des Wasserdampfs bedeutet, während 1 *cem* Stickstoff bei  $0^{\circ}$  und  $760 \text{ mm} = 0.001256 \text{ g}$  wiegt.

Von weniger allgemeiner Anwendbarkeit als die volumetrische Methode, aber rascher ausführbar ist die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak. Nach dem älteren Verfahren von Will und Varrentrapp glüht man die genau abgewogene Substanzprobe nicht zu stark in einem

kurzen, bajonnettartig ausgezogenen Verbrennungsrohr mit Natronkalk, fängt das gebildete Ammoniak in einem Kugelapparat mit Salzsäure (Fig. 10) auf, indem man es zuletzt durch einen Luftstrom aus dem Rohr hinaustreibt, und führt in Platinsalmiak  $\text{Pt Cl}_6 (\text{NH}_4)_2$  über, oder man titrirt nach dem Eindampfen und scharfen Trocknen des Salmiaks mit Zehntelnormalsilber dessen Chlorgehalt, oder man absorbiert bei der Bestimmung das entweichende Ammoniak in einer abgemessenen Menge Normalsalzsäure und titrirt die nicht neutralisirte Menge der letzteren etc.

Sehr bequem jedoch nicht allgemein brauchbar ist die neuere Methode von Kjeldahl, wonach man, um den Stickstoff in Ammoniak überzuführen, die Substanz während 2 Stunden mit 10 cc. concentrirter Schwefelsäure fast zum Sieden erhitzt und zu der noch heissen Lösung gepulvertes Kaliumpermanganat bis zur Grünfärbung beifügt, oder auch der heissen Schwefelsäure etwas Quecksilberoxyd zugibt, worauf man verdünnt, Natronlauge im Ueberschuss zusetzt (das Quecksilber eventuell mit Schwefelkalium ausfällt), dann das Ammoniak abdestillirt und wie üblich bestimmt.

Ausser den vorstehend beschriebenen und allgemein verbreiteten Methoden der Elementaranalyse kennt man noch zahlreiche andere. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff lassen sich in einer Operation ermitteln, indem man z. B. in einer reinen Sauerstoffatmosphäre verbrennt, Wasser und Kohlendioxyd wie gewöhnlich und den Stickstoff über Chromchlorür auffängt (das den Sauerstoff verschluckt) (B. 19, 710). Der Kohlenstoff lässt sich in mehrfacher Weise auch auf nassem Wege bestimmen; beispielsweise kann man ihn durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure und Chromsäure (oder Kaliumbichromat) ganz in Kohlendioxyd überführen, das man in einem Kaliapparat absorbiert und wägt (B. 21, 2910); Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung kann man in solchen Fällen in einer Operation ausführen (B. 22, 1694). Auch auf die ältesten Verbrennungsmethoden mit Quecksilberoxyd und chlorsaurem Kali (S. 18) hat man in neuerer Zeit wieder zurückgegriffen (B. 10, 26).

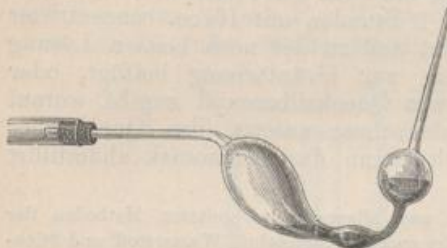
Der Sauerstoff, dieser Hauptbestandtheil zahlreicher Kohlenstoffverbindungen, ist das einzige Element, welches man trotz mehrfach vorgeschlagener Verfahren nicht direct ermittelt, sondern, nachdem man die procentischen Mengen aller anderen in der fraglichen Verbindung vorhandenen Bestandtheile festgestellt hat, aus der Differenz berechnet. Hierzu subtrahirt man einfach die gefundene Procentsumme von 100·00; die Differenz bedeutet den Sauerstoffgehalt in Procenten.

Die zur directen Sauerstoffbestimmung vorgeschlagenen Methoden laufen auf eine Messung der zur vollständigen Verbrennung einer Substanz zuzuführenden Sauerstoffmenge hinaus; dadurch erfährt man unter der Voraussetzung glatter Wasser- und Kohlendioxydbildung, wie viel Sauerstoff bereits in der Substanz vorhanden war (Ann. 135, 1; 117, 247; Fres. 5, 141; 15, 371).

Die Bestimmung des Schwefels und Phosphors, der Halogene und aller übrigen Elemente geschieht bei organischen Substanzen nach vorausgegangener Zerstörung der Verbindung in der gewöhnlichen Weise. Die allgemeinste Anwendbarkeit besitzt für solche Fälle das Verfahren von Carius, wonach man 0·1—0·2 gr der Substanz in einem engen Röhren aus schwer schmelzbarem Glase abwägt; die Probe wird mit etwa 2 cc reiner Salpetersäure (sp. G. 1·5) in einer Einschmelzröhre aus gleichem Material (deren eines Ende man zum Heraus-

lassen der Zersetzungsgase in eine sehr feine Capillare ausgezogen hat) auf 150—300° erhitzt; diese Erwärmung vollführt man in eisernen Luftbädern („Kanonen“) mit etwas schräg eingienieteten weiten Gasrohrstücken, in die man das Einschmelzrohr einlegt, und starkwandigem, gegen etwaige Explosionen schützendem Deckel, durch welchen für die Regulirung der Temperatur ein Thermometer in den Hohlraum des Kastens hineinragt; man muss im einzelnen Falle die zur völligen Oxydation nöthige, oft sehr hohe Temperatur ausprobiren und thut gut, zwischen-

Fig. 10.



der Salpetersäure, in gewöhnlicher Weise ausgeführt. Der Schwefel wird so als Baryumsulfat, der Phosphor als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Ist Chlor, Brom oder Jod zu bestimmen, so gibt man festes Silbernitrat in das Rohr, worauf sich dann nach dem Erhitzen Chlor-, Brom- oder Jodsilber quantitativ ausgeschieden vorfinden und sofort nach Wasserzusatz abfiltriren lassen.

Anstatt mit freier Salpetersäure kann man Verbindungen, die Schwefel, Phosphor und Halogene enthalten, ganz allgemein auch durch Glühen mit Salpeter und Soda (2 : 1) oder Pottasche oxydiren, welche Reagentien hierzu natürlich vollkommen rein sein müssen; flüchtigere Körper mengt man mit dem Oxydationsgemisch und glüht zwischen zwei Schichten eben desselben in einem einseitig zugeschmolzenen Verbrennungsrohr; schwer flüchtige Substanzen zersetzt man so im Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner.

Auch in einem Sauerstoffstrom kann man schwefel-, phosphor- oder halogenhaltige Substanzen direct verbrennen; flüchtige Producte absorbirt man hierbei durch glühenden gekörnten Kalk (Brom und Jod durch „Natronkalk“), womit man den vorderen Theil der Verbrennungsröhre beschickt hat; sind gleichzeitig Chlor, Schwefel und Phosphor vorhanden, dann fällt man aus dem gelösten Röhreninhalt zuerst das Chlor, hierauf die Schwefelsäure und zuletzt die Phosphorsäure. Schwefeldioxyd kann man auch in bromhaltiger Salzsäure auffangen, wodurch es in Schwefelsäure übergeht.

Die Halogene lassen sich ferner durch Glühen zwischen reinem Aetzkalk (gebranntem Marmor) in einer ca. 40 cm langen, einseitig zugeschmolzenen Verbrennungsröhre, Ablöschen des Kalks, Ansäuern mit Salpetersäure und Ausfällen durch Silbernitrat bestimmen; bei Gegenwart von Jod setzt man vor der Fällung etwas schweflige Säure zu.

Zur Ermittlung der Halogene empfiehlt es sich auch, die Probe mit reinem Eisenoxyd in einer engen, 60 cm langen Glasröhre zu erhitzen; in die grössere vordere Hälfte der Röhre gibt man dünnen Eisendraht und poröse entwässerte Soda (letztere erwärmt

durch erkalten und die bereits im Rohr vorhandenen Zersetzungsgase (nachdem man dasselbe mit einem starken Tuch unwickelt hat) durch Erweichen der Capillare ausströmen zu lassen, damit der Druck im Rohr dieses nicht zerschmetterte. Schliesslich wird nach vorsichtigem Wasserzusatz der Röhreninhalt herausgespült und damit die Bestimmung, meistens nach dem Wegdampfen

ma  
da  
  
Kali  
Phos  
und  
  
best  
in  
und  
tige  
zell  
dop  
ver  
der  
alka  
satz  
sch  
  
Ber  
  
tisc  
  
Sub  
zun  
des  
  
12  
12  
44  
entl  
  
Wa  
ode  
mar  
  
gibt  
säur  
  
zu  
But  
dur



man nicht); die zerschnittene oder zersprengte Röhre wird mit Wasser ausgekocht und das Filtrat zur Fällung mit Salpetersäure angesäuert (B. 8, 769; 10, 290).

Nicht sehr flüchtige Schwefelverbindungen lassen sich in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat, in salzsaurer mit Kaliumbichromat oxydiren; die Zersetzung von Phosphor, Arsen und Antimon enthaltenden Substanzen gelingt leicht durch Chromsäure und Schwefelsäure (B. 21, 2914).

Während die vorstehenden Methoden auch noch für die Gewichtsbestimmung vieler anderer Elemente verwendbar sind, kann man doch in manchen Fällen noch einfacher verfahren. Die Silbersalze schwefel- und halogenfreier organischer Säuren hinterlassen bei Anfangs vorsichtigem, zuletzt stärkerem Glühen im offenen oder locker bedeckten Porzellantiegel kohlenfreies metallisches Silber. Aus Gold- oder Platindoppelsalzen, die ganz schwach anzuwärmen sind, um Wegrauchen zu vermeiden, bekommt man gleichfalls reines Metall. Die Baryumsalze der Carbonsäuren liefern ebenso Baryumcarbonat; Alkali- und Erdalkalisalze überhaupt geben (zweckmässig im Platintiegel) nach dem Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, dem Abdampfen von deren Ueberschuss und schliesslichem Glühen reines Sulfat des betreffenden Metalls.

#### Berechnung der „empirischen Formel“ aus der Elementaranalyse.

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse lässt sich die procentische Zusammensetzung organischer Verbindungen sofort berechnen.

Eine Verbrennung beispielsweise der Buttersäure, die mit 0.2136 *gr.* Substanz ausgeführt wurde, ergab 0.4272 *gr.* Kohlendioxyd (die Gewichtszunahme des Kaliapparats) und 0.1748 *gr.* Wasser (die Gewichtszunahme des Chlorecalciumrohrs).

In 44 Theilen Kohlendioxyd  $\text{CO}_2$  (Moleculargewicht = 44) sind 12 Theile Kohlendioxyd (C = 12) enthalten; von 0.4272 *gr.*  $\text{CO}_2$  sind also  $\frac{12}{44} = \frac{3}{11}$  oder 0.11651 *gr.* Kohlenstoff; da 0.2136 *gr.* verbrannt wurden,

enthält die Buttersäure  $\frac{0.11651 \times 100}{0.2136} = 54.55$  Procent Kohlenstoff.

In 18 Theilen Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  (Moleculargewicht = 18) sind 2 Theile Wasserstoff ( $\text{H}_2 = 2$ ) enthalten, von 0.1748 *gr.* sind also  $\frac{2}{18} = \frac{1}{9}$

oder 0.0194 *gr.* Wasserstoff; aus der Substanzmenge 0.2136 *gr.* findet man mithin  $\frac{0.0194 \times 100}{0.2136} = 9.09$  Procent Wasserstoff.

Subtrahirt man schliesslich  $54.55 + 9.09 = 63.64$  von 100.00, so gibt die Differenz 36.36 den Procentgehalt an Sauerstoff für die Buttersäure an.

Um aus den Procentzahlen nunmehr das atomistische Verhältniss zu ermitteln, in welchem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Buttersäure enthalten sind, dividirt man diese Zahlen für jedes Element durch dessen Atomgewicht:

$$\frac{54.55}{12} = 4.545; \quad \frac{9.09}{1} = 9.09; \quad \frac{36.36}{16} = 2.272.$$

Das Verhältniss der in dem Molecül der Buttersäure enthaltenen Atome C, H und O ist mithin 4.545 : 9.09 : 2.272 oder (indem man diese Werthe durch 2.272 dividirt, wodurch das Verhältniss nicht geändert wird) in ganzen Zahlen 2 : 4 : 1. Aus dem unmittelbaren Ergebnisse der Analyse leitet sich somit für die Buttersäure als denkbar einfachste empirische Formel, welche nur das Verhältniss der Anzahl der verschiedenartigen Atome ergibt, diejenige  $C_2H_4O$  ab; allein die gefundenen Procentzahlen stimmen vollkommen ebenso gut auf eine verdoppelte Molecularformel  $C_4H_8O_2$ , oder auf die verdreifachte  $C_6H_{12}O_3$  u. s. f.

Zu einem mehrdeutigen Resultate gelangt man auch in anderen Fällen; es ist z. B. leicht ersichtlich, dass die Essigsäure  $C_2H_4O_2$  genau dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie der Formaldehyd  $CH_2O$ , oder die Milchsäure  $C_3H_6O_3$ , oder der Traubenzucker  $C_6H_{12}O_6$  u. s. f.

Auch für verschieden zusammengesetzte Substanzen ist die procentische Differenz manchmal so gering, dass sie innerhalb der Fehlergrenzen liegt; dies ist häufig der Fall für complicirter zusammengesetzten Verbindungen, beispielsweise für die höheren Glieder der Sumpfgasreihe:

$C_nH_{2n+2}$	$C_{20}H_{42}$	$C_{21}H_{44}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{23}H_{48}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{25}H_{52}$	$C_{26}H_{54}$	$C_{60}H_{122}$
C	85.10	85.13	85.16	85.19	85.21	85.23	85.25	85.71
H	14.90	14.87	14.84	14.81	14.79	14.77	14.75	14.29

Die Elementaranalyse genügt also nicht zur sicheren Aufstellung der **Molecularformel** organischer Substanzen; es bedarf vielmehr hierzu auch noch einer Bestimmung des **Moleculargewichts**.

Wie indessen schon oben (S. 17) angedeutet wurde, und weiter unten eingehend dargelegt werden wird, sind auch Analyse und Moleculargewichtsbestimmung zusammen für die Individualisirung einer Kohlenstoffverbindung in der Regel noch nicht ausreichend. Denn je nach der verschiedenen Bindung und räumlichen Anordnung der Atome entspricht eine Molecularformel meist mehreren „isomeren“ Substanzen (s. u.).

## Moleculargewichtsbestimmung der Kohlenstoffverbindungen.

Die wirkliche Moleculargrösse der vorgenannten und zahlreicher anderer Verbindungen lässt sich durch das Studium von Derivaten derselben ermitteln oder, bei künstlich gewonnenen Substanzen, durch den Vergleich mit den Ausgangsmaterialien, die zu ihrer Darstellung dienen: Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Wege. Zu demselben Ziele gelangt man auch für flüchtige Substanzen durch die Bestimmung der Dampfdichte. Diesen beiden Methoden hat sich in neuester Zeit eine dritte, auch für viele nicht flüchtige Körper brauchbare Methode angeeignet, welche auf der Untersuchung von Lösungen, namentlich von deren Erstarrungs- und Siedetemperatur beruht.

### I. Ableitung von Molecularformeln auf chemischem Wege.

Man gelangt durch die Untersuchung von Derivaten mancher Verbindungen zu einem Minimalwerth für deren Molecularformel; freilich bleibt es dann ungewiss, ob eine derartige Formel nicht noch zu verdoppeln oder zu verdreifachen ist, aber kleinere sowie auch zahlreiche grössere Formeln von derselben procentischen Zusammensetzung werden auf diese Weise mit voller Sicherheit ausgeschlossen.

Um die Moleculargrösse der Buttersäure beispielsweise zu erfahren, führt man dieselbe in ihr leicht zu reinigendes und zu trocknendes Silbersalz über: dessen vorsichtiges Glühen im Porzellantiegel ergibt einen Gehalt von 55.31 Proc. Silber. Unter der berechtigten Voraussetzung, dass dieser Silbergehalt von mindestens 1 Silberatom herrühre, das in solchen Fällen in einer Säure an die Stelle eines Wasserstoffatoms tritt, hat man für die Berechnung des mit diesem Silberatom ( $\text{Ag} = 107.7$ ) verbundenen organischen Restes [der den übrigen 44.69 Procent entspricht] bezogen auf die Atomgewichtseinheit ( $\text{H} = 1$ ) die Proportion  $55.31 : 44.69 = 107.7 : x$ , woraus sich ergibt  $x = 87.0$ . Denkt man sich das Silberatom wieder durch ein Wasserstoffatom ersetzt, so tritt dieses letztere mit dem organischen Rest aufs neue zu einem Buttersäuremolecul zusammen, dessen Moleculargewicht mithin  $87 + 1 = 88$  ist. Dieses ist aber genau derjenige Werth, welchen die Formel  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  verlangt: die kleinste Formel  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , welche dem Ergebniss der Elementaranalyse entsprochen haben würde, kommt für die Buttersäure mithin nicht mehr in Betracht; ebensowenig die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ , da deren Silbersalz  $1\frac{1}{2}$  Atome Silber enthalten müsste, was nicht möglich ist u. s. f., dagegen sind glatte Vielfache von  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , wie  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ , derart noch sehr wohl im Bereich der Möglichkeit.

Wie man für organische Säuren mit Hilfe der Silber- oder anderer Metallsalze das Moleculargewicht mit einer gewissen Sicherheit feststellen oder doch auf eine bestimmte Reihe von Möglichkeiten beschränken kann, gelingt dasselbe für organische Basen durch die Analyse von Platin- oder Golddoppelsalzen. Der Platinsalmiak  $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$  hinterlässt beim

Glühen reines metallisches Platin und ebenso verhalten sich die analog zusammengesetzten Doppelsalze, in denen das Ammoniak durch basische organische Substanzen ersetzt ist.

Bei wasserstoffhaltigen Substanzen, die weder sauren, noch basischen Charakter besitzen, kann man häufig ein Wasserstoffatom durch ein Halogenatom substituieren und das so gebildete „Halogensubstitutionsproduct“ analysiren. Beispielsweise liefert das Naphtalin mit Brom zunächst ein bei  $280^{\circ}$  siedendes Monobromnaphtalin  $C_{10}H_7Br$ ; die Brombestimmung führt zu 38.57 Procent Brom für den Körper, und daraus ergibt sich ganz in der obigen Weise für den organischen Rest 127 ( $H = 1$ ) und für das Naphtalin das Moleculargewicht 128, mithin die Molecularformel  $C_{10}H_8$ ; möglich bleibt zwar noch die Formel  $C_{20}H_{16}$ , neben welcher das bei  $280^{\circ}$  siedende Bromproduct  $C_{20}H_{14}Br_2$  zu schreiben wäre, allein Formeln wie  $C_5H_4$ ,  $C_{15}H_{12}$ ,  $C_{25}H_{20}$  sind für Naphtalin ausgeschlossen.

Weit einfacher liegt die Frage in den überaus zahlreichen Fällen in denen ein Körper sich aus einem Ausgangsmaterial mit bereits bekanntem Moleculargewicht durch eine glatt verlaufende Reaction darstellen lässt; so wird erfahrungsgemäss bei der Einwirkung von JH auf einatomige Alkohole in letzteren stets eine OH-gruppe durch J ersetzt und deshalb darf man annehmen, das aus dem Butylalkohol  $C_4H_{10}O$  gewonnene Jodid habe die Molecularformel  $C_4H_9J$  und keine andere; bei der Esterbildung wird ein Wasserstoffatom einbasischer Säuren einfach durch ein Alkoholradical vertreten, und wenn man der Stearinsäure die Formel  $C_{18}H_{36}O_2$  beilegt, ist ihr Aethylester demnach  $C_{18}H_{35}O_2.C_2H_5$  zu schreiben. Ganz ebenso würde man ja auch, wenn für das Monobromnaphtalin die Formel  $C_{10}H_7Br$  mit voller Sicherheit festgestellt wäre, ohne jedes Bedenken dem Naphtalin diejenige  $C_{10}H_8$  beilegen können; und aus der Formel  $C_4H_7O_2Ag$  für das buttersaure Silber ergäbe sich für die freie Säure die Formel  $C_4H_5O_2$ . Wie man aus alledem ersieht, ist die chemische Moleculargewichtsbestimmung in der Praxis zwar sehr oft ausschlaggebend, sobald man das Ergebniss durch bereits feststehende Molecularformeln controliren kann; allein in letzter Linie und um jeden Zweifel auszuschliessen, muss man für die Bestimmung des Moleculargewichts doch immer wieder die nachstehend angegebenen physikalischen Methoden anwenden.

Ein wichtiges Hilfsmittel bei Feststellung der Formel bildet das auf der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms beruhende sog. „Gesetz der paaren Atomzahlen“, welches besagt, dass die ungeradwerthigen (ein-, drei-, fünfwerthigen) Elemente im Molecül der Kohlenstoffverbindungen stets in gerader Anzahl (zu 2, 4, 6, 8 etc.) vorhanden sein müssen; damit sind von vornherein Formeln wie  $CCl_3$ ,  $CN$ ,  $CH$ ,  $C_3H_3$ ,  $C_7H_5$  u. s. f. ausgeschlossen und mindestens zu verdoppeln.

## II. Bestimmung des Moleculargewichts aus der Gas- oder Dampfdichte.

Die Grundlage dieser Methode bildet das Gesetz von Avogadro (1811), nach welchem alle Gase in gleichen Volumen (bei der-

selben Temperatur und demselben Druck) eine gleiche Anzahl von Moleculen enthalten; die Gewichte gleicher Gasvolumen verschiedener Substanzen sind deshalb direct proportional dem Moleculargewicht derselben Substanzen. Die experimentelle Feststellung solcher Gewichte, der Gas- oder Dampfdichten, ist in Folge dessen ein unentbehrliches Hilfsmittel für die Moleculargewichtsbestimmung; da indessen die meisten Körper im Dampfzustand bei Temperaturen die dem Siedepunkte nahe liegen, noch nicht die Eigenschaften vollkommener Gase (deren Ausdehnungscoefficienten bei Temperatur- oder Druckänderungen) haben, muss man in der Regel die Dichtemessung bei einer den Siedepunkt mindestens 20–40° überschreitenden Temperatur ausführen, um allgemein vergleichbare Resultate zu erzielen.

Die Mehrzahl der für die organische Chemie wichtigen Probleme ist nach zwei Methoden gelöst worden, bei deren Ausführung man nach verschiedenen Principien verfährt.

1. Methode von Dumas, wobei man das Gewicht des Dampfes bestimmt, von welchem ein bekanntes Volum unter gegebenen Bedingungen angefüllt wird (Fig. 11.). Als Verdampfungsgefäß dient ein mit fein geöffneter Spitze versehener Ballon, den man zunächst mit Luft gefüllt wiegt, hierauf erwärmt und mit der Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit einsenkt, sodass von der letzteren, während die Luft im Ballon wieder erkaltet und sich zusammenzieht, eine genügende Menge aufgesaugt wird. Man erhitzt dann in einem Bade, dessen Temperatur man durch ein Thermometer etc. controlirt, den Ballon bis zum lebhaften Sieden der Substanz, wodurch von den sich entwickelnden Dämpfen die im Ballon befindliche Luft verdrängt wird, sodass derselbe schliesslich nur noch mit Dämpfen von der Temperatur des Bades, unter dem gerade herrschenden äusseren Luftdruck, angefüllt ist. Sobald dieser Moment eintritt, was man am Aufhören des aus dem Ballon austretenden Dampfstroms erkennt, schliesst man die Spitze (durch Zuschmelzen etc.) und wiegt den erkalteten luftleeren Ballon, wodurch man mit Hilfe einer Reductionsrechnung das Gewicht des darin befindlichen Dampfes erfahren kann. Nachdem man durch eine weitere Wägung das, nach Abbrechen der Spitze unter Wasser oder Quecksilber mit einer dieser Flüssigkeiten gefüllten Ballons auch dessen Voluminhalt und somit durch eine einfache Rechnung auch das Gewicht einer ihn unter obigen Temperatur- und Druckbedingungen erfüllenden Luftmenge kennt, ergibt sich dann die Dichte der Substanz, bezogen auf Luft, wenn man das Gewicht des Dampfes durch das für dieselbe Temperatur berechnete eines gleichen

Luftvolums dividirt  $\frac{S}{V \times 0.01293}$ . Um das Moleculargewicht bezogen auf

H = 1 zu erhalten, multiplicirt man das Ergebniss noch mit 28.87 (da die Luft 14.436mal schwerer als Wasserstoffgas und dieses H<sub>2</sub> = 2 ist).

Die auf Luft als Einheit bezogene Dichte D berechnet man nach einer Formel, in welcher das Gewicht des Dampfes = G<sup>II</sup> + 1 – G<sup>I</sup> ist.

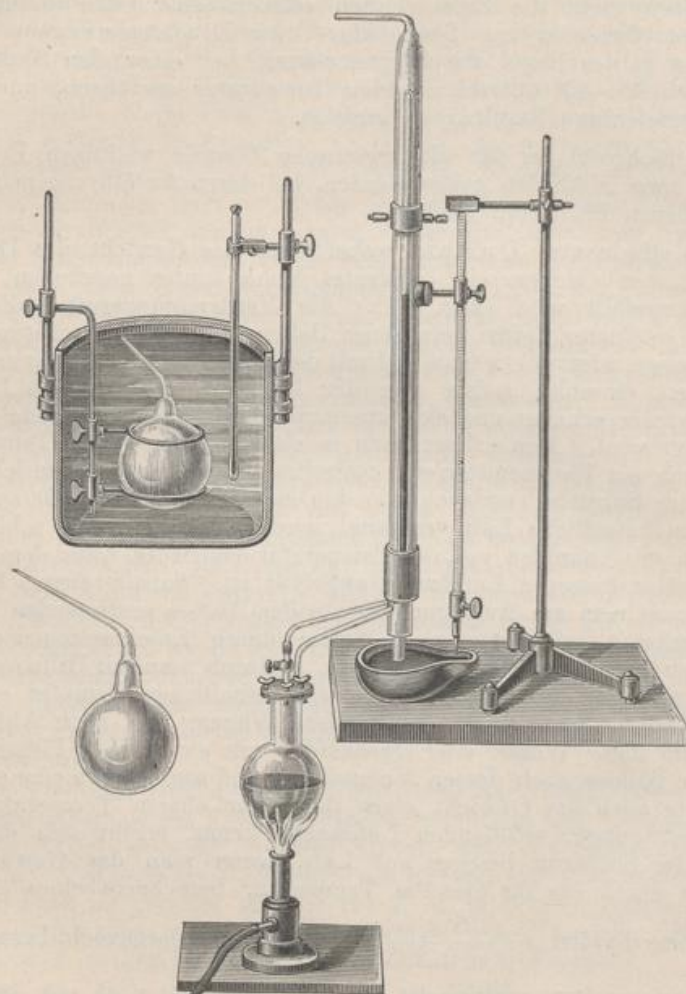
$$D = \frac{G^{II} + 1 - G^I}{V \times 0.001293} \times \frac{760 (1 + 0.003665 \times T)}{B}$$

Man berechnet das Gewicht  $l$  der Luft im Ballon (bei Zimmertemperatur  $t$ ):

$$l = \frac{V \times 0.001293}{1 + 0.003665 \times t}$$

Ferner bedeuten  $G^I$  Gewicht des offenen Ballons bei Zimmertemperatur  $t$ ;  $G^{II}$  Gewicht des zugeschmolzenen luftleeren Ballons mit Dampf (bei der Temperatur  $T$  und dem auf  $0^\circ$  reducirten Barometerstand  $B$ ).  $V$  ist der Voluminhalt des

Fig. 11, 11a und 12.



Ballons in Cubikcentimetern; 0.001293 gr. wiegt 1 Cubikcentimeter Luft unter Normalbedingungen ( $0^\circ$  und 760 mm); 0.003665 ist der Ausdehnungscoefficient für Gase bei der Erwärmung um  $1^\circ$ . Da  $V$  bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt wurde, muss man für sehr genaue Versuche ausserdem noch die Ausdehnung des Ballons bei der Erwärmung auf die Versuchstemperatur in Rechnung bringen.

2. Methode von Gay-Lussac und A. W. Hofmann, wobei das Volum des Dampfes gemessen wird, den eine vorher abgewogene Substanzmenge entwickelt. Der Versuch wird nach den Angaben des letzteren im Vacuum eines Quecksilberbarometers ausgeführt (Fig. 12), wohin man die abgewogenen Flüssigkeiten in Stöpselgläschen, feste Körper in Eimerchen aufsteigen lässt. Die Barometerröhre ist von einem genügend hohen, oben offenen Glasmantel umgeben, in welchen man den Dampf einer passenden Flüssigkeit von bekanntem Siedepunkte (Wasser 100°, Anilin 184° etc.) einströmen lässt. Die Verbindung zwischen dem kupfernen Siedekolben, welcher die Heizflüssigkeit enthält, mit dem Glasmantel wird durch zwei in den Kolben, sowie in die untere Metallhülse des Glasmantels eingelöthete Röhren so hergestellt, dass durch die eine Röhre der Dampf in den Mantel eintritt und durch die andere vom Boden des Mantels condensirt in den Heizkolben zurückfließt. Sobald die ganze Barometerröhre erwärmt ist, geht die in der Leere befindliche Substanz in den Dampfzustand über, und das Volum des Dampfes, sowie die Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre lassen sich nun mit Hilfe eines Pendelkathetometers ablesen. Der verminderte Druck, unter welchem man arbeitet, gestattet auch die Dichtemessung für weniger beständige Substanzen, von welchen man überhaupt nur äusserst wenig verbraucht. Eine kleine Unsicherheit für die Berechnung entsteht daraus, dass die Quecksilbersäule, welche auf 0° reducirt werden muss, in der Messröhre nur theilweise vom Dampf der Heizflüssigkeit umgeben ist und daher weder eine einheitliche, noch eine sehr genau bestimmbare Temperatur besitzt.

Die auf Luft als Einheit bezogene Dichte  $D$  berechnet man nach der Formel:

$$D = \frac{S}{V \times 0.001293} \times \frac{760 (1 + 0.003665 \times T)}{B}$$

$$\text{worin } B = \frac{b}{1 + 0.00018 \times t} - \left( \frac{b^I}{1 + 0.00018 \times t^I} + \frac{b^{II}}{1 + 0.00018 \times T} + s \right).$$

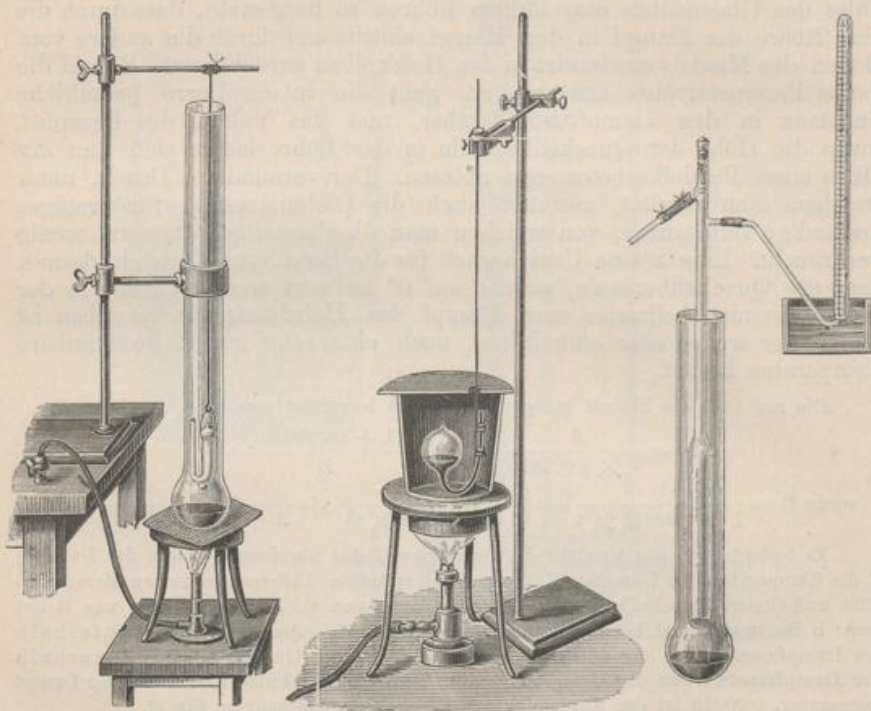
Es bedeuten:  $S$  das Gewicht der Substanz;  $V$  das abgelesene Volum des Dampfes;  $T$  die Temperatur des Dampfes;  $B$  die auf 0° reducirt Differenz zwischen Barometerhöhe und (innere Quecksilbersäule + Quecksilbertension  $s$ ). Zur Ermittlung von  $B$  hat man:  $b$  Barometerstand bei der Zimmertemperatur  $t$ ;  $b^I$  Quecksilbersäule unterhalb des Dampfmantels von der mittleren Temperatur  $t^I$ ;  $b^{II}$  Quecksilbersäule innerhalb des Dampfmantels von der Dampftemperatur  $T$ ;  $s$  die Quecksilbertension bei der Dampftemperatur, 0.00018 ist der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers für 1°.

Die durch V. Meyer von 1876 an ausgearbeiteten, überaus bequemen Verdrängungsverfahren messen gleichfalls das Volum des von einer abgewogenen Substanzmenge entwickelten Dampfes.

Bei dem Quecksilberverdrängungsverfahren arbeitet man in einem ca. 35 cc. fassenden Schenkelrohr, das in einen Heizcylinder eingehängt wird (Fig. 13), und aus welchem im Augenblick des Versuchs, der in einer aus der Figur leicht ersichtlichen Weise ganz ähnlich wie die Bestimmung von Hofmann ausgeführt wird, die verdampfende Substanz ein dem Dampfolum gleiches Quecksilbervolum verdrängt. Durch Wägung des Schenkelrohrs vorher und nachher auf einer noch Decigramme angehenden Tarirwage ist die Menge des ausgeflossenen Queck-

silbers leicht zu ermitteln. Für die Berechnung ist zu bemerken, dass beim Ausfließen das Quecksilber im engeren, offenen Schenkel höher steht wie im weiteren Verdampfungsgefäß, wodurch der Dampf sich unter einem kleinen Ueberdruck (einer Metallsäule  $p$ ) befindet; ferner, dass der Siedepunkt hochsiedender Heizflüssigkeiten, die man hier in sehr bequemer Weise direct im unten kugelförmig erweiterten Mantel sieden lässt, durch beigemengtes Quecksilber bedeutend sinkt; man verwendet Wasser, Xylol, Anilin, Aethyl- und Amylbenzoat sowie Diphenylamin.

Fig. 13, 14 und 15.



Die auf Luft als Einheit bezogene Dichte  $D$  berechnet sich nach der Formel:

$$D = \frac{S(1 + 0,003665 \times T)7988000}{(B + p - s)[(a + q)(1 + 0,0000303 \{T - t\}) - r(1 + 0,00018 \{T - t\})](1 + 0,00018 \times t)}$$

Hierbei bedeuten:  $S$  das Gewicht der angewandten Substanz;  $T$  die Dampftemperatur;  $t$  die Zimmertemperatur;  $B$  den auf  $0^\circ$  reducirten Barometerstand;  $p$  die drückende Metallsäule;  $s$  die Quecksilbertension bei der Dampftemperatur;  $a$  das Gewicht der angewandten Metallmenge;  $q$  das Quecksilbergewicht, welches von dem Substanzgefäßchen aufgenommen wird;  $r$  das Gewicht der zurückbleibenden Metallmenge;

$$\frac{760 \times 13,59}{0,001293} = 7988000; 0,0000303 \text{ ist der Ausdehnungscoefficient des Glases.}$$



Die Dichte vieler schwer flüchtiger Substanzen, die geschmolzenes Metall nicht angreifen, kann man so bestimmen, dass man statt Quecksilber die leicht schmelzbare Wood'sche Legirung benutzt und als Heizmittel den bei 448° siedenden Schwefel wählt (Fig. 14). Die Kugelröhre, in welche man die abgewogene Substanz im Gläschen bereits eingeführt hat, wird mit Legirung von genau 100° gefüllt, indem man letzteres geschmolzen aus einer Porzellanschale eingießt und das gefüllte Rohr kurze Zeit in Wasserdampf hängt; das noch warm mit der Legirung auf einer Tarirwage gewogene Kugelrohr wird mittelst eines Drabthalters durch den Deckel eines eisernen Tiegels in letzteren eingehängt und nun der auf dessen Boden vorher schon zusammengeschmolzene Schwefel durch einen Bunsenbrenner zum Sieden gebracht. Dadurch wandelt sich die Substanz in Dampf von 448° um und verdrängt ganz wie beim Quecksilber ein dem Dampfolum gleiches Volum der Legirung. Man unterhält das Sieden des Schwefels etwa 4 Minuten, löscht die Gasflammen, hebt das Kugelrohr aus dem Tiegel und markirt sofort durch Berühren der Kugel im Niveau der herabgedrückten Legirung deren Stand und somit die Niveaudifferenz mit dem oberen Ende des engen, von Legirung ganz erfüllten Schenkels. Wenn man das Kugelrohr jetzt nochmals wiegt, erhält man aus der Differenz das Gewicht der ausgeflossenen Legirung, woraus sich das Volum und spezifische Gewicht des Dampfes berechnen lässt.

Das auf Luft als Einheit bezogene spezifische Gewicht  $D$  berechnet sich nach der Formel, welche nach Zusammenziehung der Constanten folgende einfachere Form hat:

$$D = \frac{S \times 1543500}{(B + \frac{2}{3} p) \left[ \left( \frac{a}{9.608} + q \times 0.07 \right) 1.01 - \frac{r}{9.158} \right]}$$

Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie beim Quecksilberverfahren; das spezifische Gewicht der Legirung ist  $\frac{2}{3}$  von demjenigen des Quecksilbers (9.608 bei 100°; 9.158 bei 448°);  $q$  kann wegen der Kleinheit des Substanzgefässchens meist vernachlässigt werden.

Bei den verschiedensten Temperaturen anwendbar und von grösster Einfachheit der Ausführung ist das Luftverdrängungsverfahren von V. und C. Meyer (Fig. 15.). Nicht völlig frei von Fehlerquellen, gestattet es doch immer eine sichere Auswahl zwischen den verschiedenen Möglichkeiten, zu welchen die Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Wege führt, und wird daher neuerdings sehr oft vor den anderen genaueren Methoden bevorzugt. Als Verdampfungsraum dient ein Luft (nöthigenfalls auch Stickstoff oder Wasserstoff) enthaltendes, etwa 100 cc. fassendes cylindrisches Gefäss, das sich in eine genügend lange, oben passend verschliessbare Röhre fortsetzt, an welche seitlich ein capillares Gasentbindungsrohr angeschmolzen ist. Durch letzteres gelangt die aus dem Verdampfungsraum verdrängte Luft in einen in Wasser umgestülpten Messcylinder. Mit den Dämpfen tief siedender Flüssigkeiten heizt man das cylindrische Gefäss, nachdem man es in einen unten kugelförmig erweiterten Glasmantel eingehängt hat; benutzt man Schwefel- oder Schwefelphosphordampf, so erhitzt man diese in einem kleinen guss-eisernen Tiegel, um dessen Rand eine Rinne läuft, in die man als Mantel entsprechend weite gläserne oder eiserne Röhren einsetzen kann. Sobald

der Apparat nach dem Anheizen eine constante Temperatur angenommen hat (was man daran erkennt, dass aus dem capillaren Gasableitungsrohr keine Luftblasen mehr austreten), lässt man das Gläschen mit der abgewogenen Substanzmenge, welche sich bis dahin an kalter Stelle dicht unter dem oberen Verschluss der Verdampfungsröhre befand, mit Hilfe einer Fallvorrichtung auf den Boden des cylindrischen Gefässes fallen. Der Boden wird durch Sand oder Asbest geschützt. Unmittelbar vorher hat man den mit Wasser gefüllten Messcylinder über die Gasentbindungsröhre geschoben, und fängt das von der rasch verdampfenden Substanz verdrängte Luftvolum in dem graduirten Cylinder auf; zur Ablesung taucht man den Messcylinder in ein Gefäss mit Wasser ein, so dass das äussere und das innere Niveau gleichstehen. Man erhält so, ohne die Verdampfungstemperatur zu kennen, das Volum des Dampfs der bekannten Substanzmenge bei gewöhnlicher Temperatur.

Die auf Luft als Einheit bezogene Dampfdichte  $D$  berechnet sich nach der Formel:

$$D = \frac{S}{V \times 0.001293} \times \frac{760 (1 + 0.003665 \times t)}{B - w}$$

Hierin ist wiederum:  $S$  das Substanzgewicht;  $V$  das Luftvolum;  $t$  die Temperatur des Wassers;  $B$  der Barometerstand;  $w$  die Tension des Wasserdampfs bei der Temperatur  $t$ .

Wie schon bemerkt, sind die auf Luft = 1 bezogenen Dichten stets mit 28.87 zu multipliciren, damit man das Moleculargewicht, bezogen auf  $H = 1$ , erhält.

Ueber einen Apparat zur Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck, durch den für leicht zersetzliche Substanzen eine Verminderung der Siedetemperatur bis zu  $100^{\circ}$  ermöglicht wird vgl. B. 24, S. 729.

### III. Moleculargewichtsbestimmung gelöster Substanzen.

Neuerdings hat man erkannt, dass die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac für den gasförmigen Zustand auch noch in Lösungen ihre Giltigkeit beibehalten in dem Sinne, dass viele chemische Substanzen in verdünnten Lösungen ein ähnliches Verhalten zeigen, wie flüchtige Körper in Gas- oder Dampfform. Dem Dampfdruck von Dämpfen entspricht völlig der osmotische Druck, den gelöste Substanztheilchen in direct messbarer Weise auf die Wände von „halbdurchlässigen“ Zellen ausüben, die man in das reine Lösungsmittel eingetaucht und mit einem Manometer in Verbindung gesetzt hat (Pfeffer); es lässt sich leicht berechnen, dass dieser Druck gleich demjenigen ist, welchen dieselbe Substanzmenge auf die Zellwände ausüben würde, wenn sie sich als Gas in demselben Raume befinden könnte, den die Lösung einnimmt. Demgemäss zeigen Lösungen, in denen die verschiedensten Substanzen im Verhältniss ihrer Moleculargewichte sich befinden, den nämlichen osmotischen Druck. Kennt man nun das Gewicht einer in Lösung befindlichen Verbindung, so kann man durch Messung des osmotischen Drucks ihr Moleculargewicht ermitteln. Die Messungsmethoden sind vorläufig jedoch noch zu umständlich, um eine häufigere Verwendung des vorstehenden einfachen Princips in der Praxis zuzulassen.

Von praktischem Werth für die Moleculargewichtsbestimmung ist dagegen durch die Arbeiten von Raoult (1882) u. Aa. der mit dem

vorangeführten zusammenhängende und schon lange (Blagden 1788, Rüdorff 1861) bekannte Umstand geworden: dass die Erniedrigung des Gefrierpunkts krystallisationsfähiger Flüssigkeiten (die als Lösungsmittel benutzt werden, wie Wasser, Eisessig, Benzol) genau in dem Maasse stärker wird, als man mehr und mehr von einer zweiten Substanz in ihnen löst. Es hat sich dann weiter herausgestellt, dass den Moleculargewichten entsprechende Mengen ganz verschiedener Verbindungen, in der gleichen nicht zu geringen Menge eines Lösungsmittels gelöst, für dieses letztere stets dieselbe Gefrierpunktserniedrigung zur Folge haben.

Löst man z. B. nach Raoult in je 100 *gr.* Wasser je 1 *gr.* verschiedener organischer Substanzen, und bestimmt jedesmal die dadurch verursachte Verzögerung des Gefrierpunkts des Wassers, dann erhält man Temperaturerniedrigungen, die mit den resp. Moleculargewichten jener verschiedenen Substanzen multiplicirt, stets etwa 19° ergeben. D. h., wenn man in je 100 *gr.* Wasser von jenen Körpern je 1 Moleculargewicht in Grammen gelöst hätte, würde der Eispunkt solcher Lösungen stets auf — 19° sinken: man nennt diese constante Verzögerung C die Moleculardepression des Wassers.

Für die Praxis solcher Bestimmungen hat man ferner die empirisch ermittelten (aber annähernd auch aus theoretischen Erwägungen ableitbaren) für die einzelnen Lösungsmittel ziemlich constanten Moleculardepressionen: Eisessig 39°, Benzol 49°, Naphtalin 70°, Nitrobenzol 71°, Aethylenbromid 118° etc.

Wenn man obigem entsprechend mit E die Gefrierpunktserniedrigung bezeichnet, die von p Gramm der Substanz für 100 Gramm des Lösungsmittels veranlasst wird, dann bringt 1 Gramm die Erniedrigung  $\frac{E}{p}$  hervor; und dieser Werth gibt, mit dem Moleculargewicht M der gelösten Substanzen multiplicirt, für das betreffende Lösungsmittel die constante Moleculardepression  $C = M \frac{E}{p}$ .

Aus dieser Gleichung lässt sich durch eine einfache Umformung auch das Moleculargewicht ableiten resp. bestimmen: man hat

$$M = p \frac{C}{E}.$$

C bedeutet hier die oben angegebenen Werthe der Moleculardepression;  $M = \frac{19 \cdot p}{E}$  (bei Anwendung von Wasser);  $M = \frac{39 \cdot p}{E}$  (Eisessig);  $M = \frac{49 \cdot p}{E}$  (Benzol); etc. p die in 100 *gr.* des Lösungsmittels gelöste Substanzmenge (zu berechnen aus den beim Versuch benutzten Gewichtsmengen); E ist die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung.

Die für verschiedene Lösungsmittel (ausgenommen Wasser) gefundenen Constanten stehen in demselben Verhältniss, wie die Moleculargewichte, in Folge wovon man aus der „Moleculardepression“ und dem Moleculargewicht immer denselben Quotienten 0.62 erhält, d. h. eine dem Moleculargewicht irgend einer Substanz entsprechende Menge in 100

Moleculargewichten des Lösungsmittels gelöst, erniedrigt dessen Erstarrungspunkt um ca.  $0.62^{\circ}$ .

Da sich die Moleculargewichte für Substanzen, so wie sich dieselben eben in Lösung befinden, bequem und verhältnissmässig genau feststellen

Fig. 16.

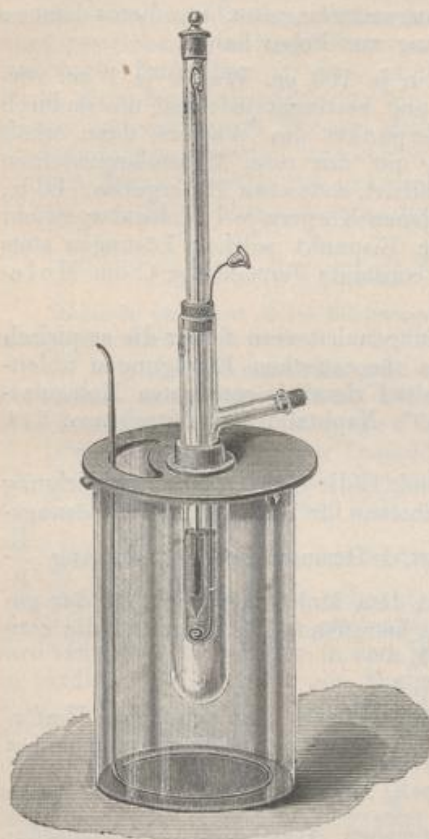
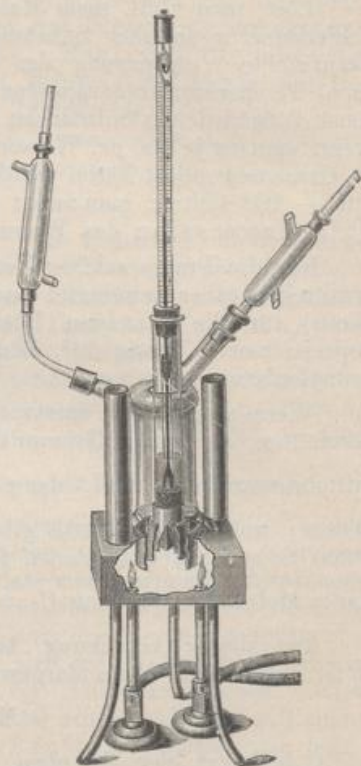


Fig. 17.



lassen, hat man zu diesem Zwecke eine Reihe von Apparaten vorgeschlagen. In einen starkwandigen, reagenzrohrförmigen Cylinder befestigt man mittelst eines Korks ein sehr empfindliches, in  $\frac{1}{100}$  Grade getheiltes Thermometer und einen einfachen Rührer aus dickem Platindraht (Fig. 16.). Man gibt eine bis auf Centigramme gewogene Menge (ca. 15–20 Gramm) des Lösungsmittels in die Gefrieröhre und bestimmt zunächst dessen Gefrierpunkt; hierauf fügt man die ganz scharf abgewogene Substanz durch den seitlichen Ansatz zu, löst vorsichtig auf und ermittelt nun den Gefrierpunkt der Lösung. Die Differenz zwischen den abgelesenen Temperaturen ist die Gefrierpunktserniedrigung E.

Die abkühlende Mischung, etwa 3–5° kälter als der zu bestimmende Gefrierpunkt (für Eisessig kaltes Wasser, für Benzol Eiswasser etc.), gibt man in ein grösseres, mit Rührer versehenes Glas. Damit die Abkühlung des Gefrierpunktcylinders ganz allmählich erfolge, bringt man zwischen ihm und die Kühlmischung noch eine schlecht leitende Luftschicht, indem man den Cylinder nicht direct in die kühlende Mischung, sondern vermittelst eines Korkringes zunächst noch in ein weiteres Glasrohr einsetzt. Man darf ferner die Lösung nur etwa 0.1 bis 0.2° unter ihre Gefriertemperatur erkalten lassen, damit die Ausscheidung des gefrierenden Lösungsmittels nicht zu reichlich und dadurch für die Beobachtung störend werde (indem sich dann die zurückbleibende Lösung stark concentrirt und einen zu tiefen Gefrierpunkt zeigt). Sobald das Gefrieren, dessen Eintritt man noch durch Hinzufügen eines festen Partikelchens schon gefrorener Substanz erleichtern kann, unter Abscheidung kleiner Kryställchen im Innern der Lösung beginnt, steigt das Thermometer unbedeutend und fixirt sich dann, bei fortgesetztem Rühren der Flüssigkeit, für einige Zeit auf den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, wie er dem Gehalt an gelöster Substanz entspricht.

Da Unregelmässigkeiten in Bezug auf die Gefrierpunktserniedrigung bei manchen Substanzen (besonders Alkoholen, Phenolen, Säuren etc.) auftreten, so dass man zu hohe Werthe findet, wenn man mit dem Resultat der Dampfdichtebestimmung vergleicht, thut man gut, nach successivem Hinzufügen genau abgewogener Substanzmengen die Gefrierpunktserniedrigung für verschiedene Concentrationen zu ermitteln. Gelangt man zu dem nämlichen Endergebniss, so kann man abnorm grosse Molecularcomplexe, die nur bei einer zu starken Concentration der Lösung auftreten und allmählich verschwinden, als ausgeschlossen betrachten.

Manche Substanzen zeigen andererseits grösseren osmotischen Druck und stärkere Gefrierpunktserniedrigung, als dies nach ihrem chemischen Verhalten, oft auch nach ihrer Dampfdichte, woraus sich ein grösseres (normales) Moleculargewicht ergibt, zu erwarten wäre. Derartige Fälle treten z. B. für alle die wässrigen Lösungen ein, welche die Elektrizität leiten. Zur Erklärung des Gesamtverhaltens solcher Lösungen muss man annehmen, dass in denselben die Molecüle durch die verseifende Einwirkung des Wassers hydrolytisch gespalten seien, beispielsweise das essigsäure Natron in Essigsäure und Natronhydrat:  $C_2H_3O_2Na + H_2O = C_2H_3O_2.H + HONa$ . Derart erklärt sich nicht nur das abnorme Verhalten solcher gelöster Substanzen in physikalischer Beziehung, sondern auch die Leichtigkeit, mit welcher dieselben in Reactionen aller Art eintreten.

Wie der Gefrierpunkt steht auch der Siedepunkt vieler Lösungen in directer Beziehung zum osmotischen Druck, so dass äquimoleculare Lösungen denselben Dampfdruck und denselben Siedepunkt haben. Während die Erniedrigung des Dampfdrucks bei gleichbleibender Temperatur mit der Menge der gelösten Substanzen in ganz bestimmter Weise bedeutender wird, steigt dementsprechend der Siedepunkt solcher Lösungen. Die Methoden zur Bestimmung des Dampfdrucks gestatten nun zwar noch keine bequeme Verwerthung zur Feststellung der Moleculargewichte; viel leichter und genauer lässt sich aber die Siedepunkterhöhung messen, welche ein Lösungsmittel durch die Lösung der auf ihre Moleculargrösse zu prüfenden, vorher genau abgewogenen Substanzmenge erhält. Ein hierzu geeigneter Apparat (Fig. 17 nach Beckmann, von welchem auch die oben beschriebene zweckmässige Modification des Apparats für Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung herrührt) besteht aus einem grossen und starkwandigen Reagenzrohr (Siedecylinder), welcher das Normalthermometer aufnimmt. Seitlich an den Siedecylinder ist ein schräges Steigrohr angesetzt, in welches man während des Ver-

suchs vermittelt eines Korks ein Kühlrohr zur Condensation des hinaufdestillirenden Lösungsmittels einführt. In den Boden des Siedecylinders ist zur Erleichterung des Siedens ein dicker Platinstift eingelassen; ausserdem gibt man in reichlicher Menge Glasperlen oder Tarirgranaten auf den Boden des Cylinders, bis an's Gefäss des Normalthermometers. Das Lösungsmittel wird nun in das Siedegefass eingewogen oder pipettirt, und hierauf zunächst der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels bestimmt. Zu dem Zwecke setzt man den Siedecylinder in einen doppelwandigen, mit einer gewissen Menge des Lösungsmittels beschickten Siedemantel, der Abkühlung nach aussen verhindert; die Fugen zwischen Siedecylinder und Mantel dichtet man durch eingeschobene Streifen von Asbestpapier und umhüllt hierauf den ganzen Apparat bis hinauf zum Thermometer und seitlich eingeführten Kühlrohr noch mehrfach mit Asbestpapier. Sodann erhitzt man durch zwei Bunsenbrenner, oder durch einen Kranzbrenner und einen direct unter den Platinstift des Siedecylinders aufgestellten Sparbrenner, bis zur Thermometereinstellung, 20—40 Minuten. Nachdem man so den Siedepunkt des Lösungsmittels beobachtet hat, schiebt man die genau abgewogene Substanz, in Form von Pastillen, oder in Papierhülsen, durch das seitliche Steigrohr in den Siedecylinder hinein und beobachtet die nach der Auflösung der Substanz eingetretene Siedeerhöhung. Um zu einem sicheren Resultate zu gelangen, wiederholt man auch hier die Bestimmung nach dem successiven Zusatz frisch abgewogener Substanzproben, wobei man trotz der wechselnden Concentration zu demselben Moleculargewichte kommen muss. Das Resultat berechnet man, ganz ähnlich wie bei der Gefrierpunktmethode, nach der Formel  $M = p \frac{C}{E}$  worin C eine Constante, die moleculare Siedepunktserhöhung des jedesmaligen Lösungsmittels, bedeutet; p ist das Gewicht der gelösten Substanz, umgerechnet auf 100 Gramm des Lösungsmittels und E die beobachtete Siedepunktserhöhung. Die moleculare Siedepunktserhöhung von Wasser ist 5.2°; von Aether 21°; von Alkohol 11.5°; von Benzol 26°; von Phenol 30°; von Anilin 32°.

## Ansichten über Constitution und Configuration organischer Verbindungen.

### I. Verschiedenheit gleich zusammengesetzter Molecüle (Isomerie und Polymerie) und Nothwendigkeit einer Feststellung der Ursachen solcher Unterschiede.

Die im Vorstehenden besprochenen Methoden gestatten die Art und die Anzahl der in einem Molecül vorhandenen Elementaratome festzustellen. Man findet so für die Molecularformel der organischen Verbindung beispielsweise  $C_2H_4O$ , oder  $C_4H_8O_2$ , oder  $C_6H_{12}O_3$  u. s. f. Aber auch jetzt ist sehr oft der gerade vorliegende Körper noch nicht vollkommen individualisirt und das Ergebniss also noch nicht unzweideutig; denn erfahrungsgemäss entspricht in sehr zahlreichen Fällen ein und dieselbe Molecularformel sehr vielen, durchaus verschiedenen Substanzen. Sowohl der Aldehyd, wie das Aethylenoxyd haben die Zusammensetzung  $C_2H_4O$ ; ausser der Buttersäure kennt man noch eine Reihe von Verbindungen  $C_4H_8O_2$ , darunter die der Buttersäure sehr ähnliche Isobuttersäure, aber auch den

vollkommen neutralen Essigäther u. s. f.; die Formel  $C_6H_{12}O_3$  kommt etwa 30 bereits bekannten Substanzen zu, neben welchen die heutigen Theorien eine noch weit grössere Zahl als möglich voraussehen. Derartige Körper, die bei gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften haben, bezeichnet man nach dem Vorschlag von Berzelius (1830) als isomer (von *ισομερής*).

Die ältere Annahme, dass die nämliche chemische Zusammensetzung auch dieselben Eigenschaften bedinge, wurde zuerst bezweifelt, als man beobachtete, dass der Schwefel, der kohlen saure Kalk und andere Körper in mehreren Krystallformen auftreten können. Liebig erhielt 1823 für Cyansäure und Knallsäure bei der Analyse die gleichen Zahlen; Faraday stellte 1825 für das Butylen gleiche procentische Zusammensetzung mit dem Aethylen, aber durchaus verschiedenes Verhalten fest. Berzelius zeigte 1829, dass die Traubensäure, welche man neben der Weinsäure gewinnt, mit der letzteren dieselbe Formel und, soweit sich das aus der Untersuchung der Salze ermitteln liess, das gleiche Moleculargewicht besitzt, während die Eigenschaften abwichen: diese Erscheinung bezeichnete er als Isomerie. Ein Jahr darauf unterschied derselbe Forscher als einen besonderen Fall ganz bestimmt die Polymerie: „polymer“ sind solche Verbindungen, welche zwar dieselbe procentische Zusammensetzung haben, die aber wie Aethylen  $C_2H_4$  und Butylen  $C_4H_8$ , oder wie Cyansäure  $CNOH$  und Knallsäure  $C_2N_2O_2H_2$  eine durchaus verschiedene Molecularformel aufweisen. Die „im eigentlichen Sinne des Wortes isomeren“ Substanzen, welche ganz dieselbe Molecularformel haben, bezeichnete Berzelius, im Gegensatz zu den polymeren, als metamere Verbindungen; die ungleichen Eigenschaften derselben müssen sich nach ihm durch eine verschiedene Bindung und Lagerung der Atome — wie man jetzt sagt: durch verschiedene „Constitution“ und „Configuration“ erklären lassen. Für die verschiedenen Zustände eines chemischen Elementes wurde 1841 der Begriff der „Allotropie“ eingeführt; beim Mangel an Methoden zur Moleculargewichtsbestimmung fester Körper ist es bei den meisten dieser für die anorganische Chemie wichtigen Isomerien noch jetzt ungewiss, ob Fälle von Metamerie oder Polymerie vorliegen.

In der Kohlenstoffchemie hat man sehr oft im Einzelfalle sowohl mit der Frage der Polymerie, als auch mit derjenigen der Metamerie zu rechnen. Nachdem man sich, um an das oben gewählte Beispiel (Buttersäure etc.) wieder anzuknüpfen, für eine der Formeln  $C_2H_4O$ ,  $C_4H_8O_2$ ,  $C_6H_{12}O_3$  etc. entschieden hat, bleibt es doch, wie oben schon bemerkt, im weiteren noch unsicher, welche „Constitution“ die fragliche Verbindung hat und welche der von der Theorie (s. u.) mitunter in sehr grosser Zahl vorgesehenen Möglichkeiten von Metamerie gerade vorliegt. Die Bemühungen, dieses Problem in den verschiedenartigsten Fällen aufzulösen und für das Vorhandensein isomerer Substanzen eine umfassende Erklärung zu geben, waren immer mehr und mehr maassgebend für die Entwicklung der organischen Chemie und sind dieses auch noch jetzt. Die bisher auf diesem weiten Gebiete gewonnenen Resultate bilden daher einen wesentlichen Gegenstand dieser Disciplin.

## II. Vergleich der Constitution organischer mit derjenigen anorganischer Substanzen. Dualistische Radicaltheorie.

Bereits Lavoisier hatte in seinem „*traité élémentaire*, II. éd. 1, 123,“ darauf hingewiesen, dass die vier brennbaren Elemente Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff nicht nur jedes für sich Sauerstoff aufnehmen können, sondern dass dieselben sich unter einander zu gleichfalls oxydationsfähigen Verbindungen vereinigen. Als nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend betrachtete er die verschiedenen Oele: für die nicht flüchtigen, durch Pressen gewonnenen Pflanzenöle nahm er, deren Sauerstoffgehalt übersehend, an dieselben bestünden aus Wasserstoff und Kohlenstoff, mit einem Ueberschuss des letzteren Elementes, welches bei ihrer Destillation zurückbleibe; während die flüchtigen Oele die beiden Elemente in passenderen Proportionen enthalten, verhältnissmässig mehr vom Wasserstoff, und deshalb unzersetzt destillirt werden können. Verbinden sich die Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff, mitunter auch noch weitere diesen beiden zugesellte Grundstoffe mit Sauerstoff, dann entstehen die Säuren und Oxyde des Pflanzenreichs und Thierreichs. So gut wie nie findet man hier eine Säure, in der nur eine oxydirbare Basis (base) enthalten ist, stets ist diese Basis zusammengesetzt (vgl. S. 4).

Den Ansichten seiner Zeitgenossen gab Berzelius, nachdem er während einiger Jahre sich mit der Analyse organischer Körper beschäftigt hatte, 1817 in seinem Lehrbuch (II. Aufl. 1, 544) so Ausdruck, dass er sagte: in der unorganischen Natur enthalten alle Oxyde ein einfaches Radical, während dagegen alle organischen Substanzen Oxyde zusammengesetzter Radicale sind; das Radical von Pflanzensubstanzen besteht meistens aus Kohlenstoff und Wasserstoff, dasjenige von Thiersubstanzen enthält noch Stickstoff. Gleichzeitig war man auch der Meinung, dass die complicirten organischen Substanzen sich nicht, wie die einfacheren anorganischen, aus ihren Elementen synthetisch darstellen lassen und erst die von Wöhler 1828 entdeckte Synthese des Harnstoffs beseitigte den Glauben an die Lebenskraft und damit den principiellen Unterschied organischer und anorganischer Körper (S. 5).

Durch einige grössere Untersuchungen kam jedoch der Begriff der „zusammengesetzten Radicale“, als Bezeichnung von Atomgruppen, welche die Rolle von einfachen Radicalen oder Elementaratomen zu übernehmen vermögen, zu fruchtbringender Entwicklung.

Die Verbindungen des Cyans (CN), eines kohlenstickstoffhaltigen Radicals, bearbeitete Gay-Lussac 1815: er stellte die Zusammensetzung der Blausäure CNH fest und studirte die Salze dieser Säure, die Cyanide, welche sich vollkommen mit denen der Salzsäure ClH und des kurz zuvor von ihm aufgefundenen Jodwasserstoffs JH vergleichen lassen. Bei der Einwirkung der Hitze auf das Quecksilbercyanid (CN)<sub>2</sub> Hg entdeckte er das Cyangas CN.CN, welches er als das freie Radical betrachten zu dürfen glaubte, während es freilich in Wirklichkeit eine Verdoppelung der isolirt nicht existenzfähigen Atomgruppe CN ist (wie freies Chlor Cl<sub>2</sub>, nicht Cl ist).

Eine der wichtigsten Experimentaluntersuchungen der damaligen Zeit war diejenige von Wöhler und Liebig (1832) über das Bittermandelöl. Diese Substanz geht durch einfache Sauerstoffaufnahme in Benzoësäure über; betrachtet man das Bittermandelöl als „Benzoylwasserstoff“ C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O·H, dann ist die Benzoësäure ein Hydrat C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O·OH. Weiter zeigen die beiden Forscher, wie dasselbe Radical Benzoyl C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O noch in einer ganzen Reihe von ihnen dargestellten Verbindungen anzunehmen ist, u. a. im Benzoylchlorid C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O·Cl, Benzamid C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O·NH<sub>2</sub>, Benzoëäthylester C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.



An die Versuche über die Verbindungen des Cyans und Benzoyls schlossen sich Bunsen's Arbeiten (1837—1842) über diejenigen des Kakodyls an. Derselbe erkennt in der merkwürdigen, betäubend riechenden und giftigen, arsenhaltigen Flüssigkeit, die bei der Destillation von Arsenoxyd mit essigsäurem Kali entsteht (Cadet 1760), das Oxyd  $[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$  eines Radicals  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ , des „Kakodyls“. Aus dem Oxyd lassen sich durch Wasserstoffsäuren u. a. das Chlorid  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , Bromid  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$  und Jodid  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}$  gewinnen. Durch Oxydation des Kakodyloxyds mit Quecksilberoxyd bekommt man die Kakodylsäure  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot\text{OH}$ ; und was besonders dem Radical  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$  Interesse gab, war seine Isolirung (bei welcher allerdings Verdoppelung zu  $\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{As}(\text{CH}_3)_2$  eintritt) durch Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zink in einer Kohlendioxydatmosphäre. Man kann sich noch jetzt sehr gut vorstellen, welchen Eindruck damals die Isolirung eines metallhaltigen, an der Luft selbstentzündlichen organischen Radicals machen musste. Die classischen Versuche Bunsens veranlassten im weiteren dazu, die Einwirkung des Zinks und des Natriums auf die Halogene der Alkoholradicale, wie Aethyljodid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , zu versuchen und wurden so von grosser Tragweite für die organische Chemie.

Die damals in der anorganischen Chemie herrschende dualistische Theorie nahm für jede chemische Verbindung zweitheilige Gliederung an: den einen der beiden Bestandtheile dachte man sich positiv, den anderen negativ elektrisch. Hiernach besteht die (wasserfreie) Schwefelsäure  $\text{SO}_3$  aus Schwefel (+) und Sauerstoff (-); das (wasserfreie) Kali  $\text{K}_2\text{O}$  aus Kalium (+) und Sauerstoff (-); das schwefelsaure Kali darf man sich dann nicht direct aus Schwefel, Sauerstoff und Kalium zusammengesetzt denken — vielmehr enthält dasselbe wasserfreie Schwefelsäure  $\text{SO}_3$  und Kali  $\text{K}_2\text{O}$  als „nähere Bestandtheile“:  $\text{SO}_3\text{K}_2\text{O}$ . — Vorschläge für eine ähnliche dualistische Formulirung der Kohlenstoffverbindungen wurden im Maasse, wie man deren Zusammensetzung mit grösserer Sicherheit kennen lernte, zu jener Zeit mehrfach gemacht; einer befriedigenden Lösung schien diese Frage sich schliesslich zu nähern. Setzt man nämlich, wie Berzelius das 1833 that, und unter Berücksichtigung der von Liebig 1834 ausgesprochenen vereinfachenden Anschauung in Betreff des Alkohols das zusammengesetzte Radical  $\text{C}_2\text{H}_5$ , für welches der letztere die Benennung „Aethyl“ einführte, an Stelle des Kaliumatoms anorganischer Substanzen, so gelangt man hierdurch zu einer rationellen Formulirung wichtiger Kohlenstoffverbindungen.

Kaliumverbindungen:		Aethylverbindungen:	
Kali	$\text{K}_2\text{O}$	Aether	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
Kalihydrat	$\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Alkohol	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
Chlorkalium	$\text{KCl}$	Chloräethyl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$
Essigsäures Kali	$\text{K}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	Essigester	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$

Im Gegensatz zu der dualistischen Anschauung, welche den elektronegativen Sauerstoff auch stets auf die elektronegative Seite des Moleküls setzte, forderte die Entdeckung der Benzoylverbindungen (s. o.) die Annahme eines sauerstoffhaltigen Radicals und erweiterte damit den Begriff „Radical“ ganz wesentlich. So kam es, dass Liebig bereits 1837 das Cyan, ohne besondere Rücksicht auf dessen Zusammensetzung als ein Radical bezeichnete, „weil es,“ wie er sagte, „den nicht wechselnden Bestandtheil einer Reihe von Verbindungen bildet, der sich in diesen successive mit äquivalenten Mengen einfacher Körper verbindet.“ Damit

wurden Cyan, Benzoyl, Aethyl und andere Radicale als die „wahren Elemente“ der organischen Chemie bezeichnet.

### III. Substitutionserscheinungen und Aufstellung einheitlicher Moleculargruppen durch die ältere Typentheorie.

Zu Ungunsten der dualistischen und für eine einheitliche Schreibung der Molecularformeln von Kohlenstoffverbindungen entschied man sich, als die Substitutionserscheinungen entdeckt wurden.

Bereits Gay-Lussac hatte wahrgenommen, dass der Wasserstoff des Wachses beim Bleichen mit Chlorgas durch dieses letztere ersetzt wird, indem das Wachs für jedes (in Form von  $\text{ClH}$ ) austretende Volum (oder wie man jetzt sagt: Atom) Wasserstoff ein gleiches Chlorvolum aufnimmt. Wöhler und Liebig erhielten durch Einwirkung des Chlors auf Bittermandelöl  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$  Benzoylchlorid  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ , indem wie sie constatirten der Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzt wurde. Ganz entsprechendes beobachtete Dumas 1839 für das Terpentiniöl; weiter studirte er den Process der Bildung von Chloral  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$  und Chloroform  $\text{CHCl}_3$  und stellte auf Grund seiner hierbei gewonnenen Erfahrungen die allgemein giltige empirische Substitutionsregel auf: es werde bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf wasserstoffhaltige Körper für jedes austretende Wasserstoffatom ein Chlor- oder Bromatom aufgenommen. Oxydationen, wie die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure, lassen sich gleichfalls als Substitutionen auffassen, bei denen an die Stelle des Wasserstoffs eine äquivalente Sauerstoffmenge tritt ( $\text{O}$  für  $2\text{H}$ ). Substitutionsvorgänge wurden nunmehr ein häufiger Gegenstand der Untersuchung.

Laurent, der sich mit der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin und Aethylen beschäftigte, gewahrte indessen sehr bald (1837), dass die obige Substitutionsregel durchaus keine allgemeine Geltung besitzt: vielmehr treten sehr oft mehr Chloratome in eine Verbindung ein, als Wasserstoffatome von derselben (in Form von  $\text{ClH}$ ) abgegeben werden, während umgekehrt oft mehr Wasserstoffatome sich (in Form von  $\text{ClH}$ ) abspalten als Chloratome dauernd aufgenommen werden. In zahlreichen Fällen wird jedoch, indem die Vertretung des Wasserstoffs durch Chlor in äquivalenten Mengen erfolgt (wobei wie man später [s. u.] sagte, der „Typus“ der Verbindung derselbe bleibt), der chemische und physikalische Charakter der Verbindung nicht wesentlich verändert. Man schloss hieraus: die Chloratome nehmen daher den durch die Wasserstoffatome leer gelassenen Raum ein. Das Chlor spielt gewissermaassen in der neuen Verbindung die nämliche Rolle, wie der Wasserstoff in der ursprünglichen Substanz.

Eine Beobachtung, welche diese Ansichten zu allgemeiner Geltung brachte, wurde von Dumas 1839 gemacht: durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  im Sonnenlicht erhielt derselbe die „Trichloressigsäure“  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$ , die mit der Muttersubstanz, trotz des Ersatzes dreier Wasserstoff- durch ebenso viele Chloratome, von auffälligster Aehnlichkeit ist: sie tritt mit der gleichen Sättigungscapazität auf, wie die Essigsäure, zerfliesst wie diese an der Luft, und liefert

mit Alkalien Chloroform (Trichlormethan)  $\text{CHCl}_3$ , während die Essigsäure so Methan  $\text{CH}_4$  gibt u. s. f. Aus diesen Thatsachen, — so folgert nun Dumas — aus der Umwandlung des Aldehyds in Chloral (Trichloraldehyd), der Essigsäure in Trichloressigsäure und aus ähnlichen Substitutionen ohne Aenderung der wesentlichen Eigenschaften — müsse man schliessen, dass es in der organischen Chemie gewisse Typen gebe, die erhalten bleiben, wenn ihr Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor, Brom etc. ersetzt werde. Solche Körper, die durch Substitution aus einander entstanden gedacht werden können, und die ähnliche Eigenschaften besitzen, gehören demselben chemischen Typus an; wenn Substanzen, die durch solche genetische Beziehungen mit einander verknüpft sind, ganz verschiedene Eigenschaften haben, kann man sie immer noch zu demselben mechanischen Typus rechnen. Die Molecüle der Kohlenstoffverbindungen wurden von jetzt an nicht mehr als aus zwei Theilen bestehend, sondern als ein einheitliches Ganzes betrachtet, welches beim Ersatz eines Atoms durch ein anderes oder durch andere Atomgruppen, oft sehr weitgehende Metamorphosen erlitt.

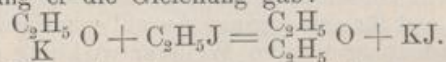
Die dualistische Theorie streckte vor der neuen Anschauungsweise, der „älteren Typentheorie“, nicht ohne weiteres die Waffen, vielmehr suchte sie die neu aufgefundenen Thatsachen nach ihren Regeln zu deuten. Berzelius nimmt nun in den Benzoylverbindungen keineswegs mehr ein elektronegatives Sauerstoff enthaltendes Radical Benzoyl  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$  an, sondern dasjenige  $\text{C}_7\text{H}_5$ , oder in seiner älteren Schreibweise  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ . Um binäre Gliederung durchweg zum Ausdruck bringen zu können, schrieb man die Molecularformeln von beliebiger Grösse; Benzoylchlorid  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$  formulirte man  $2\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_6$ . Es entsprach das ganz der Schreibweise (s. o. die Tab.) für Alkohol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  oder für Essigsäureaethylester  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ : im Vergleich mit den heutigen sind aber diese Formeln ums Doppelte zu gross. Man legte eben damals den physikalischen Methoden zur Atom- und Moleculargewichtsbestimmung, namentlich dem Gesetz von Avogadro, die ausschlaggebende Bedeutung noch nicht bei, welche denselben heutzutage zukommt: zudem auch hatte man Dampfdichten erst für eine geringe Anzahl von Substanzen bestimmt. Von besonderer Bedeutung für die Weiterentwicklung der theoretischen Ansichten wurde daher der Umstand, dass Gerhardt und Laurent gegen 1850 für die Schreibung der Formeln wieder die richtigen Atomgewichte ( $\text{H} = 1$ ,  $\text{C} = 12$ ,  $\text{O} = 16$ ) anwendeten, während man bis dahin häufig, aber keineswegs in consequenter Weise die Atomsymbole benutzt hatte, um Aequivalentgewichte anzugeben ( $\text{H} = 1$ ,  $\text{C} = 6$ ,  $\text{O} = 8$ ). Von nun an betrachtete man immer mehr, wie das jetzt ausschliesslich geschieht, das Atom als die kleinste Gewichtsmenge eines Elements, welche in Verbindungen vorkommt; während die „Aequivalente“ gleichwerthige Mengen verschiedener Substanzen bedeuten.

Molecül wird für den Chemiker die kleinste Menge von Atomen, durch welche eine Verbindung mit ihren sämtlichen Eigenschaften zu Stande kommt und welche in Dampfform stets (sich dissociirende Körper ausgenommen) unter Normalbedingungen das gleiche Volum wie ein Wasserstoffmolecül  $\text{H}_2 = 2$ ) einnimmt.

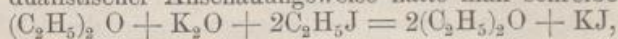
#### IV. Neuere Typentheorie, begründet auf die verschiedene Werthigkeit (Valenz) der Atome.

Die Ansichten Gerhardt's und Laurent's kamen dauernd zur Geltung und damit auch die immer complicirter werdenden dualistischen Formeln in Wegfall, als es zunächst auf rein chemischem Wege gelang, Vorbilder, oder wie man sich ausdrückte: Typen für einheitliche Feststellung der Molecularformeln aufzufinden. Der erste Schritt in dieser Richtung war die Entdeckung der substituirtten Ammoniak e durch Wurtz und gleichzeitig A. W. Hofmann (1849). Bei Destillation von Cyansäureäthern mit Kalihydrat erhielt Wurtz dem Ammoniak ähnliche Basen, z. B. das Methylamin  $2 \text{ KOH} + \text{CON}(\text{CH}_3) = \text{CO}(\text{OK})_2 + \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)$ , und fasste dieselben als Ammoniak auf, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch die Radicale Methyl, Aethyl etc. vertreten ist. Noch allgemeinere Resultate erzielte A. W. Hofmann, indem es ihm gelang, durch directe Einwirkung von Ammoniak z. B. auf Jodäthyl  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , successive nicht nur ein, sondern auch zwei oder drei Wasserstoffatome im  $\text{NH}_3$  durch das Radical  $\text{C}_2\text{H}_5$  des Alkohols zu ersetzen: er gelangte so zum Aethylamin  $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ , Diaethylamin  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Triäethylamin  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ; auch solche Verbindungen stellte er dar, die sich entsprechend vom Chlorammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und vom hypothetischen Ammoniumoxydhydrat  $(\text{NH}_4)\text{OH}$  ableiteten. Entscheidend für die theoretische Fortentwicklung wurde es, dass man insbesondere die erstgenannten künstlichen Basen auf das Ammoniak  $\text{NH}_3$  bezog, indem man sich in höchst einfacher Weise die Radicale  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$  u. a. an die Stelle von dessen Wasserstoffatomen eingeführt dachte. Für eine nunmehr rasch wachsende Anzahl von Verbindungen war somit der Typus  $\text{NH}_3$  der neueren Typentheorie geschaffen.

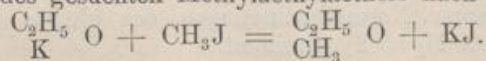
Diesem neuen Typus reihte sich sehr bald ein weiterer, nicht weniger einflussreicher an. Durch Einwirkung von Jodaethyl  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  auf Kaliumaethylat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$  erhielt Williamson 1852, als er den Versuch zu einem ganz anderen Zwecke unternahm, Aether  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , für dessen Bildung er die Gleichung gab:



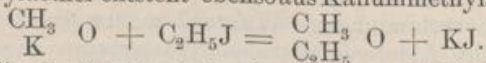
Nach dualistischer Anschauungsweise hätte man schreiben sollen:



indem man annahm, dass das Kaliumaethylat eine Verbindung von Aether mit Kaliumoxyd sei (wie der Alkohol als eine solche von Aether mit Wasser betrachtet wurde), aus welcher sich bei der Reaction das Aethermolecül einfach abschied, während man sich ein zweites Aethermolecül aus dem Kaliumoxyd und Jodaethyl neu entstanden dachte. — Um nun die Richtigkeit seiner neueren Schreibweise gegenüber der älteren darzuthun, führte Williamson alsbald die Synthese von „gemischten Aethern“ aus, indem er beispielsweise Kaliumaethylat auf Jodmethyl (statt des Jodaethyls) einwirken liess: der Process verlief nunmehr unter Bildung des gesuchten Methylaethyläthers nach der Gleichung:



Methylaethylaether entsteht ebenso aus Kaliummethylat und Jodaethyl:



Während für die dualistische Theorie Aether =  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  und Alkohol =  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2$  waren (s. o. d. Tab.), hatte bereits Gerhardt dem Alkohol die halbirte Formel  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  beigelegt, und Laurent wies 1846 darauf hin, dass Alkohol und Aether in derselben Weise vom Wasser ableitbar seien, wie Kalihydrat und Kaliumoxyd: HOH Wasser, KOH Kalihydrat, KOK Kaliumoxyd,  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$  Alkohol,  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$  Aether.

Dieser Anschauung von Gerhardt und Laurent schloss sich Williamson vollständig an und sah in seinen Versuchen den Beweis dafür, dass der Aether aus dem Alkohol entsteht, indem ein Wasserstoffatom des letzteren durch das Radical „Aethyl“ ersetzt wird. — Auch für die gewöhnliche Darstellung des Aethers aus Alkohol und Schwefelsäure gibt derselbe Forscher nun die noch jetzt gültige Erklärung. — Die Essigsäure dachte er sich aus dem Alkohol gebildet, indem bei der Oxydation des letzteren 2 Wasserstoffatome des Radicals  $\text{C}_2\text{H}_5$  durch 1 äquivalentes Sauerstoffatom ersetzt werden, wodurch man das Radical Acetyl  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  (anfänglich „Othyl“ genannt) bekommt. Die Essigsäure wird sonach  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{H}$  und damit gleichfalls vom Wasser abgeleitet. So wird, neben dem Ammoniak, das Wasser  $\text{OH}_2$  ein Typus auf welchen sich zahlreiche und wichtige Substanzen in der Art beziehen, dass an die Stelle von einem oder von beiden Wasserstoffatomen das kohlenstoffhaltige Radical tritt.

Dergestalt diente nun die Vergleichung der organischen Substanzen mit anorganischen Urtypen als wichtiges Hilfsmittel der Classification. Zu demselben Zwecke wurde aber gleichzeitig auch die Einordnung der Kohlenstoffverbindungen in homologe Reihen benutzt. Bereits 1842 hatte Schiel darauf aufmerksam gemacht, dass die Alkoholradicale um  $n \text{CH}_2$  differiren und dasselbe gewahrte man bald darauf für die Fettsäuren. Es zeigte sich dann auch noch für andere Körpergruppen, dass ihre Repräsentanten bei grosser Aehnlichkeit der chemischen Eigenschaften sich stets nur durch die Zusammensetzungsdifferenz  $n\text{CH}_2$  unterscheiden. Dass für die Glieder solcher Reihen die physikalischen Eigenschaften sich schrittweise ändern, ergaben die classischen Untersuchungen von H. Kopp, der so zum Begründer der neueren physikalisch-chemischen Forschung wurde.

In heterologe Reihen ordnet Gerhardt, indem er hiermit die Classification nach homologen und isologen Reihen ergänzt, alle diejenigen Substanzen ein, welche sich durch einfache Reactionen (nach Art der verschiedenen Abkömmlinge des Bittermandelöls) aus einander bilden, aber sich durch ihr chemisches Verhalten von einander unterscheiden. Die Glieder einer solchen heterologen Reihe vergleicht er mit vier Haupttypen, nämlich mit Ammoniak  $\text{NH}_3$ , Wasser  $\text{OH}_2$ , Chlorwasserstoff  $\text{ClH}$  und Wasserstoff  $\text{H}_2$ : ein Körper gehörte dem einen oder dem anderen dieser vier Typen an, wenn man ihn aus demselben vermittelst Vertretung des Wasserstoffs durch Radicale entstanden denken konnte. An die genannten Haupttypen schliessen sich noch untergeordnete an. Dem Typus Ammoniak sind nicht nur die Amine, sondern

auch die Amide, Imide und Nitrile zuzurechnen, ferner eine Anzahl von analogen Phosphorverbindungen. Während weiter die Alkohole, Aether, Säuren, Anhydride, Aldehyde etc. dem Wassertypus angehören, sind die Mercaptane, Sulfide etc. dem mit dem Wassertypus gleichbedeutenden Nebentypus Schwefelwasserstoff einzureihen. In derselben Weise werden Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide vom Typus Chlorwasserstoff abgeleitet, mit welchem übrigens der letzte Gerhardt'sche Typus Wasserstoff, der den Kohlenwasserstoffen und metallhaltigen Radicalen als Vorbild dient, so gut wie vollständig zusammenfällt.

Als Ergebniss dieser verschiedenen Classificationsprincipien erschien Gerhardt's grosses Lehrbuch der organischen Chemie.

Im Gegensatz zu der älteren dualistischen Auffassung war mit der Einführung der Radicale in die Typen das Molecül der Kohlenstoffverbindungen zu einem einheitlichen Ganzen geworden. Man erkannte weiter, indem man für die Moleculargewichtsbestimmung flüchtiger Substanzen deren Dampfdichte zu Grunde legte, dass viele Radicale, wie Cyan, Methyl, Aethyl nicht in freiem Zustande als  $CN$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  auftreten, sondern bei der Isolirung ihr Molecül verdoppeln.

Sobald die neuere Typentheorie aufgestellt war, konnte die Zurückführung der Existenz der Typen sowie der in sie eintretenden Radicale auf die Werthigkeit der Elementaratome selbst nicht lange auf sich warten lassen. Das Verdienst, Regeln, denen noch jetzt grundlegende Bedeutung zukommt, dem vorhandenen experimentellen Material entnommen und zur allgemeinen Anerkennung gebracht zu haben, gebührt Frankland. Gelegentlich der Beschreibung einer Reihe von Organometallen, die er 1852 mit Hilfe des von ihm entdeckten Zinkmethyls  $(CH_3)_2Zn$  und Zinkäthyls  $(C_2H_5)_2Zn$  hatte gewinnen können und die er dem von Bunsen dargestellten Kakodyl vergleicht, bemerkt er „Namentlich die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen zeigen die Tendenz dieser Elemente, Verbindungen zu bilden, in welchen 3 oder 5 Aequivalente anderer Elemente enthalten sind, und nach diesen Verhältnissen wird den Affinitäten jener Körper am besten Genüge geleistet. So haben wir nach dem Aequivalentverhältniss 1 : 3 die Verbindungen  $N_2O_3$ ,  $NH_3$ ,  $NJ_3$ ,  $N_2S_3$ ;  $P_2O_3$ ,  $PH_3$ ,  $PCl_3$ ;  $Sb_2O_3$ ,  $SbH_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $AsH_3$ ,  $AsCl_3$  u. a., und nach dem Aequivalentverhältniss 1 : 5 die Verbindungen  $N_2O_5$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4I$ ;  $P_2O_5$ ,  $PH_4J$  u. a. . . . es erhellt aus den oben angeführten Beispielen hinlänglich, dass eine solche Tendenz oder eine solche Gesetzmässigkeit herrscht, und dass die Affinität des sich verbindenden Atoms der oben genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome, ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben, befriedigt wird. Es war vermuthlich ein Durchblicken der Wirkung dieser Gesetzmässigkeit in den complicirteren organischen Gruppen, welches Laurent und Dumas zur Aufstellung der Typentheorie führte, . . . während es klar ist, dass gewisse Typen von Verbindungsreihen existiren, ist es andererseits eben so klar, dass die Natur einer von dem Originaltypus sich ableitenden Substanz wesentlich von dem elektrochemischen Charakter der darin enthaltenen einzelnen Atome und nicht lediglich von der relativen Stellung dieser Atome abhängt.“ (A. 85, 368.)

Die Valenz des Kohlenstoffatoms konnte erst erkannt werden, nachdem man sich in solcher Weise über die Valenz der mit ihm meist zusammentretenden anderen Elementaratome klar geworden war.

Für den Fortschritt der Kohlenstoffchemie war es von grösster Tragweite, dass ebensolche Gesetzmässigkeiten, wie sie nach dem Vorstehenden für die einfacheren, einem oder dem anderen Typus entsprechenden anorganischen Verbindungen maassgebend sind, nun auch bei den organischen Substanzen entdeckt wurden — als eine Einschränkung des Gesetzes der multiplen Proportionen für deren ohnehin übergrosse Menge.

Bereits 1833 hatte Graham für Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure folgende dualistische Formeln aufgestellt:  $P_2O_5 + 3H_2O$ ;  $P_2O_5 + 2H_2O$ ;  $P_2O_5 + H_2O$ ; die Salze der drei Säuren musste man sich dadurch entstanden denken, dass der wechselnde Wassergehalt durch eine in den neutralen Salzen genau ebenso wechselnde Menge von Metalloxyden ersetzt wurde. Besonders wichtig war die hierbei gewonnene Erkenntniss, dass im gegebenen Falle die Phosphorsäuren einer Base gegenüber sich nicht äquivalent verhalten; wie man denn bald auch für andere Fälle feststellte, dass die Molecüle der Säuren den Molecülen der Basen nicht immer äquivalent sind. Demgemäss veröffentlichte Liebig 1838 die Untersuchung zahlreicher organischer Säuren, indem er nachwies, dass auch bei diesen häufig ein Molecül die Eigenschaft besitze, mehrere Basenmolecüle zu sättigen: worauf er die Eintheilung der Säuren in ein-, zwei- und dreibasische begründete. Es war Williamson, der 1851 diese Thatsachen mit der neueren Typentheorie in Verbindung brachte und die mehrbasischen Säuren oder deren Salze auf „condensirte Typen“ bezog, deren Zusammenhalt durch mehrbasische Radicale bewirkt werde: die kohlen-sauren Salze, wie  $CO(OK)_2$ , kommen nach ihm dadurch zu Stande, dass das „zweibasische Radical“  $CO$  die zwei Wasserstoffatome in 2 Molecülen  $HOK$  ersetzt; ein ähnliches „zweibasische Radical“  $C_2O_2$  ist in den oxalsäuren Salzen, wie  $C_2O_2(OK)_2$  enthalten. Den mehrbasischen Säuren stellte Odling 1854 mehrsaurige Basen gegenüber; das Wismuthoxyd schrieb er, indem er zuerst den „Substitutionswerth“ des Metallatoms durch Striche ausdrückte,  $\left. \begin{matrix} Bi''' \\ Bi''' \end{matrix} \right\} 3 O$ , und

das salpetersaure Wismuth  $\left. \begin{matrix} 3NO_2 \\ Bi''' \end{matrix} \right\} 3 O$ . Nach Odling können manche Metallatome mit verschiedenem Ersetzungswerth auftreten; beispielsweise erscheint das Eisen bald im Stande, 2 Wasserstoffatome zu ersetzen, bald tritt es an die Stelle von 3 Wasserstoffatomen u. s. f.

Mehr und mehr werden nun diese Erfahrungen auf die Kohlenstoffverbindungen übertragen. Williamson weist 1854 darauf hin, dass in dem Orthoameisensäureester  $\left. \begin{matrix} CH \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix} \right\} O_3$  drei einwerthige Aethoxygruppen ( $OC_2H_5$ ), durch das dreiwertige Radical  $CH$  zusammengehalten wurden. Von dieser Erkenntniss bis zu derjenigen, dass das ganz von Wasserstoff befreite Kohlenstoffatom  $C$  ein vierwerthiges Radical oder Atom sei, und dass es dementsprechend die Radicale oder Atome in den Verbindungen aneinanderkette, war nur ein kleiner Schritt zu machen; wenn dieser nicht sofort geschah, lag das

grossentheils daran, dass man die Vorschläge von Gerhardt in Betreff der neuen und richtigen Atomgewichte noch nicht allgemein adoptirt hatte. Solange man aber über die Grösse eines Atoms noch im Unklaren war und C bald = 6, bald = 12 setzte (H = 1), musste die Bestimmung seines Ersetzungswerthes gleichfalls schwankend ausfallen und konnte deshalb vorläufig noch keine grosse Bedeutung erlangen. Da es sich indessen für das Kohlenstoffatom um eine sehr einfache und überall in Betracht kommende Gesetzmässigkeit handelte, musste man auf dieselbe trotz dieser Schwierigkeit geführt werden. — Ebenfalls 1854 zeigte Berthelot, dass das Glycerin drei verschiedene Arten von Estern erzeuge und daher zum Alkohol, der nur eine Esterart zu bilden vermag, in derselben Beziehung stehe, wie z. B. die dreibasische Orthophosphorsäure zu der einbasischen Salpetersäure; Wurtz betrachtet demgemäss das Glycerin als einen dreiatomigen Alkohol und schreibt es  $\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$ . Er macht weiter darauf aufmerksam, dass das einwerthige Radical  $C_3H_7$  sich von dem dreiverthigen Radical  $C_3H_5$  durch die Differenz von 2 Wasserstoffatomen unterscheide und dass mithin die Sättigungsfähigkeit eines organischen Radicals durch das Fehlen einer grösseren oder geringeren Zahl von Wasserstoffatomen angegeben werde. Es musste daher in der Mitte zwischen  $C_3H_7$  und  $C_3H_5$  ein zweiverthiges Radical  $C_3H_6$  stehen; an das einwerthige Radical  $C_2H_5$  musste sich das zweiverthige Radical  $C_2H_4$  anreihen u. s. f. Hieraus folgerte Wurtz, dass es als intermediäre Körper zwischen den ein- und dreiatomigen Alkoholen auch zweiatomige geben müsse, und führte nun in der That die künstliche Darstellung dieser in der Natur fehlenden Substanzen, der Glycole, aus; er erhielt so namentlich den Aethylenglycol  $\left. \begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ , den Propylenglycol  $\left. \begin{matrix} C_3H_6 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_2$ , und deren wichtige Umwandlungsproducte.

#### V. Constitutionsformeln der Kohlenstoffverbindungen.

Von der Kenntniss mehrbasischer oder mehratomiger Verbindungen des Kohlenstoffs (Säuren, Alkohole) war man so zu derjenigen verschieden basischer oder atomiger organischer Radicale gelangt: man hatte die Radicale Methyl  $CH_3$  einatomig, Methylen  $CH_2$  zweiatomig, Methenyl  $CH$  dreiatomig; und nun dehnte man in dritter und letzter Linie den Begriff der Atomigkeit auf das Elementaratom selbst auch für den Kohlenstoff C aus, dessen Vieratomigkeit beim Fortlassen des letzten Wasserstoffatoms im Methenyl sich als logische Schlussfolgerung der vorstehenden Entwicklung ergibt. Man that also den Schritt, der für zahlreiche Elemente durch Frankland und Andere bereits geschehen war. Da die Entwicklung der thatsächlichen Kenntnisse diesen Schritt mit Nothwendigkeit forderte, wurde er (im December 1856) gleichzeitig von verschiedenen Seiten vorbereitet.

In einer Mittheilung (A. 101, 200) über „die Constitution des Knallquecksilbers“ schreibt Kekulé diesen Körper zwar noch mit den älteren halbirteten Atomgewichten  $C_2(NO_4)$   $(C_2N)Hg_2$  (wo C = 6, O = 8 etc.), macht aber schon darauf aufmerksam, dass „das Knallquecksilber in seiner



Zusammensetzung die grösste Analogie zeigt mit einer grossen Anzahl von bekannten Körpern, zu denen z. B. das Chloroform gehört:  $C_2HCl_3$ .  
 „Zu demselben Typus können die folgenden Verbindungen gerechnet werden:  $C_2HHHH$  Sumpfgas;  $C_3HHHCl$  Chlormethyl etc.“ Die Bezeichnung: demselben Typus angehörend, soll hier wesentlich die Beziehungen andeuten, in denen die genannten Körper zu einander stehen; dass der eine unter dem Einfluss geeigneter Agentien aus dem anderen erzeugt oder in den andern übergeführt werden kann.

In einer gleichzeitigen Mittheilung über „die rationelle Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w., und ihre Beziehungen zur Kohlensäure“ gab Kolbe (A. 101, 257) die Ableitung der genannten wichtigen Verbindungen, im Sinne der Frankland'schen Ansichten, von der Kohlensäure  $C_2O_4$ , die als Anhydrid unter der damals herrschenden Annahme  $O = 8$  mit dem Sumpfgas  $C_2H_4$  theoretisch gleichbedeutend war, abzuleiten. Wie die obigen Formeln für Chloroform etc. erst dadurch in die jetzigen übergehen, dass man  $H = 1$ ,  $C = 12$ ,  $O = 16$  setzt, so kann man heutigen Tages, an die ältere Schreibweise nicht mehr gewohnt, die Bedeutung von Kolbe's nunmehrigem Vorschlag nur dann richtig beurtheilen, wenn man z. B. die Formeln der von ihm (l. c. 264) gegebenen Tabelle mit den neueren Atomgewichten schreibt, wie das übrigens schon damals unter Berücksichtigung von Gerhardt's richtigen Ansichten geschehen konnte, und thatsächlich auch sehr bald geschah. Man kommt so zu den auch heute noch gebräuchlichen Formeln:

„Es deriviren aus der zweibasischen:  $(HO)_2CO$  Carbonsäure (Kohlensäure):

Einbasische Säuren	Aldehyde	Acetone
$\begin{array}{l} CH_3 \\   \\ HO \end{array} \} CO$	$\begin{array}{l} CH_3 \\   \\ H \end{array} \} CO$	$\begin{array}{l} CH_3 \\   \\ CH_3 \end{array} \} CO$
Methylcarbonsäure (Essigsäure)	Methylhydrocarbonoxyd (Aldehyd)	Dimethylcarbonoxyd (Aceton)
$\begin{array}{l} C_6H_5 \\   \\ HO \end{array} \} CO$	$\begin{array}{l} C_6H_5 \\   \\ H \end{array} \} CO$	$\begin{array}{l} C_6H_5 \\   \\ C_6H_5 \end{array} \} CO$
Phenylcarbonsäure (Benzoesäure) u. s. w.	Phenylhydrocarbonoxyd (Benzoylwasserstoff) u. s. w.	Diphenylcarbonoxyd (Benzophenon) u. s. w.

Die Typen Chloroform  $CHCl_3$  resp. Sumpfgas  $CH_4$ , sowie Kohlendioxyd  $CO_2$  resp. Kohlensäurehydrat  $CO(OH)_2$  waren somit thatsächlich aufgestellt und reichten sich nun sehr bald, obwohl keiner der beiden genannten Chemiker das anfänglich beabsichtigte, mit dem richtigen Atomgewicht des Kohlenstoffs ( $C = 12$ ) den Gerhardt'schen Typen  $H_2$ ,  $OH_2$  und  $NH_3$  an. Sodann waren aber auch, wie vorstehende Formeln zeigen, sofort in den Kohlenstofftypus weitere kohlenstoffhaltige Radicale eingeführt worden. Im Princip hatte man damit eine Aufgabe gelöst, welche früher unlösbar erschienen war: man hatte die „Elemente der organischen Chemie“, die „Radicale“, in ihre Bestandtheile zergliedert, indem aus dem Acetyl ( $C_2H_3O$ ) jetzt  $(CH_3 \cdot CO \cdot)$  geworden war und auch das Benzoyl ( $C_7H_5O$ ) wurde seiner weiteren Aufklärung näher gerückt, indem man es  $(C_6H_5 \cdot CO \cdot)$  schrieb. Indessen verliess Kolbe mit seinen Betrachtungen das Bereich seiner Experimentaluntersuchungen und damit

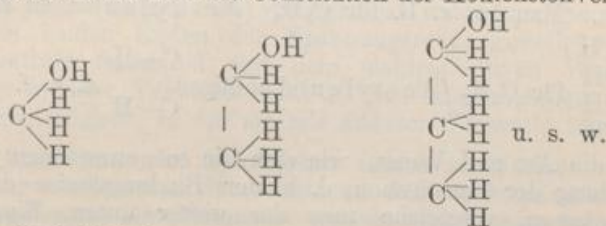
der sauerstoffhaltigen Körper einstweilen nicht: die allgemeine Brauchbarkeit des eingeschlagenen Verfahrens für die organischen Verbindungen und die bestimmte Formulirung des Kohlenstoffs als eines vierwerthigen Elements gelangte jedoch sehr bald, wesentlich durch gleichzeitige und unabhängige Abhandlungen von Kekulé und von Couper, zur Anerkennung.

Bereits 1858 bemerkt der Erstgenannte (A. 106, 153), der inzwischen ein Anhänger Gerhardt's geworden war: „Betrachtet man nun die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs (Grubengas  $\text{CH}_4$ , Methylchlorid  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , Chlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$ , Chloroform  $\text{CHCl}_3$ , Kohlensäure  $\text{CO}_2$ , Phosgengas  $\text{COCl}_2$ , Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$ , Blausäure  $\text{CNH}$  u. s. w.), so fällt es auf, dass die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst-mögliche, als Atom erkannt haben, stets 4 Atome eines einatomigen, oder zwei Atome eines zweiatomigen Elementes bindet; dass allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich 4 ist. Dies führt zu der Ansicht, dass der Kohlenstoff vieratomig (oder vierbasisch) ist.“ Es ist nicht nur eine Erklärung, sondern auch eine möglichst weit gehende Verallgemeinerung von Formeln, wie Kolbe dieselben (s. o.) für Essigsäure, Aldehyd und eine Anzahl anderer wichtiger organischer Substanzen mit mehreren Kohlenstoffatomen gegeben hatte, wenn es dann weiter heisst: „Für Substanzen, die mehrere Atome Kohlenstoff enthalten, muss man annehmen, dass ein Theil der Atome wenigstens ebenso durch die Affinität des Kohlenstoffs in der Verbindung gehalten werde, und dass die Kohlenstoffatome selbst sich aneinander lagern, wobei natürlich ein Theil der Affinität des einen gegen einen eben so grossen Theil der Affinität des andern gebunden wird. Der einfachste und deshalb wahrscheinlichste Fall einer solchen Aneinanderlagerung von zwei Kohlenstoffatomen ist nun der, dass eine Verwandtschaftseinheit des einen Atoms mit einer des andern gebunden ist. Von den  $2 \times 4$  Verwandtschaftseinheiten der 2 Kohlenstoffatome werden also 2 verbraucht, um die beiden Atome selbst zusammenzuhalten; es bleiben mithin 6 übrig, die durch Atome anderer Elemente gebunden werden können. . . . (z. B. Aethylwasserstoff  $\text{C}_2\text{H}_6$ , Aethylchlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , Elaylchlorid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $1\frac{1}{2}$  Chlorkohlenstoff  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , Acetonitril  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , Cyan  $\text{C}_2\text{N}_2$ , Aldehyd  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , Acetylchlorid  $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$ , Glycolid u. s. w.)“ Von besonderem Interesse ist endlich die Bemerkung: „Andere (organische Verbindungen) enthalten so viel Kohlenstoffatome im Molecül, dass für sie eine dichtere Aneinanderlagerung des Kohlenstoffs angenommen werden muss.“ (z. B. das Aethylen und Homologe, Benzol und Homologe, Naphtalin.)

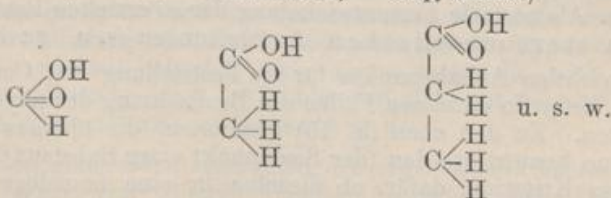
Zu vollkommen identischen Resultaten gelangte gleichzeitig Couper (dessen Abhandlung von Dumas im Juni 1858 der französischen Akademie vorgelegt wurde: C. R. 46, 1157; ausführlich: Ann. chim. 53, 469). Auch Couper stellt als Princip die Nothwendigkeit auf, die Eigenschaften der Radicale aus denjenigen der darin enthaltenen Elementaratome zu erklären. Nach ihm besitzt das Kohlenstoffatom zwei besonders charakteristische Eigenschaften: 1. Es verbindet sich mit einer stets gleichen Anzahl von Aequivalenten Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Schwefel etc. Setzt man mit Gerhardt das Kohlenstoffatom  $\text{C} = 12$ , so ist seine Maximalver-

bindungsfähigkeit 4; in keiner bekannten Substanz hat man eine stärkere beobachtet („la dernière limite de la puissance de combinaison du carbone dans tous les corps obtenus jusqu'à ce jour est de 4.“). Diese Verbindungsfähigkeit tritt eben so wohl in dem Kohlenwasserstoff  $\text{CH}_4$ , wie in demjenigen  $\text{C}_2\text{H}_6$  zu Tage: im letzteren Falle wird eine Verbindungseinheit von jedem der beiden Kohlenstoffatome für deren gegenseitige Bindung verbraucht:  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_3$ . Aus der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs erklärt sich auch die Nichtexistenz z. B. des freien Radicals Methyl  $\text{CH}_3$ , welches sich bei den Versuchen zu seiner Isolirung sofort verdoppelt, so dass man statt seiner  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_3$  erhält; desgleichen die Nichtexistenz des freien Aethyls  $\text{C}_2\text{H}_5$  u. s. f. — 2. Das Kohlenstoffatom verbindet sich mit anderen Kohlenstoffatomen. Diese Eigenschaft des Kohlenstoffs glaubt Couper zum ersten Male anzugeben; als Beweis für dieselbe führt er an, dass man z. B. in einem Kohlenwasserstoff mit 2, 3, 4, 5, 6 Kohlenstoffatomen den gesammten Wasserstoff durch Chlor substituiren könne, ohne dass hierbei Kohlenstoff abgespalten wird: also bewirken die Kohlenstoffatome im ursprünglichen Kohlenwasserstoff ihren Zusammenhalt lediglich durch gegenseitige Anziehung und ohne Mithilfe der Wasserstoffatome.

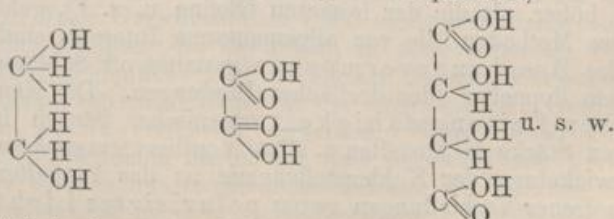
Aus diesen Gesichtspunkten leitet Couper dann eine Anzahl von Formeln ab, welche meistens wie schon die Formeln S. 49 durchaus mit den heutigen zusammenfallen, sobald man in ihnen  $\text{O} = 16$  setzt: die sogenannten Doppelatome  $\text{O}-\text{O}$  gehen dann in  $\text{O}$  über und man gewinnt so einen klaren Einblick in die Constitution der Kohlenstoffverbindungen.



Methylalkohol;      Aethylalkohol;      Propylalkohol;



Ameisensäure;      Essigsäure;      Propionsäure;

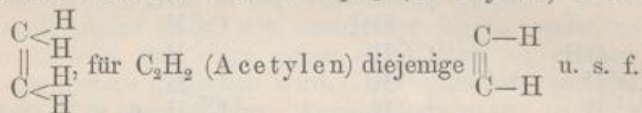


Aethylenglycol;      Oxalsäure;      Weinsäure.

Während die „Maximalvalenz“ wie man jetzt sagt, nach Couper für das Kohlenstoffatom 4 ist, beträgt sie für das Stickstoffatom 5. Derart erklärt sich das Gesetz der multiplen Proportionen durch die Valenz (Werthigkeit, Atomigkeit) der Elementaratome bis zu einem gewissen Grade. Allein wie Couper in Uebereinstimmung mit Frankland bemerkt, äussert sich die Verwandtschaft zweier Elemente auch noch nach anderen (elektrochemischen) Gesichtspunkten.

Der Typus  $nCM_4$  ist aber nicht der einzige, von welchem nach Couper die Kohlenstoffverbindungen abgeleitet werden können; man hat vielmehr noch einen zweiten Typus  $nCM_4 - mM_2$  (wo  $m < n$ ). Auch von diesem Typus leiten sich nun die zahlreichen Kohlenstoffverbindungen ab; so hat man CO (Kohlenoxyd) neben  $CO_2$ ,  $C_2H_4$  (Aethylen) neben  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$  (Propylen) neben  $C_3H_8$  u. s. f. Die Absicht des genannten Chemikers, in einer weiteren Abhandlung sich eingehend mit dem zweiten Typus zu beschäftigen, gelangte nicht zur Ausführung.

Der Annahme eines weiteren, wie die Formel  $nCM_4 - mM_2$  freilich zeigt, für Couper selbst mehrgestaltigen Typus, schlossen sich später auch andere Theoretiker (Wurtz, Kolbe, Kekulé) wenigstens vorübergehend an. Zuletzt jedoch überwog die unleugbar einfachste Annahme, der Kohlenstoff sei constant vierwerthig; nimmt man die Hypothese der Doppelbindung von Kohlenstoffatomen für die kohlenstoffreicheren Verbindungen zu Hilfe, so lassen sich diese Körper derart sehr bequem interpretiren. Man hat z. B. für  $C_2H_4$  (Aethylen) dann die Formel



Ueber die Art und Weise, wie sich die so gewonnenen Principien zur Ermittlung der Constitution, d. h. der Bindungsweise der Atome, verwerthen lassen, vergleiche man das weiter unten, Eingangs der aliphatischen, sowie aromatischen Verbindungen, u. a. a. O. des Buchs, Mitgetheilte. Als normale Fortentwicklung der so erzielten Resultate sind die neueren stereochemischen Anschauungen (s. u.) zu betrachten.

Sehr wichtige Anhaltspunkte für die Feststellung von Constitutionsformeln etc. liefert in einzelnen Fällen die Beobachtung der physikalischen Eigenschaften. Zu den oben (S. 15) genannten, die überaus häufig in diesem Sinne benutzt werden (der Siedepunkt einer Substanz bietet z. B. ein wichtiges Kriterium dafür, ob dieselbe in eine homologe Reihe an bestimmte Stelle gehört; die specifischen Gewichte der Naphtene sind beträchtlich höher, als die der isomeren Olefine u. s. f.), gehören noch einige weitere Methoden, die von allgemeinerem Interesse sind. Die Beobachtung des Brechungsvermögens gestattet oft Schlüsse auf das Vorhandensein doppelter oder dreifacher Bindungen. Die Kenntniss der elektrischen Leitungsfähigkeit organischer Säuren in Lösung erlaubt, deren Stärke festzustellen u. s. w. Von hervorragendem Interesse für die Entwicklung der Kohlenstoffchemie ist das Verhalten gelöster oder geschmolzener Verbindungen gegen polarisirtes Licht, welches daher unten ausführlicher besprochen werden wird.

## VI. Die Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System der Elemente.

Durch die Ausbildung des Valenzbegriffs gelang es in weitgehendster Weise, für die immer zahlreicher werdenden Kohlenstoffverbindungen Deutung und System zu schaffen; unter Benutzung der Valenzlehre wurden von da an besonders die Gerhardt'schen Classificationsprincipien mit steigendem Erfolge verwerthet. Gleichzeitig löste sich seit etwa 1850 aber auch für eine geraume Zeit die organische Chemie völlig von der anorganischen los. Man hatte immer mehr Mühe, den Kohlenstoff in der elektrochemischen Spannungsreihe unterzubringen und strich ihn mitunter, wie übrigens auch den Stickstoff, sogar völlig in jener systematisirenden Anordnung sämtlicher übrigen Elemente, weil die chemischen Verhältnisse dieser beiden Grundstoffe so eigenartig erschienen, dass sie mit keinem der übrigen zusammengestellt werden konnten. Für den Kohlenstoff, wie den Stickstoff, beobachtete man immer mehr, dass ihre Verwandtschaft sich auf wenige Elemente beschränkte; sie vereinigen sich vorzugsweise mit denjenigen, welche sehr oft an die beiden Enden der Spannungsreihe gestellt wurden, dem elektronegativen Sauerstoff und dem elektropositiven Wasserstoff; sie entwickeln in ihrer Verwandtschaft zu den letztgenannten Grundstoffen eine Mannigfaltigkeit, in der sie alle anderen Elemente übertreffen.

Die Ausbildung der Valenzlehre führte im Verlauf der seit ihrer Begründung verflossenen Jahrzehnte zu den auch in diesem Lehrbuch zusammengefassten Resultaten; es gelang schon nach verhältnissmässig kurzer Frist, unter Beiseitlassung des mehrdeutigen Typus  $nCM_4 - mM_2$ , weitaus den grössten Theil des thatsächlichen Materials, unter Annahme „mehrfacher Bindung“ der Kohlenstoffatome, auf den Typus  $nCM_4$  zurückzuführen: dergestalt befestigte sich immer mehr die noch jetzt maassgebende Anschauung, dass der Kohlenstoff nicht nur vierwerthig, sondern auch dass er constant vierwerthig sei.

Mit den glänzenden Resultaten der organischen Chemie, an welchen viele der noch jetzt thätigen Forscher betheiligt sind, konnte das auf Grund der elektrochemischen Hypothesen im Bereich der anorganischen Chemie zu Tage Geförderte bald nicht mehr wetteifern; vor Allem aber musste man nunmehr das Bestreben, in starr formalem Festhalten des dualistischen Gedankens auch das grosse Gebiet der organischen Chemie, zuletzt noch unter Zuhilfenahme der sogenannten „Paarlinge“, zu beherrschen, als ein verfehltes betrachten. Unter diesen Umständen erscheint es vollkommen begreiflich, dass hervorragende Vertreter der organischen Chemie nun ihrerseits versuchten, mit Hilfe des im Gebiet der Kohlenstoffverbindungen so vielfach erprobten Begriffs der constanten

Valenz auch das Zustandekommen der anorganischen Verbindungen zu erklären und auch für diese derart das „Gesetz der multipeln Proportionen“ in ganz bestimmter Weise zu präcisiren und zu begrenzen. Für die anorganische Chemie ist dieser Versuch indessen von nur geringem Nutzen gewesen, denn sehr bald musste man hier die Grundhypothese, nachdem man anfänglich geglaubt hatte, deren experimentelle Begründung als eine eben so sichere, wie diejenige der Atomgewichte betrachten zu dürfen, wesentlichen Einschränkungen unterwerfen, die man in der Kohlenstoffchemie kaum oder gar nicht kannte. Der constante Valenzbegriff erwies sich als nicht anwendbar auf die sogenannten „ungesättigten“ Verbindungen, wie Kohlenoxyd  $\text{CO}$ , Stickoxyd  $\text{NO}$ , Stickstoffperoxyd  $\text{NO}_2$  u. s. w.; ebenso wenig auch auf die noch grössere Classe der — vom Standpunkt der constanten Valenz- oder Werthigkeitslehre aus — „übersättigten“ Verbindungen, die man als „Molecularverbindungen“ zu interpretiren genöthigt wurde.

Es ist nicht schwer zu verstehen, warum eine Verallgemeinerung des constanten Valenzbegriffs nicht durchgeführt werden konnte. Indem man zuerst mit Frankland (S. 46) und Anderen die Existenz der Typen auf die Valenz (Werthigkeit, Atomicität) der in ihnen enthaltenen mehrwerthigen Elementaratome zurückführte, musste man die Valenz eines Atoms so oft wechseln lassen, als dasselbe wesentlich verschiedene Typen zu liefern schien. Für den Kohlenstoff hatte man derart anfänglich die beiden Typen  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ ; für Stickstoff, Phosphor, etc. Typen wie  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{P}_2\text{O}_3$ , etc.; für den Schwefel konnten sogar die drei Typen  $\text{SH}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  in Betracht kommen u. s. f. Statt von mehreren Typen, suchte man nun im Anschluss an Gerhardt, nachdem dieses für den Kohlenstoff nahezu vollständig gelungen war, auch die Verbindungen sämmtlicher anderen Elemente von nur einem Typus theoretisch abzuleiten, sodass also z. B. das Stickstoffatom, dem Typus  $\text{NH}_3$  gemäss, als constant 3werthig betrachtet wurde; das Schwefelatom, entsprechend dem Typus  $\text{SH}_2$ , erschien constant 2werthig u. s. f. Das System Gerhardt's ist indessen trotz seiner nicht genug anzuerkennenden Fortschritte und Vorzüge doch immer nur ein künstliches: denn Gerhardt dachte sich aus seinen Grundtypen in consequenter Weise alle Substanzen ohne Aenderung des Typus (d. h. ohne Aenderung der Valenz) mittelst des Processes der Substitution (des doppelten Austausches etc.) entstanden, weil eben gerade durch diese Reactionsform ein Typus nicht verändert wird. Infolge dessen erblickte er einen doppelten Austausch auch in Fällen wo andere Chemiker nur den Zusammentritt zweier Molecüle zu einem einzigen, oder die Spaltung einer complicirteren Verbindung in einfachere Bestandtheile sehen konnten; er sagte daher selbst: „Meine Typen sind die Typen der doppelten Zersetzung.“

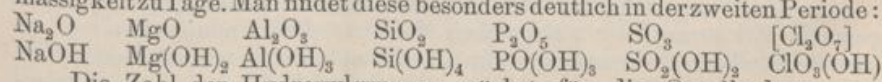
Sobald man nun Reactionen als vorhanden zugibt, bei denen sich der Typus der beteiligten Substanzen ändert — wie das unleugbar bei manchen Anlagerungen und Spaltungen von Verbindungen der Fall ist — gibt man mit dem Wechsel des Typus auch den Wechsel der Valenz für die betreffenden Elementaratome zu und kommt so namentlich für Elemente wie P, N, S, Cl, J etc. zu Frankland's Auffassung zurück.

In hohem Grade geeignet zur Ausgleichung dieser scheinbaren Gegensätze zwischen anorganischer und organischer Chemie und als eine durchaus sachgemässe Verknüpfung wichtiger Gesichtspunkte der beiden fruchtbarsten Theorien des Jahrhunderts, des elektrochemischen Systems und der Valenzlehre — erweist sich das periodische oder natürliche System der chemischen Elemente (Anorganische Chemie, II. Aufl. S. 116 ff.). Man kann sich hiervon schon aus der Zusammenstellung der beiden ersten, siebengliedrigen Perioden überzeugen:

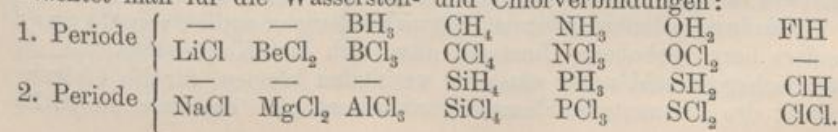
Gruppen:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Höchste salzbildende Oxyde:	$M_2O$	$MO$	$M_2O_3$	$MO_2$	$M_2O_5$	$MO_3$	$M_2O_7$
Wasserstoff- oder Chlorverbindungen:	$MCl$	$MCl_2$	$MCl_3$	$MH_4$	$MH_3$	$MH_2$	$MH$
	Li	Be	B	C	N	O	F
Atomgewicht	7	9.1	11	12	(14)	(16)	(19)
Spec. Gew.	0.59	1.64	2.63	3.6	(3)	(2)	(1.5)
= Atomvolum	11.9	5.6	4.1	3.3	(5)	(8)	(13)
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Atomgewicht	23	24.2	27	28	31	32	35.4
Spec. Gew.	0.97	1.75	2.67	2.49	2.34	2.07	1.38
= Atomvolum	23.7	13.8	10.1	11.2	13.2	15.5	25.6

Bereits aus dieser Tabelle (und noch weit deutlicher durch einen Ueberblick über das vollständige System) sieht man, wie dem Kohlenstoff eine ganz eigenthümlich bevorzugte, centrale Stellung inmitten der übrigen Elemente zukommt. Hieraus erklärt es sich bis zu einem gewissen Grade: 1. dass das Kohlenstoffatom, im Gegensatz zu manchen anderen Elementen, fast ausnahmslos dieselbe Valenz zeigt, d. h. dass sich seine Verbindungen aus der Annahme der constanten Vierwerthigkeit erklären lassen; 2. dass die Kohlenstoffatome zu einander eine stärkere Anziehung besitzen, wie die Atome irgend eines anderen Elements, weshalb sie sich auch, mehr wie alle übrigen Atome, in grosser Anzahl zu einem Molecül verbinden können.

1. Wie die übrigen Eigenschaften der Elementaratome erscheint auch die „Werthigkeit“ oder „Valenz“ derselben ganz deutlich als eine Function (in ganz bestimmter Abhängigkeit) des Atomgewichts, und zwar als eine periodische Function desselben. Die Tabelle zeigt, dass die Fähigkeit der Atome, Sauerstoff zu binden, ganz regelmässig von Gruppe I bis Gruppe VII steigt; wenn man die hiernach entstehenden höchsten salzbildenden Oxyde mit den beständigen Oxydhydraten vergleicht, die sich aus ihnen gewinnen lassen, tritt eine weitere eigenartige Gesetzmässigkeit zu Tage. Man findet diese besonders deutlich in der zweiten Periode:



Die Zahl der Hydroxylgruppen wächst für die Oxydhydrate, von beiden Seiten nach der Mitte zu, von 1 bis 4. Ganz entsprechend beobachtet man für die Wasserstoff- und Chlorverbindungen:



Die Werthigkeit der Elementaratome gegen Wasserstoff und Chlor, in den relativ beständigen Verbindungen, steigt ebenfalls von den Seiten nach der Mitte zu, von 1 bis 4. Mit Hilfe des Begriffs der Werthigkeit allein kann man weder die Existenz, noch die Eigenschaften selbst der einfachsten Verbindungen voraussagen: so sind beispielsweise flüchtige Wasserstoffverbindungen nur für die nichtmetallischen Elemente bekannt. Und während einerseits Verbindungen der Elemente mit Wasserstoff allein den Regeln der constanten Valenzhypothese gehorchen (d. h. sich von den neueren Typen durch Substitution ableiten lassen), ist das für halogenhaltige Substanzen oft nicht mehr der Fall, sodass man z. B. noch Chloride  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_4$ ,  $\text{TeCl}_4$  und Fluoride  $\text{PFl}_5$ ,  $\text{JFl}_5$  kennt. Kurz, es gibt nicht nur atomistische Verbindungen, wie solche der Versuch einer Ausdehnung der constanten Werthigkeit vom Kohlenstoff auf alle übrigen Elemente forderte, sondern man findet für die Verbindungen der Elemente aus Gruppe V, VI und VII mit elektronegativen Elementen dasselbe Bestreben zur Erreichung einer Maximalvalenz, wie das nach der Tabelle namentlich für die Sauerstoffverbindungen der Fall ist. Der Vorwurf der Willkür, den man den Anhängern Frankland's und Couper's früher glaubte machen zu sollen, fällt damit weg, da durch das periodische System auch die „wechselnde Valenz“ der Atome in verhältnissmässig enge Grenzen gewiesen wird. Zu einer definitiven Erklärung aller dieser Regelmässigkeiten fehlt freilich noch die Grundlage, nämlich eine sichere und einwurfsfreie Kenntniss des Wesens der chemischen Affinität.

Für die Entwicklung der organischen Chemie ist es von der erfreulichsten Bedeutung, dass sich hier die letztgenannte Lücke am wenigsten fühlbar machen kann; denn gerade beim Kohlenstoffatom treten die von der Valenz bedingten Erscheinungen in so gleichmässiger Form auf, dass dieses fast ausnahmslos als vierwerthig betrachtet werden darf. Von den beiden verticalen Grenzgruppen des periodischen Systems aus gezählt, steht das Kohlenstoffatom in der vierten Reihe; mag man die Kohlenstoffverbindungen vom Kohlendioxyd  $\text{CO}_2$  oder vom Methan  $\text{CH}_4$  ableiten, stets hat man die Maximalwerthigkeit 4. Für Substanzen mit einem Kohlenstoffatom gibt es hiervon nur die einzige Ausnahme des Kohlenoxyds; sobald es sich um Substanzen mit mehreren Kohlenstoffatomen handelt, kann man ungezwungen in deren Formulierung unter Anwendung der jetzt allgemein angenommenen Hilfshypothese von der doppelten oder dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs zum Ausdruck bringen.

2. Die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms bietet eine sehr weitgehende Erklärung der zahlreichen Kohlenstoffverbindungen, allein sie lässt dieselben keineswegs mit Nothwendigkeit voraussehen. Von mehreren anderen Elementen weiss man gleichfalls längst, dass sie vierwerthig sind, z. B. vom Zinn und Blei, und doch erblickt man nichts befremdendes darin, dass diese Grundstoffe nur eine beschränkte Reihe von Verbindungen liefern können. Somit ist der namentlich von Couper besonders hervorgehobene Umstand, dass sich die Kohlenstoffatome in beträchtlicher Anzahl unter einander verbinden können, für die Charakterisirung des Elements Kohlenstoff ganz wesentlich. Bereits oben (S. 1.)



wurde hervorgehoben, dass die Atome des Kohlenstoffs unter allen Elementen das kleinste Atomvolum haben; in der Modification als Diamant ist dasselbe = 3·3. Da hiernach für keinen chemischen Grundstoff in der Volumeinheit so viele Atome enthalten sind, wie für den Kohlenstoff, kann man annehmen, dass seine Atome zu einander eine stärkere Anziehung besitzen, als die gleichartigen Atome irgend eines anderen Elements. Hieraus erklärt sich die Unschmelzbarkeit und Unlöslichkeit des Kohlenstoffs. Wichtiger aber noch ist dieser Umstand als Ursache für die Existenz einer Anzahl von Kohlenstoffverbindungen, welche zwar meistens nur noch Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, deren Gesamtmenge aber trotzdem diejenigen der anderen Elemente zusammen übertrifft. Das periodische System erkennt dem Kohlenstoff, auf Grund von dessen Mittelstellung in der ersten Periode, diese hervorragende Fähigkeit von vorneherein zu: wie die obige Tabelle zeigt, haben die in der Mitte der einzelnen Perioden befindlichen Atome zu ihresgleichen die grösste Verwandtschaft, während die nach den beiden Enden einer Periode zu eingeordneten Grundstoffe eine verhältnissmässig geringe Verwandtschaft ihrer gleichartigen Atome aufweisen (daher auch leicht schmelzbar oder flüchtig und von energischer Einwirkung auf andersartige Stoffe sind). In der Nähe des Kohlenstoffs stehen Bor, Stickstoff und Silicium mit ebenfalls relativ kleinem Atomvolum: auch diese Atome besitzen, obwohl schon weniger, das Vermögen, sich in ein und demselben Molecül in beträchtlicher Anzahl zu vereinigen.

Die Entdeckungen wichtiger oder interessanter Verbindungen mit 3, 4 und mehr Stickstoffatomen, welche neuerdings gemacht wurden, erscheinen unter diesem Gesichtspunkte sehr wohl erklärlich.

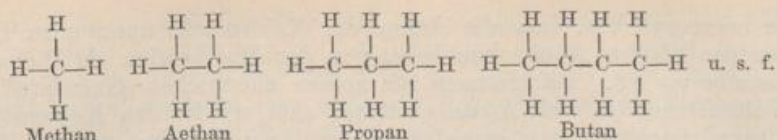
## VII. Neuere Anschauungen über Configuration und Ringschliessung der Kohlenstoffverbindungen.

Die Entwicklungsperiode, in welcher die abgeleiteten fundamentalen Grundsätze über die Natur und das Verhalten der Kohlenstoffatome aufgestellt worden sind, lässt sich schon seit mehreren Jahren als abgeschlossen betrachten. Die für zweckmässig erkannten Anschauungen resumiren sich in folgenden Sätzen:

1. Das Kohlenstoffatom ist, seiner Stellung im periodischen System entsprechend, in allen Verbindungen mit Wasserstoff, den Kohlenwasserstoffen, und deren Substitutionsproducten vierwerthig; dem Sauerstoff gegenüber zeigt es eine ebensolche Maximalvalenz.

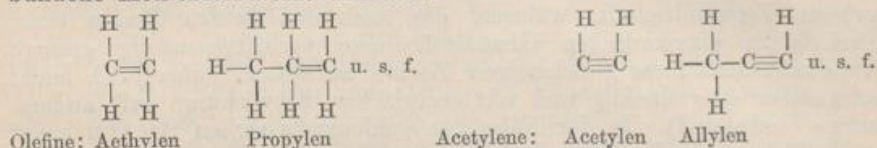
2. Die Kohlenstoffatome besitzen in hervorragender Weise die Fähigkeit sich unter einander zu verketteten, indem hierbei das einzelne Atom sich mit einer oder mehreren Valenzen an die benachbarten Atome bindet. Die frei bleibenden Valenzen werden dann durch Wasserstoff oder andere, einfach oder mehrfach an den Kohlenstoff gebundene Atome gesättigt. Durch eine derartige Verkettung entstehen die homologen Reihen mit ihren Abkömmlingen.

Diejenige homologe Reihe, in welcher das Verkettungsgesetz am einfachsten zu Tage tritt, ist die der Paraffine:



Eintritt einer Hydroxylgruppe (OH) an Stelle von Wasserstoff erzeugt aus diesen Kohlenwasserstoffen Alkohole; durch ähnliche Substitutionsprozesse gelangt man zu den Aldehyden, Ketonen und Säuren.

3. Man bezeichnet die Paraffine auch als „gesättigte“ oder „Grenzkohlenwasserstoffe“, da wasserstoffreichere Substanzen in Folge der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms sich nicht voraussetzen lassen und auch erfahrungsgemäss nicht vorkommen. Dagegen existiren ausser den Paraffinen noch „ungesättigte“ oder „wasserstoffärmere“ Kohlenwasserstoffe, die Olefine und Acetylene, in denen man mehrfach gebundene Kohlenstoffatome annimmt.

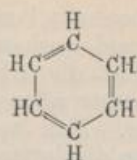


4. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die vier Affinitätseinheiten (Valenzen) des Kohlenstoffatoms unter einander gleichwerthig sind; es sind daher auch sämtliche Wasserstoffatome des Methans  $\text{CH}_4$ , des Aethans  $\text{C}_2\text{H}_6$ , des Aethylens  $\text{C}_2\text{H}_4$ , (ferner der Polymethylene  $(\text{CH}_2)_n$  und des Benzols  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) unter einander gleichwerthig.

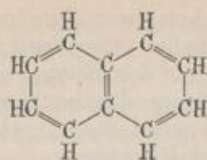
Wichtige Repräsentanten der Verbindungsreihen mit offenen Kohlenstoffketten kommen in den pflanzlichen und thierischen Fetten vor und man hat daher auch diesen Hauptabschnitt der organischen Chemie als die **Fettreihe** bezeichnet; die dahin gehörenden Substanzen nennt man demgemäss ganz allgemein **Fettkörper** oder **aliphatische Verbindungen** (von τὸ ἀλειψαρον das Fett).

5. Eine zweite grosse Gruppe von Kohlenstoffverbindungen leitet sich ab von theilweise noch wesentlich wasserstoffärmeren Hydrocarburen, namentlich vom Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , Anthracen  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  u. s. f. Zwar war es schon längst unzweifelhaft, dass in diesen Kohlenwasserstoffen „Kerne“ vorhanden sind, die sich von den offenen Kohlenstoffketten der Fettreihe auffallend unterscheiden; das Studium dieser Körper, denen übrigens im lebenden Organismus eine weit weniger bedeutungsvolle Stellung zukommt, wie den „Fettkörpern“, erlangte aber erst dann eine grössere Ausdehnung, als 1865 eine Constitutionsformel, zunächst für das Benzol aufgestellt wurde, welche dessen Eigenthümlichkeiten in weitgehender Weise Rechnung trägt und insbesondere die Existenz seiner zahlreichen Substitutionsproducte bis zu einem gewissen Grade deutet oder voraussagt.

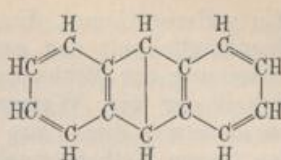
Jene ältere, für die organische Chemie nach dieser Richtung bedeutungsvolle Constitutionsformel des Benzols nimmt in demselben einen aus sechs Kohlenstoffatomen mit abwechselnder einfacher und doppelter Bindung bestehenden Kern, den „Benzolkern“ an. Demgemäss hat man:



Benzol



Naphtalin

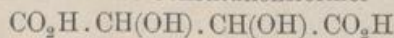


Anthracen

Vom Benzol und den ihm angereihten analog constituirten Kohlenwasserstoffen lassen sich dann durch Substitution der Wasserstoffatome in gleicher Weise wie bei den Fettkörpern theils diesen recht ähnliche, theils aber eigenartige Derivate ableiten. Die Gesamtheit dieser **Benzolderivate** stellte man als **aromatische Verbindungen** den Fettkörpern gegenüber.

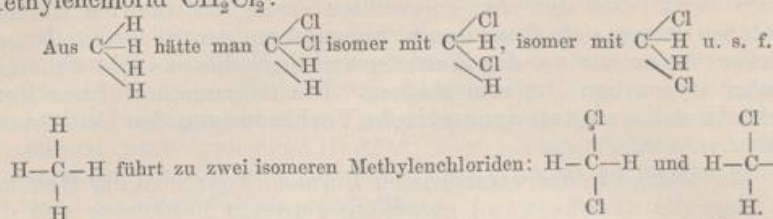
6. Ein Vergleich der vorstehenden Formeln konnte zu der Meinung führen, dass die anscheinend geradlinig gebauten Fettkörper und die ringförmigen aromatischen Verbindungen in ihrer Constitution keine Aehnlichkeit mit einander, und in Folge dessen auch keine oder doch nur entfernte verwandtschaftliche Beziehungen zu einander haben. Diese Ansicht ist thatsächlich volle zwei Jahrzehnte nach Aufstellung der Benzolformel die herrschende gewesen; sie war es übrigens auch, ganz unabhängig von obigen theoretischen Formelbildern, theilweise deshalb, weil experimentelle Uebergänge aus der einen der beiden grossen Körperclassen in die andere nur in geringer Zahl bekannt waren. Das Ausgangsmaterial für Darstellung der Fettkörper bildeten namentlich die Alkohole, Säuren und Basen des Organismus; die fast unerschöpfliche Quelle der aromatischen Verbindungen war der dem lebenden Organismus recht fern stehende Steinkohlentheer. So erschien die Kohlenstoffchemie noch vor nicht langer Frist in zwei heterogene Hälften getheilt. Es bedurfte einer neuen Entwicklungsphase, derjenigen, in welcher sich die chemische Forschung noch in diesem Augenblick befindet, um den Zusammenhang zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen in umfassender Weise darzuthun.

7. Darlegungen, die weiter unten im Abschnitt „Optische Activität und asymmetrisches Kohlenstoffatom“ ausführlicher zu geben sind, werden zeigen, wie die in herkömmlicher Art geschriebene Constitutionsformel sich zur Erklärung zahlreicher und wichtiger Isomerieen, z. B. bei den Weinsäuren, Milchsäuren, Zuckerarten, ungenügend erwies. Der gewöhnlichen rechtsdrehenden Weinsäure und der optisch inactiven Traubensäure, jener ältesten Isomerie (S. 39) waren durch die Untersuchungen Pasteur's noch zwei weitere Isomere, die linksdrehende Weinsäure und die gleichfalls inactive Mesoweinsäure, beigefügt worden; allen diesen Körpern kam ein' und dieselbe Constitutionsformel



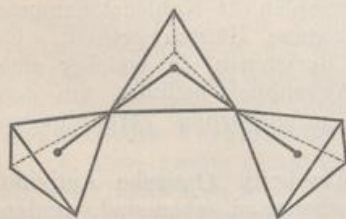
zu. Aehnlich lag die Sache bei den freilich minder genau untersuchten Milchsäuren, der Gährungs- und der Fleischmilchsäure, beides  $\alpha$ -Oxypropionsäuren  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  u. s. f. Man sah sich in Folge dessen genöthigt, die oben angegebenen fundamentalen Grundsätze durch räumliche Vorstellungen zu erweitern.

Ein anderer Grund, dies zu thun, war ohnedem schon seit lange in der Unzulänglichkeit der gewöhnlichen Constitutionsformel vorhanden: bei Schreibung der Methanformel in der Ebene erscheint die Gleichwerthigkeit der vier Wasserstoffatome durchaus nicht unter allen Umständen als etwas direct aus der Formel Hervorgehendes. Man kommt von den älteren Methanformeln beispielsweise zu isomeren disubstituirten Derivaten, die in Wirklichkeit nicht existiren. So gibt es nur ein Methylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :



Alle diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn man sich das vierwerthige Kohlenstoffatom in den Mittelpunkt eines Tetraeders gelegt und seine Valenzen gegen die vier Ecken desselben gerichtet denkt. Man kommt dann in einfacheren Fällen nie zu mehr Isomeren, als bis jetzt thatsächlich vorhanden sind, kann aber auch die complicirten Isomerieen der oben genannten Säuren etc. durch verschiedenartige räumliche Vertheilung der mit dem Kohlenstoff verbundenen vier, unter einander sämmtlich verschiedenen Radicale auf die vier Tetraëderecken vollkommen genügend erklären.

Fig. 18.



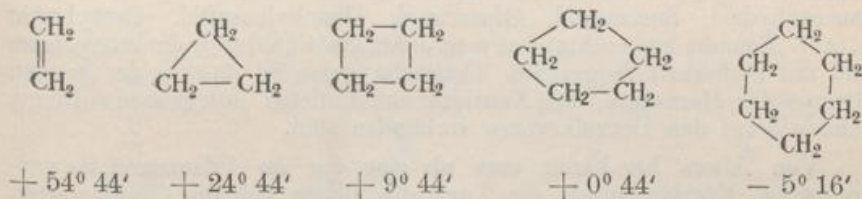
Ecken zu erfolgen, — dann kommt man zu dem Schluss, dass schon bei den Tricarboniden, wie Propan, Propylalkohol und Propionsäure, die drei Kohlenstoffatome nicht in einer geraden Linie liegen. Fig. 18.

Denkt man sich nun fünf Kohlenstoffatome in derselben gesetzmässigen Weise und so, dass die Mittelpunkte der Tetraeder in einer Ebene liegen, mit einander verkettet, dann gelangt man entweder zu einer Zickzacklinie oder zu einem aus fünf Atomen bestehenden Ring, in welchem sich die Endtetraeder nahezu berühren. Man kommt zu diesem letzteren Ergebniss auch ohne die jetzt allgemein gebräuchlichen Atommodelle, wenn man zunächst in Betracht zieht, dass die vier Valenzen des tetraëdrischen Kohlenstoffs in den Richtungen wirken, welche den Mittelpunkt des Tetraeders mit den Tetraëderecken verbinden und mit einander einen Winkel von  $109^\circ 28'$  machen — und sodann be-

8. Aber nicht nur für die Erklärung von Isomerieen, sondern vor Allem auch für die Systematik der Kohlenstoffverbindungen wird das „tetraëdrische Kohlenstoffatom“ von einer stets zunehmenden Bedeutung aus folgenden Gründen. Denkt man sich drei tetraëdrische Kohlenstoffatome einfach mit einander verbunden, sodass die Bindungen in der Richtung der Valenzen — also vom Mittelpunkte der Tetraeder nach den

denkt, dass der Winkel eines regelmässigen Fünfecks  $108^\circ$  beträgt. Auf derartige Erwägungen hat v. Baeyer bereits 1885 eine „Theorie der Ringschliessung und der doppelten Bindung“ begründet (B. 18, 2277.), zunächst in der Absicht, hierdurch die Explosivität der überaus merkwürdigen, damals von ihm untersuchten Acetylenverbindungen zu erklären. Er nimmt an, dass bei den ringförmig und den mehrfach gebundenen Kohlenstoffatomen die Richtung der Anziehung eine Ablenkung erfahren kann, mit deren Zunahme jedoch auch die Unbeständigkeit der betreffenden Bindung immer mehr hervortritt.

Die Betrachtung der aus mehreren Methylengruppen gebildeten Ringe erweist sofort die Uebereinstimmung dieser Anschauung mit den Thatsachen. Als der einfachste Methylenring erscheint nach v. Baeyer das Aethylen, welches man als ein Dimethylen auffassen kann. Zur Herstellung der in demselben vorkommenden doppelten Bindung müssen in jedem der beiden tetraëdrischen Kohlenstoffatome zwei Valenzen soweit aus ihrer Ruhelage abgeleitet werden, bis sie parallel sind, d. h. ihre Ablenkung beträgt  $\frac{1}{2} \cdot 109^\circ 28' = 54^\circ 44'$ . Beim Trimethylen, das man sich als ein gleichseitiges Dreieck denken kann, beträgt die Ablenkung  $24^\circ 44'$ ; beim Tetramethylen  $9^\circ 44'$ ; beim Pentamethylen nur  $0^\circ 44'$ ; beim Hexamethylen erfolgt die gleichfalls nur geringe Ablenkung von  $5^\circ 16'$  im anderen Sinne, da die fünf Kohlenstoffatome des Pentamethylenringes ein wenig auseinander gezogen werden müssen, damit noch das sechste Platz zwischen ihnen finde. Je grösser der Ablenkungswinkel, um so unbeständiger die Substanz.



Die Doppelbindung des Aethylens oder „Dimethylenrings“ wird in der That schon von Bromwasserstoff, Brom und sogar von Jod gesprengt, während der Ring des Trimethylens noch durch Bromwasserstoff aber nicht mehr durch Brom aufgelöst wird, und das Tetra-, Penta- und Hexamethylen nur noch sehr schwer oder kaum mehr zu sprengen sind.

Für die Deutung von Metamerieen ist die v. Baeyer'sche Theorie deshalb von der grössten Bedeutung, weil der von vielen Chemikern bearbeitete Isomeriefall der zur Aethylenreihe gehörenden Fumar- und Maleinsäure (näheres über die Constitutionsfrage dieser Säuren s. bei denselben weiter unten), der noch von van't Hoff vom Standpunkt des tetraëdrischen Kohlenstoffatoms als ein isolirter behandelt wurde, nur als Specialfall einer langen Reihe interessanter Isomerieen bei ringförmigen Atomgebilden dasteht. Durch seine Untersuchung der isomeren Thioaldehyde (s. d.) zeigte Baumann die grosse Bedeutung solcher räumlichen Isomerieen für heterocyclische Ringgebilde.

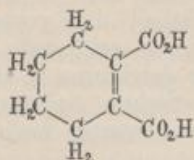
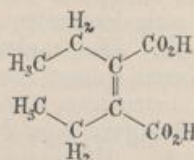
Es ist ferner ohne Weiteres ersichtlich, dass bei Annahme der v. Baeyer'schen Ringschliessungstheorie ein trennender Unterschied

zwischen Fettkörpern und Benzolderivaten, der wie man irrthümlich geglaubt hat in einer wesentlich verschiedenen Constitution der beiden grossen Körperclassen begründet wäre, nicht mehr vorhanden ist. Die Fettkörper bilden eben offene ringförmige (theilweise auch spiralförmige etc.) Gebilde, und gehen in Benzolderivate über, indem sich die endständigen Kohlenstoffatome — unter Ringschliessung — verbinden. So gelangt man zu einem einheitlichen System der Kohlenstoffverbindungen, mit dem Methan  $\text{CH}_4$  beginnend, und durch die lange Reihe der sog. pyrogenetischen Kohlenwasserstoffe (Aethylen  $\text{C}_2\text{H}_4$ , Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$ , Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , Anthracen  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  u. s. w.) sich schliesslich bis zum höchstcondensirten Product, dem elementaren Kohlenstoff selbst, fortsetzend.

Die Bildung des Benzols und ihm nahestehender Abkömmlinge aus Fettkörpern gelingt unschwer unter geeigneten Bedingungen: so lagern sich drei Acetylenmoleküle zu Benzol aneinander, und das Hexan  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  geht bei Einwirkung von Chlor oder Brom in Perchlorbenzol  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  oder Perbrombenzol  $\text{C}_6\text{Br}_6$  über. Derartige Uebergänge von den aliphatischen zu den aromatischen Verbindungen werden neuerdings in immer grösserer Zahl aufgefunden. Zu dieser Vereinfachung des Systems hat nun die Erkenntniss wesentlich beigetragen, dass nicht nur in den Benzolderivaten Atomcomplexe, bestehend aus geschlossenen ringförmigen Systemen vorhanden sind, sondern dass sich solche geschlossene Systeme auch in zahlreichen anderen Körpergruppen vorfinden. Als ringförmig geschlossene Systeme hat man z. B. Bernsteinsäureanhydrid, Brenzweinsäureanhydrid, Succinimid, Glutarimid, Diaethylensulfid, Carbylsulfat u. s. f. Beinahe unbeachtet hat man Jahrzehnte hindurch die interessante und mit Sicherheit festgestellte Thatsache gelassen, dass in der grossen Gruppe der Harnsäure, des Xanthins und Cafféins geschlossene Ringe, ganz wie bei den Benzolkörpern vorhanden sind.

Von Alters her kennt man als eine der im Pflanzenreiche verbreitetsten Körpergruppen die Terpene, denen sich die Campherarten eng anschliessen; durch Wallach's umfassende Arbeiten wurde auf diesem grossen Felde Klarheit geschaffen. Den aromatischen Substanzen als Abkömmlinge des Cymols nahe verwandt, konnten die Terpene und Campher doch nicht in dieselben eingereiht werden und wurden daher noch unlängst von den Lehrbüchern zu den nicht mit Sicherheit classificirbaren Substanzen verwiesen. Die Bildung einer neuen grossen Körperclassen, zu der auch die Terpene gehören, und die in ungezwungenster Weise eine Zwischenstellung inmitten der Fettkörper und Benzolderivate einnimmt, die alte Kluft zwischen diesen Gebieten überbrückend, ist das Werk der neueren Forschung und wesentlich den bahnbrechenden Untersuchungen A. v. Baeyer's zu verdanken. Es gehören ausser den Terpenen namentlich noch hierher die bald als „alicyklisch“ bald als „hydroaromatisch“ bezeichneten Substanzen, die nichts anderes sind, als Additionsproducte des Benzols und seiner Derivate, und die man, unter Verbindung der beiden vorgeschlagenen Bezeichnungen und im Hinblick auf den Bau ihres Moleküls vielleicht am einfachsten **hydrocyklische Verbindungen** nennt.

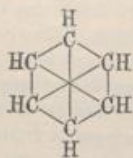
Wie im Abschnitt über diese Verbindungen gezeigt werden wird, haben die Wasserstoffadditionsproducte der aromatischen Säuren vollständig den Charakter gesättigter oder ungesättigter Säuren der Fettreihe: so zeigt beispielsweise der Vergleich der  $\Delta^1$  Tetrahydrophthalsäure mit der Pyrocinchonsäure,

 $\Delta^1$  Tetrahydrophthalsäure

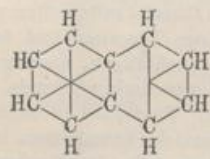
Pyrocinchonsäure

dass die vollendete Ringschliessung von nur geringem Einfluss auf das gesammte Verhalten dieser Säuren ist. (v. Baeyer). Man ist in Folge dessen genöthigt, für viele aliphatischen Verbindungen mit offener Kette dieselbe ringförmige Structur anzunehmen, wie für die aromatischen.

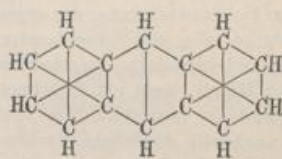
Die letztgenannten Untersuchungen modificiren auch die älteren Anschauungen über das Benzol in ganz wesentlicher Weise. Dass dem Benzol, zur correcten Erklärung der vorhandenen Isomerieen, besser eine Formel mit Diagonallbindungen (statt der älteren mit „Aethylenbindungen“) gegeben würde, hatte schon Claus in scharfsinniger Weise dargethan.



Benzol



Naphthalin



Anthracen

Um nun zu einer möglichst zufriedenstellenden Uebersicht über die Thatsachen, namentlich über die (sog. cis- und trans-) Isomerieen obiger Additionsproducte, zu gelangen, hat man auch diesen Formeln räumliche Bedeutung zuzuschreiben und sie als ringförmige Zusammenlagerung von 6 tetraëdrischen Kohlenstoffatomen zu betrachten — wie das oben (S. 61) schon besprochen wurde.

Ein neues fruchtbares Gebiet öffnete sich der Forschung, als man in den Stammsubstanzen vieler Alkaloïde, dem Pyridin  $C_5H_5N$  und Chinolin  $C_9H_7N$ , sowie im Acridin  $C_{13}H_9N$ , Körper erkannte, in denen an der Ringschliessung nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch der Stickstoff theilhaftig ist. Der erste grosse synthetische Erfolg auf diesem Gebiete war die Synthese des rechtsdrehenden Coniins durch Ladenburg 1886. Nach anderen Seiten wurde eine kurz zuvor gemachte Entdeckung von Einfluss auf die chemische Forschung: nämlich die Aufdeckung des Thiophens  $C_4H_4S$  im Benzol des Steinkohlentheers durch V. Meyer 1883. Thiophen ist eine trotz abweichender Zusammensetzung

dem Benzol in jeder Beziehung überaus ähnliche Substanz, die sich mit dem Furfuran  $C_4H_4O$  und Pyrrol  $C_4H_4(NH)$  zu einer theoretisch höchst interessanten Gruppe zusammenstellen liess. Die richtige Deutung bereits vorhandener, wie auch die synthetische Auffindung weiterer ringförmiger Gebilde, an deren Ringschliessung neben dem Kohlenstoff auch der Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel Antheil haben, nimmt seitdem einen nicht unbedeutenden Bruchtheil der vorhandenen Arbeitskräfte in Anspruch. Die meisten dieser stickstoff-, sauerstoff- und schwefelhaltigen Kerne pflegt man zur leichteren Uebersicht vorläufig noch gesondert zu betrachten und aromatischen Substanzen als **heterocyklische Verbindungen** (von ἕτερος andersartig und κύκλος Ring) anzureihen. —

Im Zeitalter der Synthese befindet sich die organische Chemie augenscheinlich noch für absehbare Zeit; aber sicherlich wird es der so fruchtbaren Vereinigung der analytischen mit den synthetischen Methoden gelingen, auch die jetzt noch widerstrebenden Gruppen der höheren Kohlenhydrate, Eiweisskörper und andere hochmoleculare Körperclassen zu erobern, sowie das System der Kohlenstoffverbindungen durch Ausfüllung der Lücken und Auffindung genetischer Beziehungen zwischen allen verschiedenen Substanzen zu einem einheitlichen und übersichtlichen zu gestalten. Dann wird die Forschung, deren naturgemässe Hauptaufgabe es heutzutage noch ist, zu untersuchen wie die Körper werden und vergehen, dieselben vor Allem auf's genaueste daraufhin zu untersuchen haben, was sie sind: die von Hermann Kopp angeregte physikalische Forschung wird ihre Methoden vervollkommen und in den Vordergrund des Interesses treten. Welche Erfolge hier noch zu erwarten sind, kann man an dem sehen, was schon durch die Ausnutzung beispielsweise des Verhaltens mancher Körper gegen das polarisirte Licht, den Ausgangspunkt der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, erreicht wurde. Demjenigen, welcher an der Fortentwicklung der organischen Chemie mitarbeiten will, sei daher das Studium der Werke, die sich eingehender mit den Theorien und technischen Hilfsmitteln der physikalisch-chemischen Specialforschung beschäftigen, angelegentlich empfohlen. Es liegt auf der Hand, dass ein Lehrbuch der organischen Chemie, dessen Hauptaufgabe ist, den Stand des augenblicklich thatsächlich Erreichten in begrenztem Raume darzulegen, nicht auch alle diejenigen Probleme behandeln kann, deren fruchtbringende Lösung erst Sache der Zukunft ist; es genügt, wenn dasselbe den Denkenden in Stand setzt, selbstständig an neue Fragen heranzutreten, um sich über deren reelle Bedeutung ein Urtheil zu bilden.

Ein Beispiel möge genügen, um darzuthun, wie schwer mitunter die fundamentalsten Fragen in klarer Form gestellt werden können. „Die organischen Verbindungen,“ so sagt man, „sind von den unorganischen durch ihr geringeres Krystallisationsvermögen unterschieden.“ Bei näherem Zusehen bemerkt man zwar für Substanzen mit geringer Kohlenstoff- und Wasserstoffatomzahl noch die leichte Entstehung schöner Krystallindividuen; an deren Stelle treten aber bei wachsender Zahl der genannten und anderer Atome concentrische oder kugelförmige Gebilde, „Sphärokrystalle“; geht man noch weiter, so kommt man zu Substanzen, denen selbst die Bildung von Sphärokrystallen schwer fällt, die sich aus verflüssigtem Zustande amorph oder gelatinös abscheiden. Aber gerade dieses scheinbar unerquickliche Verhalten ist eine der Ursachen der Entstehung organisirter Körper, und so wird die scheinbar mangelnde physikalische Eigenschaft, das Fehlen der Krystallflächen, für die Frage nach dem Leben von grösster Bedeutung.