

Einleitung.

Die *organische Chemie* ist die Chemie der *Kohlenstoffverbindungen*. Die organischen Stoffe gehorchen bei ihren Reaktionen denselben Gesetzen, wie die anorganischen, so dass ein prinzipieller Unterschied zwischen organischer und anorganischer Chemie nicht besteht. Die anorganische Chemie entwickelte sich vornehmlich an dem Studium der Mineralien, man unterschied sie daher zu Beginn des vorigen Jahrhunderts als *Mineralchemie* von der *Tier- und Pflanzenchemie*, welche sich mit den in den Lebewesen vorkommenden *organischen* Stoffen beschäftigte.

Obwohl man bei dem Studium dieser Tier- und Pflanzenstoffe auf synthetischem Wege bald zu Abkömmlingen derselben gelangte, welche in der Natur nicht vorkommen, schlugen doch zunächst alle Versuche fehl, die bekannteren Tier- und Pflanzenstoffe selbst synthetisch darzustellen. So kam man zu der Annahme einer besonderen *Lebenskraft*, unter deren Einfluss, ausschliesslich im lebenden Organismus, diese Stoffe entstehen sollten. Diese Annahme hatte sich so fest eingewurzelt, dass man sie keineswegs ohne weiteres aufgab, als 1828 *Wöhler* die künstliche Herstellung des Harnstoffs aus cyansaurem Ammon, das aus anorganischem Material herstellbar war, lehrte. Erst als um die Mitte des 19. Jahrhunderts sich derartige Synthesen mehrten, als *Kolbe* die Essigsäure, *Berthelot* die Fette künstlich dargestellt hatten, liess man die Annahme der *Lebenskraft* fallen. *Kekulé* zeigte, dass die besonderen Eigenschaften der organischen Stoffe begründet sind in der eigentümlichen Natur des Kohlenstoffatoms und definierte deshalb die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Wenn wir trotzdem jetzt die Einteilung in anorganische und organische Chemie noch aufrecht erhalten und die organischen Stoffe nicht bei der Besprechung des Kohlenstoffs und seiner Sauerstoff- und

Schwefelverbindungen betrachten, so sind dafür wesentlich didaktische Gründe massgebend. Erstens ist die Zahl der organischen Stoffe eine vielmals grössere, als die der Verbindungen sämtlicher übrigen Elemente zusammen. Die Einschlebung der organischen Stoffe bei dem Kohlenstoff würde die Uebersicht erschweren und die Betrachtung der übrigen Elemente unliebsam unterbrechen. Zweitens sind die organischen Stoffe erheblich weniger widerstandsfähig gegen die Einwirkung von Agentien, als die meisten anderen Verbindungen. Insbesondere zeigt sich dies in dem Verhalten gegen hohe Temperaturen. Drittens endlich zwingt dazu das Auftreten von Isomerieerscheinungen, welche bei den übrigen Elementen nicht oder wenigstens nicht annähernd in dem Masse beobachtet werden wie bei dem Kohlenstoff. Welche erhebliche Rolle die Isomerie bei den Kohlenstoffverbindungen spielt, möge die Tatsache illustrieren, dass das Lexikon der Kohlenstoffverbindungen von *Richter* 87 Stoffe von der Formel $C_9H_{10}O_3$ auführt, die zu Anfang des Jahres 1901 bekannt waren.

Elementarzusammensetzung organischer Stoffe.

Qualitative Zusammensetzung. Die organischen Stoffe, welche in der Natur vorkommen, sind Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff oder einzelnen dieser Elemente; in manchen ist auch Schwefel oder Phosphor enthalten. Lediglich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen die Kohlenwasserstoffe, die z. B. im Erdöl naturell vorkommen. Aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind beispielsweise die Pflanzensäuren zusammengesetzt; Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bilden die Blausäure, das Pyridin, das Anilin, während die Mehrzahl der naturell vorkommenden Pflanzenbasen ausserdem noch Sauerstoff enthalten. Schwefel kommt als Bestandteil der Eiweisskörper, des Senföls, Phosphor in den Nukleinen vor. In künstlich hergestellte organische Verbindungen lassen sich die Halogene und fast alle übrigen Elemente einfügen, nur von wenigen Elementen sind Kohlenstoffverbindungen nicht bekannt.

Qualitative Analyse. Einen analytischen Gang, wie für die Analyse anorganischer Stoffe, besitzen wir für die organischen Verbindungen nicht. Meist stellt man vielmehr die An- oder Abwesenheit jedes einzelnen Elementes in besonderen Substanzproben fest. Der Gehalt eines Stoffes an *Kohlenstoff* zeigt sich vielfach schon beim trocknen Erhitzen desselben. Die Substanz verkohlt, oder sie entwickelt Dämpfe, welche man durch ihren

Geruch oder die Eigenschaft, angezündet mit russender Flamme zu verbrennen, als kohlenstoffhaltig kennzeichnen kann. In allen Fällen gelingt der Nachweis des Kohlenstoffs, indem man denselben zu Kohlendioxyd oxydiert, welches dann z. B. mit Kalkwasser nachgewiesen werden kann. Zu diesem Zwecke wird die Substanz mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt und dann erhitzt. Dabei wird gleichzeitig der *Wasserstoff* zu Wasser oxydiert, welches sich an den kälteren Teilen des Reagensrohres tröpfchenförmig ansetzt.

Der *Stickstoff* organischer Stoffe wird bei der Oxydation als solcher abgeschieden. Bei vielen Verbindungen kann man ihn durch Erhitzen mit Natronkalk oder mit konzentrierter Schwefelsäure in Ammoniak überführen. Am sichersten gelingt der Nachweis des Stickstoffs durch die Reaktion von *Lassaigne*. Der Stoff wird mit einem Stückchen Kalium in einem engen Reagensrohr erhitzt, das Röhrchen noch heiss in Wasser getaucht, so dass es zerspringt und das bei Anwesenheit von Stickstoff entstandene Cyankalium sich in dem Wasser löst. Es kann dann als Berlinerblau leicht nachgewiesen werden. Man versetzt die alkalische Lösung mit einem Tropfen Ferro- und Ferrisalzlösung, erwärmt kurze Zeit und übersättigt dann mit Salzsäure.

Bei dem Erhitzen mit Alkalimetall wird der *Schwefel* organischer Stoffe meist in Alkalisulfid verwandelt und kann durch die Bildung von schwarzem Schwefelsilber erkannt werden, wenn man die mit Wasser befeuchtete Schmelze auf eine Silbermünze bringt, oder man benutzt die Nitroprussidreaktion. Am sichersten findet man den Schwefel, indem man den zu prüfenden Stoff mit konzentrierter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Der Schwefel wird dadurch in Schwefelsäure übergeführt, welche dann als Baryumsulfat nachgewiesen wird. Bei der gleichen Behandlung wird vorhandener *Phosphor* zu Phosphorsäure oxydiert.

Die Gegenwart von *Halogen* lässt die *Beilsteinsche* Reaktion erkennen. Man erhitzt eine Kupferoxydperle am Platindraht, bis die Bunsenflamme keine Kupferfärbung mehr zeigt. Bringt man nun etwas des chlor- oder bromhaltigen Stoffes in die Perle, so entsteht Halogenkupfer, welches sich unter prächtiger Grünfärbung der Flamme verflüchtigt. Beim Erhitzen halogenhaltiger organischer Stoffe mit gebranntem Marmor entsteht Halogencalcium. Erhitzt man den halogenhaltigen Stoff mit konzentrierter Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohr, so wird Halogensilber gebildet.

Ein einfacher Nachweis des *Sauerstoffs* in organischen Verbindungen ist nicht bekannt. Seine Anwesenheit ergibt sich, wenn

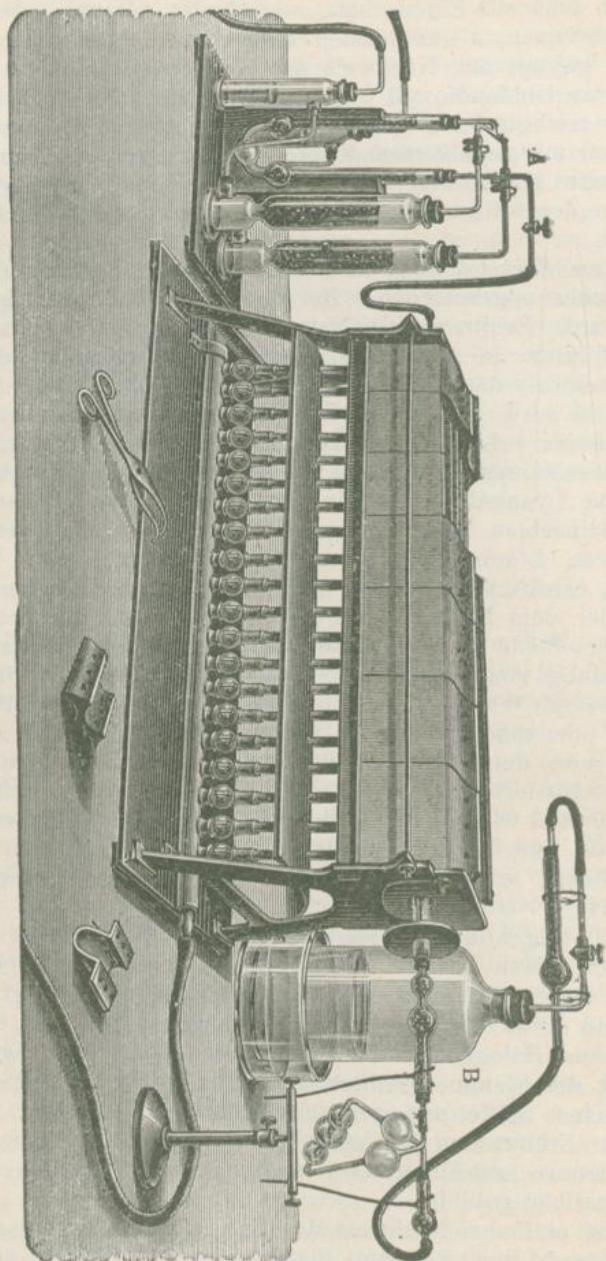


Fig. 1.

bei der quantitativen Bestimmung sämtlicher übrigen Bestandteile eines Stoffes erheblich weniger als 100% erhalten werden.

Die übrigen Elemente, welche etwa in einer organischen Verbindung vorkommen, findet man, wenn nötig nach vorausgegangener Oxydation des Stoffes, mittels der in der qualitativen Mineralanalyse gebräuchlichen Methoden.

Quantitative Analyse. Bei der quantitativen Analyse organischer Stoffe, um deren Ausbildung sich besonders *Liebig* verdient gemacht hat, werden *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* meist in einer Operation mit Hilfe der sogenannten *Elementaranalyse* bestimmt. Den dazu gebräuchlichen Apparat zeigt Fig. 1.

Besteht der zu untersuchende Stoff nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so verfährt man folgendermassen. Das beiderseits offene Verbrennungsrohr *a b* (Fig. 2) aus schwer schmelzbarem Glase wird von *f* bis *f* mit gekörntem Kupferoxyd beschickt, oder man füllt diese Strecke des Rohres mit Rollen aus Kupferdrahtnetz an, die man durch Erhitzen im Luft- oder Sauerstoffstrom oxydiert. Das Kupferoxyd wird durch die Asbestpfropfen *e* festgehalten; *d* ist ein Schiffchen von Platin oder Porzellan, welches die abgewogene Substanz enthält, *c* eine kleine oxydierte Kupferdrahtnetzrolle. Das Rohr wird in dem Verbrennungssofen (Fig. 1) erhitzt, während gleichzeitig ein in



Fig. 2.

den vorgelegten Trockenapparaten von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreiter Luft- oder Sauerstoffstrom das Rohr durchstreicht. Durch diesen Gasstrom werden die bei der Verbrennung der Substanz entstehenden Mengen Wasser und Kohlendioxyd in die vorgelegten gewogenen Absorptionsapparate geführt, von denen der erste mit Chlorcalcium oder mit konzentrierter Schwefelsäure zur Aufnahme des Wassers, die beiden folgenden mit Kalilauge oder Natronkalk zur Absorption der Kohlensäure beschickt sind. Den Schluss bildet ein nicht gewogenes, mit Chlorcalcium und Natronkalk beschicktes Sicherheitsrohr, welches den Zutritt von Feuchtigkeit oder Kohlensäure aus der Luft zu den gewogenen Absorptionsapparaten verhindern soll. Hat man im Sauerstoffstrom verbrannt, so muss zuletzt der Sauerstoff aus den Absorptionsapparaten durch trockene kohlensäurefreie Luft verdrängt werden. Die Gewichtszunahme der Apparate gibt das bei der Verbrennung entstandene Wasser bez. Kohlendioxyd an.

Enthält die Substanz Stickstoff, so legt man zwischen f und b (Fig. 2) eine reduzierte Kupferspirale ein. Das erhitzte metallische Kupfer reduziert etwa entstandene Oxyde des Stickstoffs, welche sonst von dem Kaliapparat aufgenommen werden könnten und dann das Gewicht des Kohlendioxyds vermehren würden, zu Stickstoff. Bei halogenhaltigen Substanzen wendet man zweckmässig noch eine Silberspirale an, oder man verbrennt statt mit Kupferoxyd mit Bleichromat. Dies ist auch bei Schwefel enthaltenden Stoffen geboten.

Beispiel: 0,2463 gr *Pyridin* lieferten bei der Verbrennung 0,6855 gr Kohlendioxyd und 0,1400 gr Wasser.

0,6855 gr CO_2 enthalten nach dem Ansatz:

$$\text{CO}_2 : \text{C} = 0,6855 : x$$

0,1869 gr Kohlenstoff und der Prozentgehalt des Pyridins an Kohlenstoff ist mithin:

$$0,2463 : 0,1869 = 100 : x$$

$$x = 75,9\% \text{ C.}$$

0,1400 gr H_2O enthalten nach dem Ansatz:

$$\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 = 0,1400 : x$$

0,0155 gr Wasserstoff und der Prozentgehalt des Pyridins an Wasserstoff ist folglich:

$$0,2463 : 0,0155 = 100 : x$$

$$x = 6,3\% \text{ H.}$$

Das Ergebnis der Elementaranalyse des Pyridins ist also, dass in demselben

$$75,9\% \text{ C und}$$

$$6,3\% \text{ H enthalten sind.}$$

Zur quantitativen Bestimmung des *Stickstoffs* diente früher besonders die Methode von *Will* und *Varrentrapp*, bei welcher der Stickstoff der Substanz durch Erhitzen mit Natronkalk in Ammoniak übergeführt und in vorgelegter Salzsäure aufgefangen wird. Das entstandene Ammoniak wird dann als Platinsalmiak oder durch Titration bestimmt. Das Verfahren ist jetzt durch die Stickstoffbestimmungsmethode von *Kjeldahl* vollständig verdrängt, welche die gleichzeitige Ausführung einer grossen Anzahl von Stickstoffbestimmungen gestattet. Die Substanz wird dabei mit konzentrierter Schwefelsäure, der man auch Zusätze von Phosphorpentoxyd, Kupfersulfat, metallischem Quecksilber u. a. Stoffen macht, erhitzt und dadurch ebenfalls der organisch gebundene Stickstoff in Ammoniak übergeführt. Dieses wird nach dem Verdünnen und Uebersättigen mit Alkali in vorgelegte Salzsäure abdestilliert und meist titrimetrisch bestimmt. Die Methode liefert bei solchen Verbindungen, in denen Sauerstoff an Stickstoff gebunden ist, nicht gute Resultate, weil dann nicht aller Stickstoff in Ammoniak übergeht. In allen Fällen anwendbar ist die Methode von *Dumas*, bei welcher die Substanz, ähnlich wie bei der Elementaranalyse, mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt und der gebildete Stickstoff als solcher gemessen wird. Aus dem dazu verwendeten Apparat muss vor der Verbrennung durch einen Kohlendioxydstrom die

Luft verdrängt werden; der bei der Verbrennung entstehende Stickstoff wird in einem *Schiff'schen* Apparat über Kalilauge aufgefangen, das Verbrennungsrohr mit Kohlensäure ausgespült und so aller Stickstoff in das Messrohr übergeführt. Nach dem Verdrängen der Kalilauge durch Wasser wird schliesslich Volumen und Temperatur des feuchten Stickstoffs, sowie der herrschende Atmosphärendruck bestimmt. Aus diesen Daten kann dann das

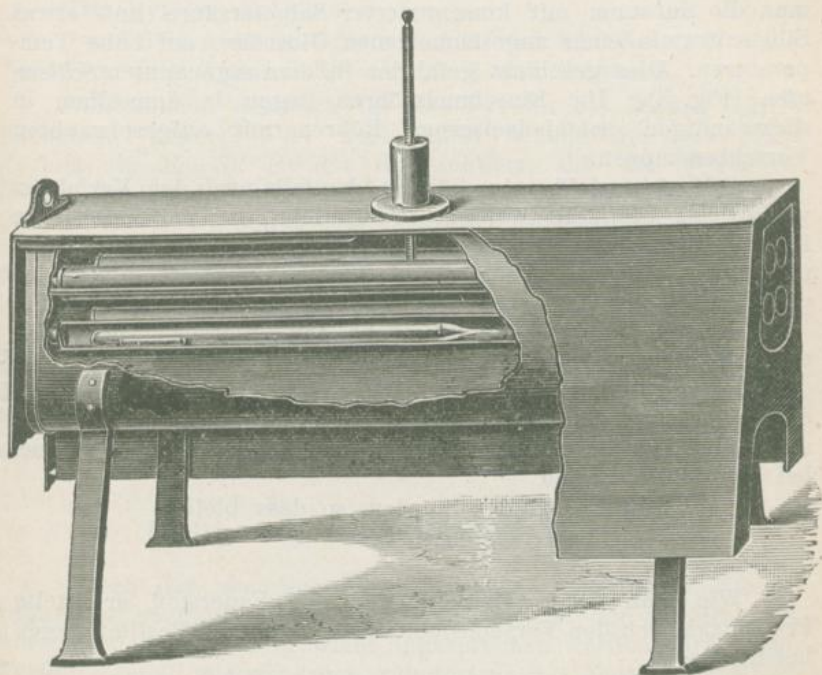


Fig. 3.

Gewicht des erhaltenen Stickstoffs und weiter der Prozentgehalt der analysierten Verbindung an Stickstoff berechnet werden.

Beispiel. 0,1882 gr Pyridin lieferten 29,6 cc Stickstoff bei 20° und 750 mm Barometerstand.

Das auf den Normalzustand reduzierte Volumen des Stickstoffs liefert, mit 0,0012562 gr dem Gewicht eines cc Stickstoff von 0° und 760 mm Druck multipliziert, das Gewicht des gefundenen Stickstoffs. Nach der Formel*)

$$V_0^{760} = \frac{V(B-t)}{760(1+0,003665 T)}$$

sind 29,6 cc Stickstoff von 20° und 750 mm Druck = 26,5 cc N im Normalzustand. Das Gewicht desselben ist demnach 26,5 · 0,0012562 = 0,0333 gr.

*) Vgl. I. Anorg. Teil, S. 19 ff.

XVIII, S. 129(19) - 132.

Der Prozentgehalt des Pyridins an Stickstoff ist demnach

$$0,1882 : 0,0333 = 100 : x$$

$$x = 17,6\% \text{ N.}$$

Die Bestimmung der *Halogene* kann mit denselben Methoden ausgeführt werden, wie ihr qualitativer Nachweis. *Liebig* empfahl, die Substanz mit gebranntem Marmor zu erhitzen. Dabei entsteht Halogencalcium, das in der salpetersauren Lösung des Glührückstandes wie üblich bestimmt wird. Nach *Carius* erhitzt man die Substanz mit konzentrierter Salpetersäure und etwas Silbernitrat in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf hohe Temperaturen. Dies geschieht gefahrlos in dem sogenannten *Schiessofen* (Fig. 3). Die Einschmelzröhren liegen in demselben in dickwandigen, schmiedeeisernen Röhren mit aufgeschraubten Verschlusskappen.

Schwefel und *Phosphor* können ebenfalls nach dem Verfahren von *Carius* bestimmt werden, indem man die Verbindung im Einschmelzrohr mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt. In nicht flüchtigen Stoffen kann die Oxydation von Schwefel und Phosphor auch durch Schmelzen mit Salpeter bewerkstelligt werden.

Den *Sauerstoff* findet man aus der Differenz. Die qualitative Untersuchung der Benzoësäure beispielsweise ergibt, dass dieselbe ausser Kohlenstoff und Wasserstoff nur noch Sauerstoff enthalten kann, da alle andern Elemente abwesend sind. Dass sie in der Tat sauerstoffhaltig ist, lehrt die quantitative Analyse, bei der 68,8% C und

4,9% H gefunden werden, so dass bleiben

26,3% für den Sauerstoff.

100,0%.

Wie man sieht, wird die für den Sauerstoff ermittelte Prozentzahl von den Versuchsfehlern aller anderen Bestimmungen beeinflusst.

Berechnung der atomistischen Verhältnisformel. Aus den bei der quantitativen Analyse einer Verbindung gefundenen Prozentzahlen kann man eine Formel, die *atomistische Verhältnisformel*, ableiten, welche angibt, in welchem Verhältnis die Zahl der verschiedenen Elementatome zu einander steht, die den Stoff zusammensetzen. Dividiert man nämlich die Prozentzahlen durch die Atomgewichte der zugehörigen Elemente, so geben die erhaltenen Quotienten das atomistische Verhältnis an.

Für das *Pyridin* z. B. haben wir folgende Zusammensetzung ermittelt:

75,9% C,

6,3% H,

17,6% N.

99,8%,

was hinreichend mit 100%₀ zusammenfällt, um einen Gehalt an Sauerstoff ausgeschlossen erscheinen zu lassen. Dividieren wir diese Prozentzahlen durch die Atomgewichte, so erhalten wir folgende Verhältniszahlen:

$$\begin{array}{rcl} 75,9 : 12 & = & 6,31 \text{ für C} \\ 6,3 : 1,0076 & = & 6,25 \text{ „ H} \\ 17,6 : 14,04 & = & 1,25 \text{ „ N.} \end{array}$$

Das Pyridin enthält also

auf 6,31 Atome C 6,25 Atome H und 1,25 Atome N
oder auf 5,04 Atome C 5,0 Atome H und 1 Atom N.

Wir können demnach für das Pyridin die Formel C_5H_5N aufstellen, können aber noch nicht behaupten, dass diese Formel ein *Molekül Pyridin* repräsentiert, also die *Molekularformel* des Pyridins ist. Verbindungen der Formel $C_{10}H_{10}N_2$ oder $(C_5H_5N)_n$ würden genau dieselben Prozentzahlen ergeben, wie wir sie vom Pyridin bei der Analyse erhielten. Kurz, zur Feststellung der Molekularformel braucht man noch die Kenntnis einer anderen Grösse ausser der prozentischen Zusammensetzung, nämlich die des *Molekulargewichts*. Können wir ermitteln, dass das Molekulargewicht des Pyridins etwa 79, nicht aber 2·79 oder n·79 beträgt, wie es die Formeln $C_{10}H_{10}N_2$ bezüglich $(C_5H_5N)_n$ verlangen würden, so sind wir berechtigt, die Formel C_5H_5N als die Molekularformel dieses Stoffes anzusprechen.

Bestimmung des Molekulargewichtes.

Durch das chemische Studium eines organischen Stoffes gelingt es vielfach, einen Wert zu ermitteln, der als Minimalwert für das Molekulargewicht angesprochen werden darf. Dem Pyridin kommt, wie wir sahen, mindestens das Molekulargewicht 79 zu, weil das Molekül desselben nicht weniger als *ein* Atom Stickstoff enthalten kann.

1 gr *Camphersäure* soll nach dem D. A. B. 10 cc N. KOH zur Sättigung erfordern. Daraus ergibt sich das Molekulargewicht der Säure mindestens gleich 100, dann nämlich, wenn dieselbe einbasisch wäre. Nun kennen wir aber zwei Reihen von Salzen der Camphersäure, normale und saure, so dass diese mindestens zweibasisch ist. Unter dieser Voraussetzung würde oben erwähnte Titration das Molekulargewicht 200 ergeben. Die Camphersäure könnte aber auch vierbasisch sein und das Molekulargewicht 400 besitzen, was sich auch noch mit der titrimetrischen Bestimmung und dem Verhalten bei der Salzbildung vereinbaren liesse. Nun entsteht die Camphersäure aber

glatt aus dem Campher und dieser lässt sich sehr einfach in Cymol überführen; das Cymol aber enthält 10 Kohlenstoffatome. Die Formel $C_{10}H_{16}O_4$ der Camphersäure fordert aber das Molekulargewicht 200.

In ähnlicher Weise lassen sich bei organischen Basen Anhaltspunkte für die Grösse des Moleküls derselben aus dem Studium ihrer Salze, besonders ihrer Gold- und Platindoppelverbindungen ableiten.

Auch bei indifferenten Stoffen ist bis zu einem gewissen Grade die Festlegung der Molekulargrösse möglich. Für das Benzol liefert die Analyse die atomistische Verhältnisformel CH. Nun lässt sich das Benzol leicht in Brombenzol, C_6H_5Br , überführen, welches wieder zu Benzol reduziert werden kann. Daraus erhält die Formel C_6H_6 für das Benzol grosse Wahrscheinlichkeit. Wäre sie doppelt so gross, so sollte man die Existenz einer Verbindung $C_{12}H_{11}Br$ erwarten, deren Darstellung bisher vergeblich versucht wurde. Einen sicheren Entscheid liefern freilich erst physikalische Methoden. Die physikalischen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung beruhen entweder auf der Ermittlung der Dampfdichte des Stoffes oder auf der Feststellung der Veränderungen, welche der Gefrierpunkt bezüglich der Siedepunkt eines Lösungsmittels erfährt, wenn man die zu untersuchende Verbindung darin löst. Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung hängen aber ab von dem osmotischen Druck der Verbindung in verdünnter Lösung und dieser steht mit dem spezifischen Gewicht der Verbindung in Gasform in naher Beziehung.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Dampfdichte ist ausführbar bei unzersetzt flüchtigen Stoffen und beruht auf dem Gesetz von *Avogadro* (vergl. I. Anorg. T. S. 53), nach welchem gleiche Volumina vergaster Stoffe unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten. Die Molekulargewichte verhalten sich also wie die spezifischen Gewichte. Man bezieht dieselben entweder auf das hypothetische Normalgas = 1 ($O = 16$), oder auf Luft als Einheit. Im ersten Fall sind die spezifischen Gewichte mit 2, bei Luft als Einheit mit 28,86 zu multiplizieren, wenn man das Molekulargewicht erhalten will.

Nach *Dumas* und *Bunsen* füllt man ein Gefäss von bekanntem Rauminhalt mit dem Dampf und bestimmt das Gewicht des letzteren.

Nach *Gay-Lussac* und *A. W. v. Hofmann* vergast man eine dem Gewicht nach bekannte Menge des Stoffes in der Barometerleere und bestimmt das Volumen des erhaltenen Dampfes. Die

Methode ist demnach noch bei Stoffen anwendbar, welche bei Atmosphärendruck nicht, wohl aber im Vacuum unzersetzt flüchtig sind.

Bequemer und daher in der Laboratoriumspraxis in allgemeiner Anwendung ist das Verfahren von *Victor Meyer*, bei welchem auch ein bekanntes Gewicht des Stoffes vergast, aber nicht das Volumen des entstandenen Dampfes, sondern das der von ihm verdrängten Luft gemessen wird. Man erlangt dadurch den Vorteil, dass man die Temperatur nicht zu kennen braucht, auf die der Apparat erhitzt wird. Dieser (Fig. 4) besteht aus einer Glasröhre *b* von etwa 4 mm innerem Durchmesser, die oben mit einem Stopfen geschlossen ist und unten in einen etwa 200 cc fassenden cylindrischen Teil erweitert ist, der unten zugeschmolzen ist. *i e f* ist ein Gasableitungsrohr, welches unter Wasser in der Messröhre *g* mündet. Das Glasrohr *b* ist, wie die Figur zeigt, von dem Glas- oder Metallmantel *a* umgeben, dessen kolbenartig erweiterter unterer Teil etwa zu einem Drittel mit der Heizflüssigkeit angefüllt ist.

Als solche benutzt man einen Stoff, der etwas höher siedet, wie die Verbindung, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll. Man verwendet:

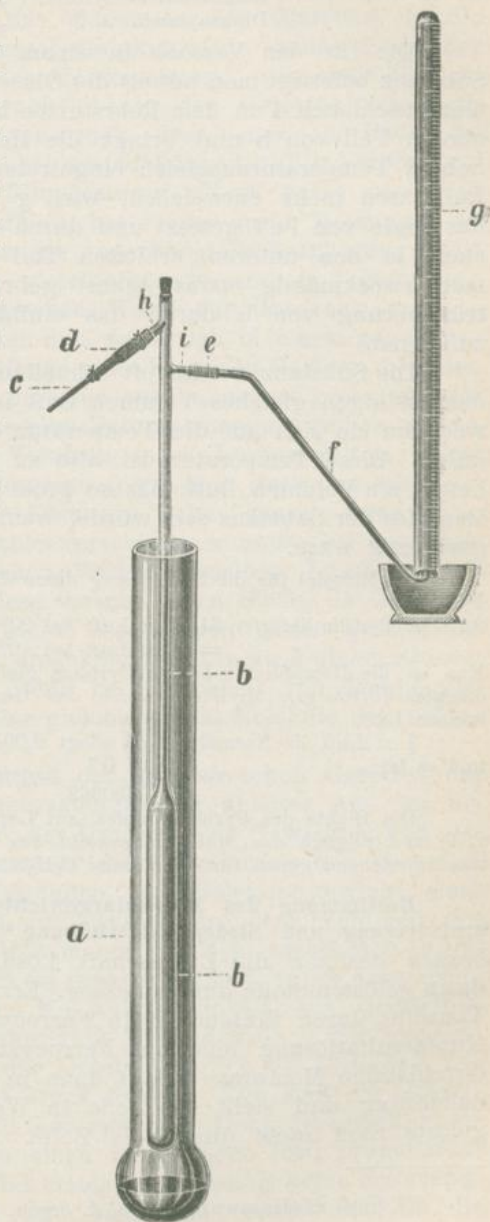


Fig. 4.

Wasser	(Sdp. 100°)
Xylol	(" 140°)
Benzoësäureaethylester (" 213°)	
Diphenylamin	(" 310°)

Die für den Versuch in einem Glasröhrchen abgewogene Substanz befestigt man mittels des Glasstäbchens c, das durch den Gummischlauch d in dem Rohrstützen h eingedichtet ist, in dem oberen Teil von b und bringt die Heizflüssigkeit zum Sieden. Sobald Temperatenausgleich eingetreten ist, also aus i e f keine Luftblasen mehr entweichen, wird g mit Wasser gefüllt, über das Ende von i e f gesetzt und durch Bewegen von c die Substanz in den unteren, erhitzten Teil von b befördert, in den man zweckmässig etwas Asbest gebracht hat, um einer Zertrümmerung von b durch das einfallende Glasröhrchen vorzubeugen.

Die Substanz verdampft schnell und ihr Dampf drückt ein dem seinigen gleiches Volumen Luft in das Gasmessrohr g, in welchem sie sich auf die Temperatur der umgebenden Luft abkühlt. Diese Temperatur ist also zu bestimmen. Der Versuch liefert ein Volumen Luft, das so gross ist, wie das Volumen des Dampfes der Substanz sein würde, wenn diese bei Lufttemperatur gasförmig wäre.

Als Beispiel für die Berechnung diene die Dampfdichtebestimmung des Pyridins:

0,100 gr Pyridin lieferten 31,25 cc Luft bei 20° und 750 mm Barometerstand.
= 28 cc Luft bei 0° und 760 mm Barometerstand.

Nun ist die Dampfdichte D des Pyridins gleich dem Gewicht des Pyridindampfes (0,100 gr), dividiert durch das Gewicht des gleich grossen Volumens Luft.

1 cc Luft im Normalzustand wiegt 0,001293 gr, 28 cc also 0,0362 gr, und es ist:

$$D = \frac{0,1}{0,0362} = 2,76.$$

Die Dichte des Pyridindampfes, auf Luft als Einheit bezogen, ist also 2,76, und folglich das Molekulargewicht des Pyridins = 2,76 · 28,86 = 79,6, was hinreichend genau für die Formel C₅H₅N stimmt.

Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktsniedrigung und Siedepunktserhöhung *). *Halbdurchlässige Membranen* besitzen die Eigenschaft, Lösungsmittel, aber nicht die darin gelösten Stoffe durchzulassen. Erzeugt man in einer porösen Tonzelle durch Eintauchen in Ferrocyankalium- und darauf in Kupfersulfatlösung eine aus Ferrocyankupfer bestehende halbdurchlässige Membran, bringt dann in die Zelle eine verdünnte Salzlösung und stellt die Zelle in Wasser, so diffundiert der gelöste Stoff *nicht* durch die Zelle. Taucht man die Zelle,

*) Nach Hollemann, Lehrb. d. organ. Chemie. Leipzig 1899.

nachdem sie mit einem durchbohrten Stopfen geschlossen wurde, durch dessen Bohrung eine Glasröhre geführt ist, vollständig unter Wasser, so steigt das Wasser in der Glasröhre in die Höhe. Der Druck, den diese Flüssigkeitssäule ausübt, heisst der *osmotische Druck*. Nach den Untersuchungen von *van't Hoff* gehorcht der osmotische Druck ebenso den Gesetzen von *Boyle* und *Gay-Lussac*, wie der Gasdruck. Der osmotische Druck ist in (verdünnten) Lösungen bei gleichbleibender Temperatur proportional den absoluten Temperaturen. Noch bevor *van't Hoff* diese Gesetzmässigkeit auffand, hat *Pfeffer* durch Messungen an verdünnten Zuckerlösungen die experimentelle Bestätigung dafür geliefert, ebenso für die gleichfalls von *van't Hoff* gefundene Tatsache, dass die numerischen Werte für Gasdruck und osmotischen Druck gleich sind, d. h. wenn sich in einem gegebenen Volumen eine bestimmte Menge eines Stoffes in Gasform befindet, so ist der Gasdruck, den derselbe ausübt, ebenso gross, wie der osmotische Druck, den dieselbe Substanzmenge ausüben würde, wenn sie in demselben Volumen eines Lösungsmittels gelöst würde. Aus diesen Betrachtungen folgt, dass auch das *Avogadro*sche Gesetz für verdünnte Lösungen gelten muss. Denn wenn eine gleiche Anzahl Moleküle verschiedener Stoffe bei derselben Temperatur in dem gleichen Volum desselben Lösungsmittels gelöst sind, so müssen diese verschiedenen Stoffe, da Gasdruck und osmotischer Druck gleich sind, einen gleich grossen osmotischen Druck ausüben; umgekehrt wird in zwei gleich grossen Volumen Lösung zweier Stoffe bei Gleichheit von Temperatur und osmotischem Druck eine gleiche Anzahl Moleküle der beiden Stoffe vorhanden sein.

Konnte man auf Grund des *Avogadro*schen Gesetzes das Molekulargewicht eines vergasten Stoffes ableiten aus der Bestimmung der Temperatur, des Druckes, des Gewichtes und des Volumens, so gestattet nunmehr die Erweiterung des *Avogadro*schen Gesetzes auf die Lösungen, das Molekulargewicht eines Stoffes zu berechnen aus der Temperatur, dem Volumen der Lösung, der gelösten Substanzmenge und dem *osmotischen Druck*.

Der osmotische Druck ist praktisch schwierig zu bestimmen. Für die Berechnung des Molekulargewichtes aus demselben braucht man aber den absoluten Wert desselben gar nicht zu kennen, da das *Avogadro*sche Gesetz lediglich die Gleichheit von Volumen, Temperatur und Druck fordert. Nun sind die *Gefrierpunktserniedrigung* und die *Siedepunktserhöhung*, die ein Lösungsmittel erfährt, wenn man einen Stoff darin löst, proportional dem osmotischen Druck und bieten der Messung keine Schwierigkeiten. Sie eignen sich also dazu, um festzustellen, ob die

Lösungen zweier Stoffe in demselben Lösungsmittel gleichen osmotischen Druck haben oder nicht.

Die Proportionalität zwischen osmotischem Druck einerseits und Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung andererseits lässt sich auf folgende Weise ableiten.

Lösungen vom gleichen Lösungsmittel heissen *isotonisch*, wenn sie gleichen osmotischen Druck ausüben. Da nun isotonische Lösungen vom gleichen Lösungsmittel bei gleicher Temperatur gleiche Dampftension besitzen, so müssen sie den gleichen Gefrierpunkt und den gleichen Siedepunkt haben. Die Veränderungen des osmotischen Druckes sind bei gleicher Temperatur und gleichem Lösungsmittel proportional der Menge der gelösten Substanz, dasselbe muss folglich auch hinsichtlich der Veränderungen des Gefrier- und Siedepunktes statt haben.

Bestimmt man von einer Flüssigkeit, z. B. Eisessig, den Gefrierpunkt, löst dann ein Mol eines Stoffes von bekanntem Molekulargewicht in einer bestimmten Gewichtsmenge, also auch in einem bestimmten Volumen, desselben Eisessigs auf, so erleidet der Gefrierpunkt eine bestimmte Erniedrigung. Diese Erniedrigung ist für den Eisessig eine konstante Grösse, gleichgültig, von welchem Stoffe man ein Grammmolekül gelöst hat. Da die Gefrierpunktserniedrigung innerhalb bestimmter Grenzen proportional der Konzentration ist, so muss für eine 1%ige Lösung eines Stoffes vom Molekulargewicht M, welche die Depression A liefert, die Gleichung gelten:

$$A M = \text{Konst.}$$

Dieselbe Formel, in der M die einzige Unbekannte ist, muss auch für die Siedepunktserhöhung Geltung haben.

Die Konstante für 1%ige Lösungen beträgt für die

Gefrierpunktserniedrigung bei:		Siedepunktserhöhung bei:	
Eisessig	= 39	Phenol	= 75
Wasser	= 18,5	Naphtalin	= 70
Ameisensäure	= 28	Urethan	= 51,4
Benzol	= 50	Stearinsäure	= 45
Nitrobenzol	= 70	p-Toluidin	= 52,4
		Aether	= 21,6
		Aethylalkohol	= 11,5
		Benzol	= 26,7
		Chloroform	= 35,9
		Nitrobenzol	= 50,1

Diese Zahlen heissen die *molekulare Gefrierpunktserniedrigung* bez. *Siedepunktserhöhung*.

Sie lassen sich berechnen aus der von *van't Hoff* gefundenen Formel $\frac{0,02T^2}{W}$, in der T die absolute Temperatur des Schmelz- resp. Siedepunktes, W die latente Schmelz- resp. Verdampfungswärme bedeutet.

Zur Bestimmung der Gefrierpunktsdepression dient der *Beckmannsche* Apparat (Fig. 5). Er besteht aus einem weiten Reagensglase, welches zum Einführen der Substanz mit einem

seitlichen Ansatzstutzen versehen ist. In dem doppelt durchbohrten Stopfen des Gefrierpunktsgefäßes steckt ein in $\frac{1}{100}$ Grade geteiltes Beckmannsches Thermometer und eine Rührvorrichtung. Das Reagenrohr ist von einem kleinen gläsernen

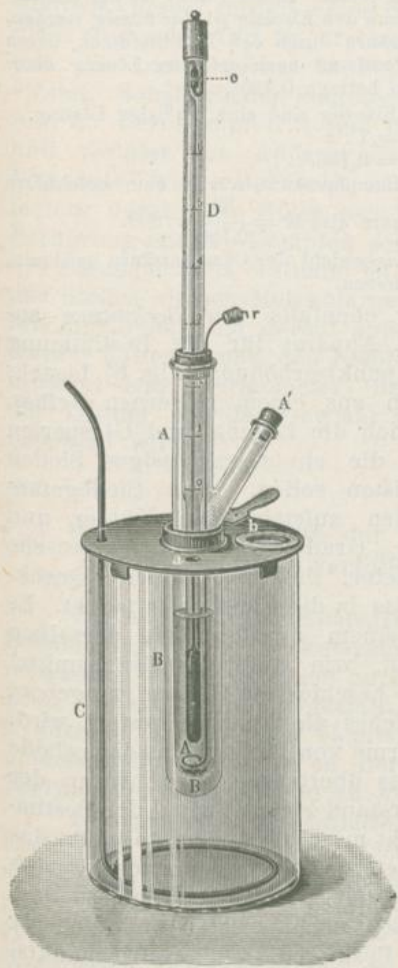


Fig. 5.

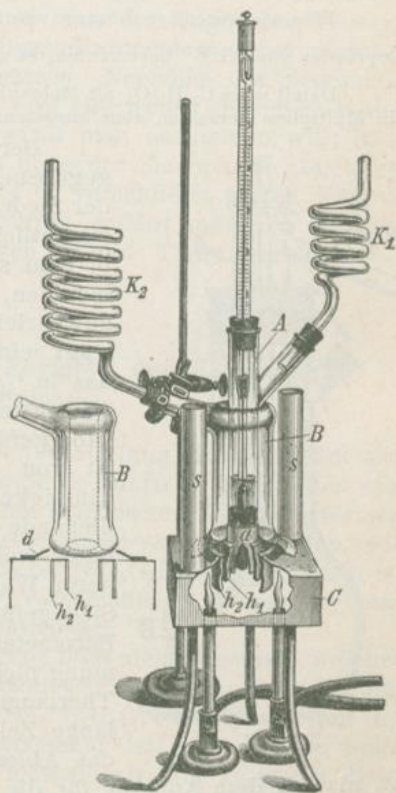


Fig. 6.

Luftbad umgeben, welches in dem Deckel des grossen, zur Aufnahme der Abkühlungsflüssigkeit oder Kältemischung bestimmten Gefäßes befestigt ist. Dieses trägt ausserdem in einem Schlitz einen Rührer.

Beispiel. In das Gefrierpunktsgefäß seien 20 gr Eisessig gebracht und das äussere Gefäß mit Eiswasser beschickt. Unter fortwährendem Rühren lässt man bis zum Beginn des Erstarrens des Eisessigs abkühlen und hört dann mit dem Kühlen auf. Rührt man nun weiter, so steigt während des Erstarrens die Temperatur ein wenig und erlangt dann alsbald einen Höchststand, auf dem sie 2–3 Minuten stehen bleibt. Dieser Punkt ist der Gefrierpunkt des Lösungsmittels. Jetzt lässt man den Eisessig wieder flüssig werden, schüttelt aus einem Wägerohr Camphersäure durch den Einfüllstutzen, deren Gewicht sich zu 0,440 gr ergibt und bestimmt nach erfolgter Lösung abermals den Gefrierpunkt. Die Depression betrage $0,410^{\circ}$.

0,440 gr Camphersäure in 20 gr Eisessig sind eine 2,2%ige Lösung.

$$2,2 : 0,410 = 1 : x$$

$$x = 0,186.$$

Eine einprozentige Lösung von Camphersäure würde eine molekulare Depression von $0,186^{\circ}$ hervorrufen, es wäre also $M = \frac{39}{0,186} = 209$.

Damit wäre $C_{10}H_{16}O_4$ als Molekulargewicht der Camphersäure erwiesen, ein Multiplum derselben aber ausgeschlossen.

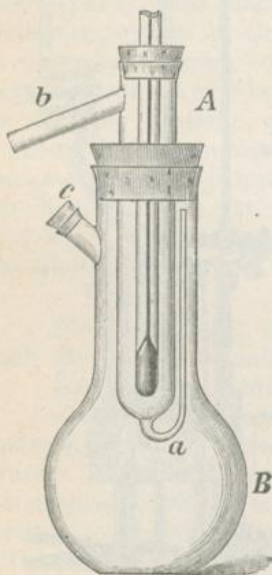


Fig. 7.

Der ebenfalls von *Beckmann* angegebene Apparat für die Bestimmung der Siedepunktserhöhung (Fig. 6) besteht wesentlich aus einem gläsernen Gefäß, in dem sich die Lösung und Glasperlen befinden, die ein regelmässiges Sieden gewährleisten sollen. Das Siedegefäß trägt einen aufsteigenden Kühler und das in $\frac{1}{100}$ Grade geteilte Beckmannsche Thermometer, das mit seinem Quecksilbergefäß in die Flüssigkeit taucht. Es ist von einem zweiten, mit derselben Flüssigkeit, wie die als Lösungsmittel dienende beschickten Gefässe umgeben, unter welches die Flamme gestellt wird, deren Wärme von ihm auf das eigentliche Siedegefäß übertragen wird. Wenn der Barometerstand sich während der Bestimmung nicht merklich ändert, so bleibt das Thermometer nach begonnenem Sieden lange Zeit auf konstanter Höhe, so dass das Ablesen noch leichter und sicherer

ist, als bei dem Apparat für die Bestimmung der Gefrierpunktsniedrigung.

Einfacher und sehr bequem in der Handhabung ist der von *Smits* konstruierte Apparat Fig. 7. Das Siedegefäß A (180 mm lang und 30 mm im Durchmesser), an welches unten ein nach oben umgebogenes enges Röhrchen a (3 mm Durchmesser) und oben ein weiteres Rohr b angeschmolzen ist, befindet sich

in einem Kolben B mit langem, weitem Hals (50 mm Durchmesser), welcher ebenfalls mit einem seitlichen Ansatzrohr c versehen ist. B wird zur Hälfte mit dem Lösungsmittel gefüllt und dann A mit Hülfe eines breiten, in der Mitte halbierten Korkstopfens, besser mittels eines Schliffes, in den Hals von B luftdicht eingesetzt. Der Apparat wird auf ein Kupferdrahtnetz gesetzt und das Lösungsmittel in B durch eine Flamme zum Kochen erhitzt. Sobald Sieden eingetreten ist, schliesst man das Ansatzrohr C. Der Dampf tritt nun durch a in das Siedegefäss A ein und verlässt den Apparat durch b. Damit das Thermometer konstante Temperatur zeigt, muss man die Kugel des Thermometers durch eine Hülse aus Platindrahtnetz vor der direkten Berührung mit den Dämpfen schützen. Nachdem der Siedepunkt des Lösungsmittels bestimmt ist, wird eine genau gewogene Menge des Stoffes, dessen Molekulargewicht man bestimmen will, in A hineingebracht und darauf aufs neue der Siedepunkt abgelesen. Darauf entfernt man den Stopfen C, verschliesst b und wiegt A mitsamt dem Thermometer; dadurch erfährt man das Gewicht der Lösung, da das Gewicht von A und Thermometer vorher bestimmt wird.

Weiterentwicklung der Formeln der Kohlenstoffverbindungen.

Die Analyse einer Kohlenstoffverbindung im Verein mit der Bestimmung ihres Molekulargewichtes führte uns von der atomistischen Verhältnisformel zu der empirischen Molekularformel. Diese Molekularformeln gestatteten, *polymere* Verbindungen, wie Cyansäure, NCOH, und Cyanursäure, $N_3C_3O_3H_3$, von einander zu unterscheiden und die in der verschiedenen Molekulargrösse begründeten Unterschiede zu illustrieren.

Die empirische Molekularformel lässt nicht erkennen, welcher Reaktionen ein Stoff fähig ist. Wollen wir z. B. durch die Formel ausdrücken, dass in dem Alkohol, C_2H_6O , ein Wasserstoff insofern, als es durch Natrium ersetzbar ist, eine andere Rolle spielt, als die übrigen fünf, so müssen wir die *rationelle Molekularformel* C_2H_5OH schreiben. Wollen wir durch die Formel ausdrücken, dass der Alkohol bei der Einwirkung auf Phosphortribromid ein Hydroxyl, OH, gegen Brom austauscht, so würden wir die Formel $C_2H_5.OH$ schreiben können. Wollen wir das Verhalten des Alkohols bei der Oxydation veranschaulichen, so müssen wir der Formel die Form $CH_3.CH_2.OH$ geben, die denselben als primären Alkohol erkennen lässt. Es leuchtet ein,

dass man für denselben Stoff eine Anzahl rationeller Formeln wird aufstellen können, je nach der Reaktion, die man gerade im Auge hat.

Dieser Mangel an Eindeutigkeit im Verein mit der Unzulänglichkeit der rationellen Formeln, die schon früh aufgefundenen Fälle von *Isomerie* zu erklären, führte dazu, dieselben durch die *Strukturformeln* zu ersetzen. Die Strukturchemie nimmt den Kohlenstoff als vierwertig und die vier Valenzen desselben als gleichwertig an. Die Strukturformeln gestatten z. B. die α -Jodpropionsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CHJ}\cdot\text{COOH}$, von der β -Jodpropionsäure, $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, als *strukturisomer* oder *stellungsisomer* zu unterscheiden; die Formeln lassen erkennen, dass das Jodatome in den beiden Stoffen eine verschiedene Stellung hat. Ein besonderer Fall der Strukturisomerie ist die *Metamerie*, bei der die Isomerie dadurch bedingt ist, dass zwei Kohlenstoffkerne durch ein Atom eines anderen Elementes zusammengehalten werden. So sind beispielsweise Aethyläther, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, und Methylpropyläther, $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$, metamer.

Indessen langten auch die Strukturformeln nicht mehr aus, alle beobachteten Isomerieerscheinungen zu erklären. Bei den Milchsäuren z. B. liessen sie eine β -Oxypropionsäure, $\text{CH}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, und eine α -Oxypropionsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$, voraussehen, die auch tatsächlich dargestellt wurden, aber die α -Oxypropionsäure, die, synthetisch dargestellt, auf die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes ohne Einfluss ist, lernte man spalten in die rechtsdrehende Milchsäure und die linksdrehende Milchsäure. Den Schlüssel für die Deutung dieser Beobachtungen lieferte die *Stereochemie*, insbesondere die von *Le Bel* und *van't Hoff* ausgebildete Lehre vom *asymmetrischen Kohlenstoffatom*.

Die Grundlage der Stereochemie des Kohlenstoffs ist die Annahme, dass das Kohlenstoffatom als Mittelpunkt eines Tetraeders gedacht wird, nach dessen vier Ecken die vier Valenzen gleichsam als *Kraftlinien* gerichtet sind. Um das Kohlenstoffatom sind die übrigen Atome räumlich angeordnet. Derartige *Raumformeln* lassen sich durch die *Atommodelle* oder durch *Projektionsformeln* veranschaulichen.

Nachdem nun *Le Bel* und *van't Hoff* beobachtet hatten, dass in allen strukturisomeren Stoffen, welche in optisch verschiedenen Modifikationen auftreten, mindestens ein Kohlenstoffatom vorhanden ist, bei dem alle vier Affinitäten durch vier verschiedene Atome oder Atomgruppen gesättigt sind, fanden sie bald die Erklärung für die optische Isomerie. Betrachtet man ein Modell eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms, d. h. also, eines Kohlenstoffatoms, dessen vier Valenzen durch verschiedene Atome oder

Atomgruppen besetzt sind, im Spiegel und bildet nun das Spiegelbild durch ein Modell nach, so verhalten sich die beiden Modelle zu einander wie eine rechtsgedrehte zur linksgedrehten Schraube. Was an einem rechts ist, ist am andern links, man kann sie durch Drehen oder Wenden nie zur Deckung bringen, sie sind und bleiben verschieden, wie Bild und Spiegelbild (Fig. 8).

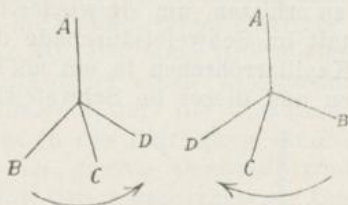


Fig. 8.

Auf die Isomerie durch Doppelbindung, Tautomerie, intramolekulare Atomverschiebungen und ähnliches wird erst später eingegangen werden.

Bestimmung des Schmelzpunktes und des Siedepunktes.

Schmelzpunkt und Siedepunkt sind für die Identifizierung vieler Stoffe sehr wichtige Grössen. Nur chemisch einheitliche, krystallisierte Stoffe haben einen gut charakterisierten Schmelzpunkt, bei amorphen Stoffen geht dem Schmelzen ein Weichwerden voraus. Der Schmelzpunkt eines krystallisierten Stoffes kann durch Verunreinigung herabgedrückt werden. Stoffe mit kleinem Molekulargewicht, z. B. Wasser, bewirken sehr erhebliche Herabsetzung des Schmelzpunktes, deshalb lässt das D. A. B. die zu untersuchenden Stoffe zuvor mindestens 24 Stunden im Exsikkator über Schwefelsäure trocknen. Andererseits macht die grosse Empfindlichkeit des Schmelzpunktes vieler Stoffe in Bezug auf Verunreinigungen die Bestimmung desselben zu einem zuverlässigen Hilfsmittel für die Feststellung der Reinheit der fraglichen Stoffe.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes wird in einem Kapillarröhrchen von 1 mm lichter Weite vorgenommen. Bei den meisten Stoffen verwendet man einerseits zugeschmolzene Kapillarröhrchen, in welche man die gut getrocknete, fein gepulverte Substanz in einer etwa 1 cm hohen Schicht hineinbringt. Das so beschickte Kapillarröhrchen wird mittels eines Platindrahtes oder auch mittels eines von einem Schlauch abgeschnittenen Gummiringes an einem

Thermometer befestigt, wie es Fig. 9 zeigt. Beide erhitzt man nun in einem Bade von konzentrierter Schwefelsäure oder flüssigem Paraffin derartig, dass während einer halben Minute der Quecksilberfaden nur um 1° steigt und notiert die Temperatur, bei der der Inhalt des Kapillarröhrchens zusammenschmilzt. Ist die Schwefelsäure braun geworden, so genügt es, sie mit einigen Körnchen Salpeter zu erhitzen, um sie wieder farblos zu erhalten. Man kann auch, statt im Schwefelsäurebade direkt zu erhitzen, Thermometer und Kapillarröhrchen in ein als Luftbad dienendes Reagenzglas bringen und dieses im Schwefelsäurebade erhitzen.



Fig. 9.

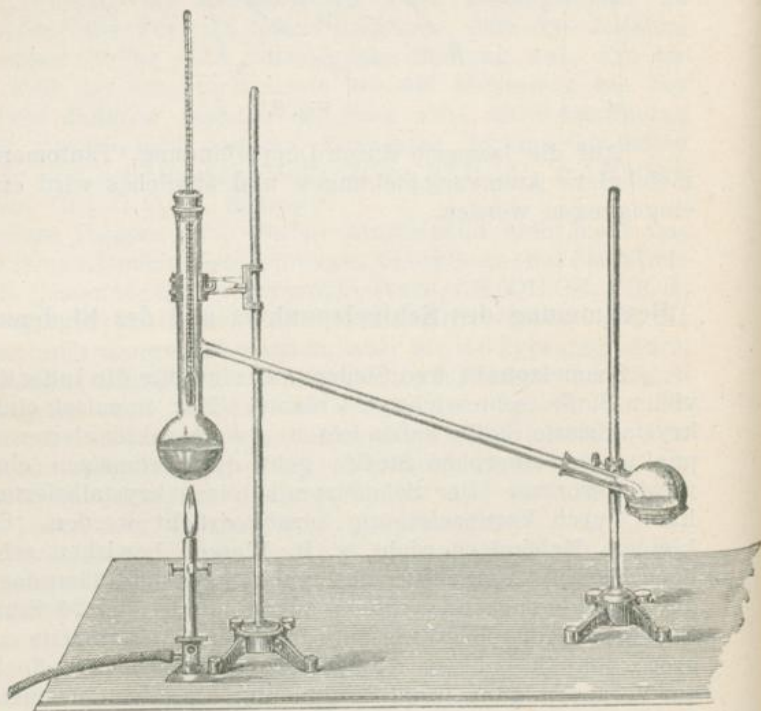


Fig. 10.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung der Fette pflegt man beiderseits offene Kapillarröhrchen zu verwenden, die man derartig beschickt, das man das eine Ende in das geschmolzene Fett eintaucht. Man lässt dann die Röhren mit der darin befindlichen etwa 1 cm hohen Fettschicht 24 Stunden bei etwa 10° liegen und bestimmt dann erst den Schmelzpunkt. Man erhitzt so lange unter gutem Rühren in einem Wasserbade, bis das

schmelzende Fett durch den Druck des Wassers im Kapillarröhrchen in die Höhe gedrückt wird und notiert die Temperatur, bei der dies erfolgt.

Die genaueste Methode der Schmelzpunktsbestimmung ist die mit Hilfe der latenten Schmelzwärme. Man wendet sie zweckmässig zur Kontrolle der Thermometer an.

Die Bestimmung des Siedepunktes findet in kleinen Fraktionskölbchen mit hoch angesetzttem Kühlrohr statt. Den Apparat veranschaulicht Fig. 10. Bei unter 100° siedenden Stoffen wendet man statt des Luftkühlers einen *Liebigschen* Kühler an. Die Kugel des Thermometers darf die Glaswand des Kolbens nicht berühren und nicht in die Flüssigkeit tauchen, sondern nur in den Dampf, der den ganzen Quecksilberfaden umspülen soll, andernfalls muss für den herausragenden Quecksilberfaden eine Korrektur angebracht werden. Dies trifft namentlich für hochsiedende Stoffe zu. Das Konstantbleiben des Siedepunktes ist im allgemeinen ein Kriterium für die Reinheit des Präparates, indessen gibt es auch Flüssigkeitsgemische, welche beim destillieren bei konstanter Temperatur übergehen. Verunreinigungen erhöhen immer den Siedepunkt einer Lösung, weil dieselbe einen niedrigeren Dampfdruck hat, als das reine Lösungsmittel. Die Temperatur des Dampfes dagegen wird durch kleine Verunreinigungen meist nicht erheblich beeinflusst, sie kann auch niedriger liegen, als die des reinen Lösungsmittels.

Stehen nur sehr kleine Substanzmengen für die Siedepunktsbestimmung zur Verfügung, so kann man sich des Apparates von *Sivoloboff* bedienen. Ein gewöhnliches Glasrohr von etwa 4 mm lichter Weite, welches unten etwas verjüngt und zugeschmolzen ist, beschickt man mit 1–2 Tropfen des zu prüfenden Stoffes, führt ein etwa 1 mm weites Kapillarrohr, welches etwa 5 mm vom unteren Ende eine luftdicht schliessende Einschnürung besitzt, als Siedefaden ein und befestigt das Ganze wie ein Schmelzpunktsröhrchen am Thermometer. Die Ausführung des Versuchs gestaltet sich auch ganz wie eine Schmelzpunktsbestimmung und zwar wird als Siedepunkt die Temperatur angenommen, bei welcher ein ununterbrochenes Aufsteigen von Dampfbläschen vom unteren Ende des Kapillarröhrchens aus stattfindet.

Bei genauen Siedepunktsbestimmungen muss der Barometerstand berücksichtigt werden. Für 1 mm Quecksilbersäule ändert sich der Siedepunkt des Wassers etwa um 0,037°, der des Schwefelkohlenstoffs um 0,04°, der des Alkohols um 0,033°. Bei den Siedepunktsbestimmungen für pharmazeutische Zwecke braucht daher eine Korrektur für den Barometerstand nicht angebracht zu werden. Dagegen darf die Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden namentlich bei hohen Temperaturen nicht vernachlässigt werden. Man berechnet dieselbe nach der *Koppschen* Formel:

$$C = 0,000156 a(t - t_0),$$

Temperaturkorrekturen für den herausragenden Quecksilberfaden bei Einschlussthermometern aus Jenenser Glas (0° bis 360°), deren Gradhänge ca. 1 mm betragen. Die aus der Tabelle abgelesene Korrektur ist zu der am Thermometer abgelesenen Temperatur zu addieren.

t = abgelesene Temperatur, t_0 = Temperatur der umgebenden Luft, n = Anzahl der herausragenden Fadengrade.

t - t ₀	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170	175	180	185	190	195	200	205	210	215	220	-t - t ₀			
n = 10 ⁰	0,010	0,010	0,010	0,020	0,030	0,030	0,040	0,050	0,060	0,060	0,070	0,080	0,090	0,090	0,100	0,110	0,120	0,130	0,140	0,150	0,160	0,170	0,180	0,180	0,190	0,200	0,210	0,210	0,215	0,220	10 ⁰ = n				
20 ⁰	0,080	1,001	1,200	1,200	1,400	1,600	1,900	2,100	2,200	2,400	2,500	2,600	2,700	2,800	2,900	3,000	3,200	3,400	3,600	3,800	4,000	4,200	4,400	4,500	4,600	4,700	4,800	4,900	5,000	5,200	5,300	5,4	20 ⁰		
30 ⁰	0,250	2,700	2,800	3,000	3,200	3,400	3,600	3,700	3,900	4,100	4,200	4,400	4,500	4,600	4,800	4,900	5,000	5,200	5,400	5,600	5,800	6,000	6,200	6,300	6,400	6,500	6,600	6,700	6,800	6,900	7,000	7,100	7,200	30 ⁰	
40 ⁰	0,300	3,200	3,500	3,800	4,100	4,400	4,800	5,100	5,400	5,700	6,000	6,200	6,300	6,500	6,700	6,900	7,100	7,400	7,700	8,000	8,400	8,700	9,200	9,600	1,000	1,040	1,080	1,110	1,140	1,170	1,200	1,230	40 ⁰		
50 ⁰	0,410	4,300	4,600	4,900	5,200	5,500	5,800	6,400	7,000	7,500	7,900	8,200	8,400	8,600	8,900	9,100	9,300	9,600	9,800	1,010	1,050	1,100	1,160	1,220	1,280	1,340	1,380	1,420	1,460	1,500	1,540	1,580	50 ⁰		
60 ⁰	0,520	5,600	6,000	6,400	6,800	7,300	7,900	8,400	8,900	9,400	9,900	1,030	1,070	1,090	1,110	1,130	1,150	1,180	1,230	1,280	1,330	1,400	1,460	1,520	1,580	1,640	1,700	1,740	1,780	1,820	1,860	1,900	60 ⁰		
70 ⁰	0,630	6,800	7,400	7,900	8,500	9,100	9,800	1,050	1,110	1,150	1,200	1,250	1,280	1,300	1,320	1,340	1,360	1,380	1,410	1,450	1,500	1,560	1,620	1,680	1,740	1,800	1,860	1,920	1,980	2,040	2,100	2,160	70 ⁰		
80 ⁰	0,750	8,100	8,700	9,300	1,010	1,080	1,150	1,220	1,280	1,330	1,380	1,430	1,470	1,500	1,530	1,570	1,610	1,650	1,700	1,760	1,830	1,910	1,980	2,060	2,140	2,220	2,300	2,380	2,460	2,540	2,620	2,700	80 ⁰		
90 ⁰	0,870	9,500	9,900	1,060	1,130	1,200	1,280	1,360	1,450	1,530	1,620	1,700	1,750	1,790	1,840	1,890	1,940	2,000	2,080	2,180	2,280	2,380	2,480	2,580	2,680	2,780	2,880	2,980	3,080	3,180	3,280	3,380	90 ⁰		
100 ⁰	0,980	1,050	1,120	1,200	1,290	1,380	1,470	1,560	1,650	1,730	1,820	1,900	1,960	2,000	2,050	2,080	2,120	2,160	2,200	2,240	2,280	2,320	2,360	2,400	2,440	2,480	2,520	2,560	2,600	2,640	2,680	2,720	100 ⁰		
110 ⁰							1,700	1,800	1,900	1,970	2,050	2,140	2,190	2,240	2,290	2,320	2,360	2,400	2,440	2,480	2,520	2,560	2,600	2,640	2,680	2,720	2,760	2,800	2,840	2,880	2,920	2,960	110 ⁰		
120 ⁰								1,880	2,000	2,100	2,190	2,280	2,360	2,420	2,480	2,520	2,560	2,600	2,640	2,680	2,720	2,760	2,800	2,840	2,880	2,920	2,960	3,000	3,040	3,080	3,120	3,160	120 ⁰		
130 ⁰									2,200	2,300	2,400	2,500	2,580	2,670	2,720	2,780	2,840	2,900	2,960	3,020	3,080	3,140	3,200	3,260	3,320	3,380	3,440	3,500	3,560	3,620	3,680	3,740	130 ⁰		
140 ⁰										2,540	2,650	2,750	2,850	2,940	2,970	3,000	3,050	3,100	3,150	3,200	3,250	3,300	3,350	3,400	3,450	3,500	3,550	3,600	3,650	3,700	3,750	3,800	140 ⁰		
150 ⁰															3,170	3,240	3,320	3,400	3,480	3,560	3,640	3,720	3,800	3,880	3,960	4,040	4,120	4,200	4,280	4,360	4,440	150 ⁰			
160 ⁰																3,350	3,440	3,530	3,620	3,710	3,800	3,890	3,980	4,070	4,160	4,250	4,340	4,430	4,520	4,610	4,700	4,790	160 ⁰		
170 ⁰																	3,880	3,960	4,080	4,210	4,340	4,470	4,600	4,730	4,860	4,990	5,120	5,250	5,380	5,510	5,640	5,770	170 ⁰		
180 ⁰																		4,100	4,230	4,370	4,510	4,650	4,790	4,930	5,070	5,210	5,350	5,490	5,630	5,770	5,910	6,050	180 ⁰		
190 ⁰																					5,190	5,350	5,510	5,670	5,830	5,990	6,150	6,310	6,470	6,630	6,790	6,950	7,110	190 ⁰	
200 ⁰																						5,680	5,850	6,020	6,190	6,360	6,530	6,700	6,870	7,040	7,210	7,380	7,550	200 ⁰	
210 ⁰																							6,220	6,390	6,560	6,730	6,900	7,070	7,240	7,410	7,580	7,750	7,920	210 ⁰	
220 ⁰																								6,650	6,850	7,050	7,240	7,440	7,620	7,820	8,020	8,220	8,420	8,620	220 ⁰

in welcher t = die am Thermometer direkt abgelesene Temperatur,
 a = die in Graden ausgedrückte Länge des Fadens,
 t^0 = die Temperatur des herausragenden Fadens,
 $0,000156$ = den Unterschied der Volumausdehnung von Jenenser Normalglas und Quecksilber,
 C = die Korrektur, welche zu der direkt abgelesenen Temperatur hinzuzuzählen ist, bedeutet.

Bequemer erfährt man diese Korrektur aus der nebenstehenden, von *Rimbach* auf empirischem Wege gefundenen Korrektortabelle.

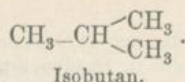
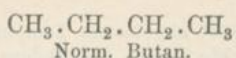
Beispiel. Bei der Schmelzpunktsbestimmung des *Acetanilids* wurden beobachtet 112^0 . Das Thermometer tauchte in die Badflüssigkeit bis zum Teilstrich $+20^0$ ein, die Temperatur der umgebenden Luft betrug $+18^0$. In diesem Falle ist: $t = 112^0$, $t^0 = 18^0$, also $t - t^0 = 94^0$, oder abgerundet = 95^0 . Die Zahl der herausragenden Fadengrade ist $112 - 20 = 92$, oder abgerundet = 90^0 . Die Tabelle ergibt für diese Werte die Korrektur $1,2^0$, welche zum beobachteten Schmelzpunkt hinzuzuzählen ist, so dass tatsächlich der Schmelzpunkt des Acetanilids $112 + 1,2 = 113,2^0$ betragen würde.

Unter der Voraussetzung, dass das Thermometer bis $+20^0$ in die Schwefelsäure taucht und die Temperatur der umgebenden Luft 18^0 beträgt, ergibt die *Rimbachsche* Tabelle

für Naphtolum	Smp.	122^0	Korrektur	$+1,6^0$.
" Phenacetin	"	$134-135^0$	"	$+2,1^0$.
" Ac. salicylic.	"	157^0	"	$+3,0^0$.
" Santoninum	"	170^0	"	$+3,3^0$.
" Koffein	"	$230,5^0$	"	$+7,0^0$.

Einteilung der Kohlenstoffverbindungen.

Die grosse Zahl der Kohlenstoffverbindungen und das Vorkommen so überaus mannigfaltiger Isomerieerscheinungen hat seinen Grund in der Fähigkeit der Kohlenstoffatome, durch gegenseitige Bindung eines Teiles der vorhandenen Valenzen zu Kohlenstoffkomplexen, sogenannten *Kohlenstoffkernen* zusammenzutreten. So können zwei Kohlenstoffatome sich mit je einer Valenz gegenseitig binden und so den sechswertigen Kern C_2 liefern: $\text{--}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\text{--}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\text{--}$. Drei Kohlenstoffatome können zu $\text{--}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\text{--}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\text{--}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\text{--}$, vier zu $\text{--}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\text{--}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\text{--}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\text{--}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\text{--}$ sich vereinigen. So entstehen die Kohlenstoffverbindungen mit *kettenförmig* angeordneten Kohlenstoffkernen. Sie werden als *Fettverbindungen* oder *aliphatische* Substanzen bezeichnet. Sie lassen sich ableiten von dem *Methan*, CH_4 , und heissen daher auch *Methanderivate*. Besitzt ein Kohlenstoffkern eine einfache, fortlaufende Kette, so dass jedes Kohlenstoffatom mit höchstens zwei andern Kohlenstoffatomen in direkter Bindung steht, so spricht man von *normalen*, andernfalls, wenn Seitenketten vorhanden sind, von *Isverbindungen*:

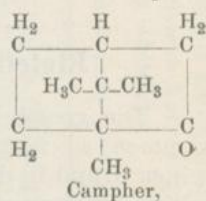
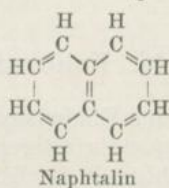
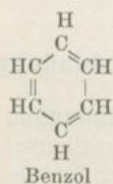
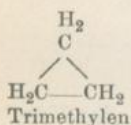


Zwei Kohlenstoffatome können sich nicht nur mit je einer Valenz gegenseitig binden, sondern auch mit je zwei oder je drei Valenzen. Solche Kohlenstoffkerne, welche nur einfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten, heissen *gesättigte*, solche, welche zweifach oder dreifach gebundene Kohlenstoffatompaare besitzen, heissen *ungesättigte* Kohlenstoffverbindungen.

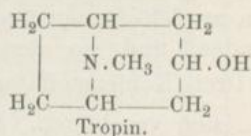
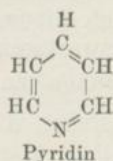
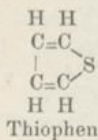
Die einfachste Kohlenstoffverbindung mit Doppelbindung ist das *Aethylen*, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, die einfachste mit dreifacher Bindung das *Acetylen*, $\text{CH} \equiv \text{CH}$.

Den Kohlenstoffverbindungen mit offener Kohlenstoffkette gegenüber stehen diejenigen mit ringförmig konstituierten Kohlenstoffkernen, die *cyklischen Kohlenstoffverbindungen*. Auch die cyclischen Kohlenstoffverbindungen können die Kohlenstoffatome ausschliesslich in einfacher, oder auch mit mehrfacher Bindung gebunden enthalten. Sie werden eingeteilt in *carbocyclische Verbindungen*, bei welchen die Ringe nur aus Kohlenstoffatomen bestehen, und in *heterocyclische Verbindungen*, bei denen ausser Kohlenstoff noch andere Elemente an der Ringschliessung beteiligt sind.

Zu den carbocyclischen Verbindungen zählen zum Beispiel:



zu den heterocyclischen:



Die Kohlenstoffverbindungen zerfallen demnach in folgende Klassen:

- I. **Fettkörper** mit offener Kohlenstoffkette,
- II. **Carbocyclische Verbindungen** mit Ringen aus Kohlenstoff,
- III. **Heterocyclische Verbindungen** mit Ringen aus Kohlenstoff und anderen Elementen.