

Tautomerie

heißt die Eigenschaft gewisser Verbindungen, sich so zu verhalten, daß man für dieselben zwei verschiedene isomere Konstitutionsformeln aufstellen kann, z. B. kann der Blausäure sowohl die Formel $\text{N}=\text{C}\text{H}$ als auch $\text{C}=\text{N}\text{H}$ zugelegt werden und es ist wahrscheinlich, daß beide Arten von Molekülen in der Blausäure vorhanden sind, aber so schnell ineinander übergehen, daß die Blausäure im Sinne beider Formeln reagiert.

Ermittlung der Zusammensetzung, Molekularformel und Konstitution der Kohlenstoffverbindungen.

Nachdem wir nun die Theorien kennen gelernt haben, welche uns das Vorhandensein der großen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen, sowie die vielen Isomerien dieser Verbindungen befriedigend erklären, müssen wir uns zu den Thatsachen selbst wenden.

Zur Aufstellung der chemischen Formel für eine organische Verbindung ist vor allem nötig:

1. die dieselbe zusammensetzenden Stoffe und deren Mengenverhältnisse kennen zu lernen, d. h. sie einer qualitativen und quantitativen Analyse zu unterwerfen;
2. aus der erhaltenen qualitativen und quantitativen Zusammensetzung die Molekularformel abzuleiten;
3. die Konstitution, d. h. die Anordnung der Atome oder Atomgruppen im Molekül festzustellen.

1. Elementaranalyse organischer Verbindungen.

a. Qualitative Analyse.

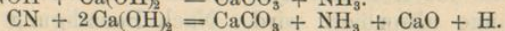
Der Kohlenstoff der meisten organischen Körper giebt sich dadurch zu erkennen, daß sie beim Erhitzen unter Luftabschluß Kohle abscheiden. Am sichersten ist der Kohlenstoffgehalt zu erkennen, wenn man den zu untersuchenden Körper mit Kupferoxyd (S. 211) glüht, oder, falls derselbe flüchtig ist, seinen Dampf langsam über glühendes Kupferoxyd leitet; hierbei verbrennt der Kohlenstoff auf Kosten des Sauerstoffes des Kupferoxyds zu Kohlendioxyd, welches beim Einleiten in Kalkwasser an der entstehenden Trübung erkannt wird.

Der Wasserstoff wird gleichfalls beim Glühen der vollkommen trockenen Substanz mit Kupferoxyd nach-

gewiesen, wobei er zu Wasser verbrennt, welches sich in dem kälteren Teile des Apparates ansammelt.

Den Stickstoff erkennt man durch Glühen der Substanz mit Kalium im Glasröhrchen bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Kaliums, wobei vorhandener Stickstoff in Kaliumcyanid übergeführt wird, welches nach der bei Blausäure angegebenen Methode nachgewiesen wird. Viele Stickstoffverbindungen können auch an der Entwicklung von Ammoniak beim Glühen derselben mit Natrium-Calciumhydroxyd erkannt werden.

Der Sauerstoff dieser Hydroxyde vereinigt sich mit dem Kohlenstoff zu Kohlendioxyd, welches sich mit dem Alkali zu einem Carbonat verbindet, während der Wasserstoff im Momente des Freiwerdens sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak vereinigt. Der überschüssige Wasserstoff entweicht als solcher oder verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen; z. B.



Manche Stickstoffverbindungen, z. B. Diazokörper, geben diese Reaktionen nicht, da sie sehr leicht unter Abgabe gasförmigen Stickstoffes zerfallen. In solchen Fällen muß wie bei der quantitativen N-Bestimmung nach DUMAS (S. 287) verfahren werden.

Sauerstoff wird bei der quantitativen Analyse, und zwar meist nur indirekt, ermittelt.

Phosphor und Schwefel werden durch Glühen der organischen Substanz mit einer Mischung von Soda und Salpeter in Phosphorsäure resp. Schwefelsäure übergeführt, und diese in der wässrigen, mit Salpetersäure versetzten Lösung des Glührückstandes als Ammoniumphosphomolybdat (S. 136) resp. Baryumsulfat nachgewiesen. Bei flüchtigen Substanzen wird die Oxydation zu Schwefel resp. Phosphorsäure in zugeschmolzenen Glasröhren durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure ausgeführt.

Chlor, Brom, Jod werden beim Glühen der org. Substanz mit Calciumoxyd (bei flüchtigen Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren) in Chlor-, Brom-, Jodcalcium übergeführt und lassen sich erst dann in der wässrigen, mit Salpetersäure versetzten Lösung durch Silbernitrat als Chlor-, Brom- oder Jodsilber nachweisen.

Beim Erhitzen mit Kupferoxyd am Platindraht in einer BUNSEN'schen Flamme färben org. Halogenverbindungen dieselbe blau oder grün. Beim Erhitzen org. Halogenverbindungen mit

rauchender Salpetersäure und Silbernitrat in zugeschmolzener Glasröhre entsteht unlösliches Halogensilber.

Die übrigen Elemente sucht man, sofern sie nicht flüchtig sind, in dem nach dem Verbrennen der Substanz bleibenden Rückstände (der sog. Asche) auf.

b. Quantitative Analyse.

Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Man bringt die gewogene Substanz gemischt mit Kupferoxyd in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase, an dessen offener Seite eine gewogene, mit trockenem Calciumchlorid gefüllte Röhre und an diese eine solche mit Kalilauge gefüllt befestigt ist. Hierauf wird zum Glühen erhitzt, wobei der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und der Wasserstoff zu Wasser verbrennt; das Wasser verdampft und wird im Chlorcalciumrohre zurückgehalten, während das Kohlendioxyd erst im zweiten Rohre von der Kalilauge absorbiert wird. Nach Beendigung der Verbrennung wiegt man die beiden Röhren wieder, um die Gewichte des gebildeten Kohlendioxyds und Wassers zu finden, aus welchen man dann berechnet, wie viel Kohlenstoff und Wasserstoff die angewandte Menge der Substanz enthielt (S. 288).

Bestimmung des Stickstoffes. *α. Bestimmung als Ammoniak.* Methode WILL-VARRENTRAP. Man bringt die gewogene Substanz, gemischt mit Natrium-Calciumhydroxyd (Natronkalk) in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, an deren offener Seite sich ein mit Salzsäure gefüllter Apparat befindet. Hierauf glüht man, wobei die entweichenden Gase durch die Salzsäure streichen, von welcher alles entstandene Ammoniak gebunden wird. (Prozess S. 285.) Das gebildete Ammoniumchlorid wird mit Platinchlorid als unlösliches Ammoniumplatinchlorid ($2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtCl}_4$) gefällt, welches man trocknet, wägt und den darin enthaltenen Stickstoff berechnet.

Methode KJELDAHL. Man erhitzt die gewogene Substanz mit konz. Schwefelsäure und gewissen Metalloxyden (CuO , HgO), welche oxydierend wirken, bis zur Lösung und bis die Flüssigkeit hell geworden ist. Das bei diesem Verfahren aus dem Stickstoff entstandene Ammoniak, welches als Ammoniumsulfat vorhanden ist,

wird durch Destillation mit Natriumhydroxyd ausgetrieben und wie bei α . bestimmt.

β . *Bestimmung als gasförmiger Stickstoff.* (Methode DUMAS.) Viele künstlich dargestellte organische Verbindungen enthalten Stickstoff in Form von NO , NO_2 , NO_3 etc., dieser Stickstoff wird beim Glühen mit Natrium-Calciumhydroxyd oder Erhitzen mit H_2SO_4 nicht vollständig in Ammoniak übergeführt und müssen deshalb solche Körper nach dieser für alle stickstoffhaltigen Verbindungen anwendbaren Methode analysiert werden. Man glüht die gewogene, mit Kupferoxyd gemischte Substanz in einer luftleeren Glasröhre, deren vorderer Teil Kupferspäne enthält, und leitet die entweichenden Gase, welche aus Wasser, Kohlendioxyd, Stickstoff bestehen, in eine graduierte, mit Kalilauge gefüllte Röhre.

Indem die Gase über das glühende Kupfer streichen, werden etwa vorhandene Oxyde des Stickstoffes zerlegt in Sauerstoff, welcher sich mit dem Kupfer verbindet, und in Stickstoff; Kohlendioxyd und Wasserstoff werden nicht zersetzt und von der Kalilauge absorbiert, so daß das an der graduierten Röhre abgelesene Volumen des Gases aus reinem Stickstoff besteht.

Aus den erhaltenen ccm Stickstoff (V) berechnet man unter Berücksichtigung von deren Temperatur (T), des Luftdruckes (B) und der Tension der Kalilauge (W) das Gewicht des erhaltenen Stickstoffes (N) nach der Formel (Seite 60)

$$N = \frac{V(B-W)}{760(1 + 0,003665 T)} \cdot 0,001256$$

(1 ccm N wiegt 0,001256 g bei 0° und 760 mm Druck.)

Die Bestimmung des Phosphors, Schwefels und der Halogene geschieht wie bei der qualitativen Prüfung, indem man die erhaltenen Fällungen wiegt und hieraus die Bestandteile berechnet.

Bestimmung des Sauerstoffes. Dieselbe findet meist nur indirekt statt, indem man alle anderen Bestandteile der Verbindung quantitativ bestimmt und das Gewicht derselben vom Gewichte der analysierten Substanz abzieht; die Gewichts Differenz ergibt das Gewicht des vorhandenen Sauerstoffes.

c. Berechnung der Analyse.

Um die Ergebnisse verschiedener Analysen besser vergleichen zu können, berechnet man die gefundenen Zahlen auf 100 Gewichtsteile der Substanz. So ergab z. B. die qualitative Prüfung reiner Essigsäure scheinbar nur einen Gehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff; 0,395 g Essigsäure gaben bei der Verbrennung 0,5793 g CO_2 und 0,2349 g H_2O . Hieraus berechnet sich der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt derselben folgendermaßen:

$$\text{CO}_2 : \text{C} = \text{Gefundenes } \text{CO}_2 : \text{C}$$

$$44 : 12 = 0,5793 : x. \quad (x = 0,158 \text{ C}).$$

$$\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 = \text{Gefundenes } \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2$$

$$18 : 2 = 0,2349 : x. \quad (x = 0,0261 \text{ H}).$$

In Prozenten berechnet findet man:

$$0,395 \text{ g Essigsäure} : 0,1580 \text{ g C} = 100 : x. \quad (x = 40)$$

$$0,395 \text{ g „} : 0,0261 \text{ g H} = 100 : x. \quad (x = 6,6)$$

Hierbei ergibt sich eine Differenz von $100 - (40 + 6,6) = 53,4 \text{ g}$, welche, da kein anderes Element gefunden wurde, das Gewicht des vorhandenen Sauerstoffes sein muß.

100 Tle. Essigsäure bestehen demnach aus

Kohlenstoff 40,0 Tle.

Wasserstoff 6,6 „

Sauerstoff 53,4 „

100,0 Tle.

Dividiert man nun diese Zahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, so erhält man die relative Anzahl der Atome, welche in der Verbindung enthalten sind:

$$\frac{40}{12} = 3,3 \text{ C.} \quad \frac{6,6}{1} = 6,6 \text{ H.} \quad \frac{53,4}{16} = 3,3 \text{ O.}$$

Die Atome in der Essigsäure verhalten sich also zu einander wie 3,3 : 6,6 : 3,3 oder wie 1 : 2 : 1, und hieraus ergibt sich die Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{O} = 30$. Ob nun diese Formel oder ein Vielfaches derselben das Molekulargewicht der Essigsäure ist, wissen wir aber noch nicht. Man kennt mehrere Verbindungen von ganz verschiedenem chemischen und physikalischen Verhalten, welchen gleichfalls durch die Elementaranalyse die Formel CH_2O zugewiesen wird (S. 280). Es ist nun festzu-

stellen, ob diese Körper einander isomer oder polymer sind, das heißt, ob sie alle dieselbe oder eine verschiedene Molekulargröße besitzen.

d. Gesetz der paaren Atomzahlen.

Dieses zuerst empirisch gefundene Gesetz ist für die Aufstellung der chemischen Formeln org. Verbindungen von Bedeutung und heißt: Im Moleküle jeder Kohlenstoffverbindung beträgt die Summe der ungeradwertigen Elemente (der einwertigen und dreiwertigen, wie H, Cl, Br, J und N, P, As) eine gerade Zahl. So ist z. B. in der Cyanursäure, $C_3H_3N_3O_3$, die Summe der N- und H-Atome = 6, in dem trichloressigsauren Ammonium, $C_2Cl_3(NH_4)O_2$, die Summe der Atome Cl, N und H = 8. Dieses Gesetz findet eine einfache Erklärung in der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und der Eigenschaft der Elemente, sich nach ihrer Wertigkeit zu binden.

2. Ermittlung der Molekularformel.

a. Physikalische Methoden.

α . Methoden auf der Bestimmung der Dampfdichte (S. 17) beruhend.

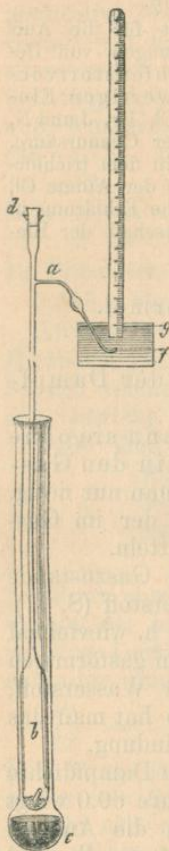
Ist die Verbindung ein Gas, oder kann sie ohne Zersetzung durch höhere Temperatur in den Gaszustand übergeführt werden, so hat man nur nötig, das Gewicht eines bestimmten Volumens der im Gaszustande vorhandenen Verbindung zu ermitteln.

Bekanntlich nehmen alle Moleküle im Gaszustande denselben Raum ein, wie 2 Volumina Wasserstoff (S. 17); ermittelt man daher die Dampfdichte, d. h. wievielmals soviel das Volumen der betr. Verbindung im gasförmigen Zustande wiegt, als ein gleiches Volumen Wasserstoff, und verdoppelt man die gefundene Zahl, so hat man das relative Gewicht des Moleküls dieser Verbindung.

So wurde gefunden, daß Essigsäure die Dampfdichte 30,0 hat, und folglich das Molekül Essigsäure 60,0 wiegt (wenn 1 Mol. H = 2). Wir hatten durch die Analyse die einfachste Formel als $CH_2O = 30$ festgestellt und sehen nun, daß diese Formel dem halben Molekulargewicht entspricht und in $C_2H_4O_2 = 60$ geändert werden muß. Wäre bei einer anderen Substanz, der Milchsäure, deren einfachste Formel gleichfalls $CH_2O = 30$ ist, die Dampfdichte zu 45 gefunden, so würde deren Molekular-

gewicht = 90 sein, also dreimal so groß als das, welches der Formel CH_2O entspricht, nämlich $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Bestimmung der Dampfdichte durch Luftverdrängung nach V. MEYER. Man erhitzt das Gefäß *b*, welches je nach der anzuwendenden Temperatur aus Glas oder Porzellan besteht und nur Luft enthält, in dem Apparate *c* durch die Dämpfe einer darin befindlichen Flüssigkeit (Wasser, Siedepunkt 100° , Anilin, Siedepunkt 183° , Diphenylamin, Siedepunkt 310°) oder in geschmolzenem Blei (bis ca. 1000°), bis die Temperatur konstant geworden ist, also durch *a* bei *f* keine Luftblasen mehr aufsteigen; dann wird über *f* die mit Wasser gefüllte graduierte Röhre gestülpt, das Gefäß *b*, bei *d* geöffnet, die abgewogene Substanz hineingeworfen und *d* schnell wieder verschlossen. Die Substanz verdampft sofort und verdrängt aus *b* eine ihrem Dampfvolumen entsprechende Luftmenge, welche durch *f* in die graduierte Röhre eintritt. Das an der Röhre abgelesene Volumen Luft entspricht einem gleichen Volumen des Dampfes der betreffenden Verbindung. Das Gewicht des Dampfes ist bekannt, da die betr. Substanz vorher gewogen wurde, man hat also nur noch das Volumen auf Normaldruck und 0° zu reduzieren (S. 60), und das Gewicht des Dampfvolumens mit dem leicht berechenbaren Gewichte eines gleichen Volumens Wasserstoff zu dividieren, und die so gefundene Dampfdichte mit 2 zu multiplizieren (S. 17).



Bestimmung der Dampfdichte nach A. W. HOFMANN. Die Methode V. MEYER ist nur für Substanzen brauchbar, welche sich bei Temperaturen oberhalb ihres Siedepunktes nicht zersetzen; im anderen Falle bestimmt man das Volum des Dampfes einer gewogenen Substanzmenge, indem man dieselbe im luftleeren Raume eines Barometerrohres zum Verdampfen bringt. In diesem Falle kann man die Dampfdichte bei Temperaturen bestimmen, welche $50-100^\circ$ unter dem Siedepunkt der Substanz bei gewöhnlichem Luftdrucke liegen, so daß die Substanz nicht zersetzt wird.

β. Methoden darauf beruhend, daß Lösungen verschiedener Körper, welche in der gleichen Gewichtsmenge des gleichen Lösungsmittels die nämliche Anzahl von Molekülen der gelösten Körper enthalten (sog. äquimolekulare Lösungen)

gleichen osmotischen Druck sowie gleiche Erniedrigung des Gefrierpunktes und des Dampfdruckes (resp. gleiche Erhöhung des Siedepunktes) des Lösungsmittels zeigen (S. 40).

Am leichtesten ist die Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktserniedrigung, die sog. krioskopische oder RAOULTSche Methode.

Man stellt die Gefrierpunktserniedrigung (T) fest, welche einige Gramme (P) einer Substanz vom bekannten Mol.-Gew. in 100 Grammen des Lösungsmittels hervorbringen und berechnet dieselbe auf das Molekulargewicht (M) der betr. Substanz:

$$P : T = M : x; \text{ folglich } T \cdot M = P \cdot x; \text{ folglich } x = \frac{T \cdot M}{P}.$$

Diese auf das Molekulargewicht der betr. Substanz berechnete Gefrierpunktserniedrigung x heißt Molekularverzögerung oder Molekulardepression und ist bei Anwendung der gleichen Menge des gleichen Lösungsmittels für die verschiedensten Substanzen konstant und heißt daher auch Konstante.

Löst man nun einige Gramme (P) einer Substanz von unsicherem Mol.-Gew. in 100 Grammen des Lösungsmittels, dessen Konstante (x) ermittelt wurde und stellt dann die Gefrierpunktserniedrigung (T) fest, so kann man das Molekulargewicht (M) dieser Substanz aus $M = \frac{x \cdot P}{T}$ berechnen.

Z. B. 2,721 g Äthyläther (P) in 100 Tln. Benzol ($x = 49$) gelöst, erniedrigen dessen Gefrierpunkt um $1,826^\circ$ (T), also ist das Mol.-Gew. des Äthyläthers $M = \frac{49 \cdot 2,721}{1,826}$, also = 73, welche Zahl zeigt, daß das für Äthyläther, $(C_2H_5)_2O = 74$ angenommene Mol.-Gew. richtig ist und nicht $\frac{1}{2}$, 2, 3 etc. mal so groß sein kann.

b. Chemische Methoden.

Durch die chem. Untersuchung von Derivaten mancher Verbindungen erhält man einen Minimalwert für deren Molekularformel; hierbei bleibt es zwar ungewiß, ob eine derartige Formel nicht noch zu verdoppeln oder zu verdreifachen ist, aber kleinere und zahlreiche größere Formeln von derselben prozentigen Zusammensetzung werden ausgeschlossen. Eine einwurfsfreie Bestimmung des Molekulargewichtes kann nur nach den physikalischen Methoden erhalten werden.

α . Ist die Verbindung eine Säure oder Base, so kann man durch Analyse ihrer Salze die Molekularformel feststellen, wobei man bei Säuren meistens die

leicht rein zu erhaltenden Silbersalze, bei Basen die Platinchloriddoppelsalze, welche analog den Ammoniumplatinchloridsalzen zusammengesetzt sind, wählt.

Die Essigsäure z. B. ist eine einbasische Säure und daher in einem Moleküle ihrer Salze nur 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom eines einwertigen Metalles ersetzbar. Stellt man nun durch die Analyse fest, wie viel Essigsäure an 1 Atom Silber gebunden ist, so hat man die Molekularformel der Essigsäure minus 1 Atom H.

100 Gewtle. Silberacetat hinterlassen beim Glühen 64,68 Gewtle. Silber, verlieren also 35,32 Gewtle.; der mit einem Atom Silber (108 Gewtle.) im Silberacetat verbundene Essigsäurerest beträgt daher 59 Gewtle., denn

$$64,68 : 35,32 = 108 : 59.$$

Silber. Atom-Gew.
des Silbers.

Da nun in der Essigsäure 1 Atom H durch 1 Atom Ag ersetzt ist, so ist das Mol.-Gew. der freien Essigsäure $59 + 1 = 60$, entsprechend der Formel $C_2H_4O_2$; die Formel kann nicht $C_3H_4O_3$ sein, da dann das Silbersalz $1\frac{1}{3}$ Atome enthalten müßte, was nicht möglich ist, hingegen wären die Formeln $C_4H_8O_4$, $C_6H_{12}O_6$ etc. wohl möglich.

β. Ist die zu untersuchende Substanz weder eine Säure, noch eine Base, noch ohne Zersetzung löslich und nicht in Dampfform überzuführen, so läßt sich häufig ihre Molekularformel doch durch genaues Studium ihrer chemischen Metamorphosen ermitteln.

In manchen Fällen fehlen jedoch auch solche Anhaltspunkte, und man muß sich dann mit der durch die Elementaranalyse gefundenen, einfachsten Formel begnügen, wobei jedoch das Gesetz der paaren Atomzahlen (S. 289) zu berücksichtigen ist.

Bei wasserstoffhaltigen Verbindungen kann man meistens ein Wasserstoffatom durch ein Halogenatom ersetzen und das entstandene Halogensubstitutionsprodukt analysieren; Naphtalin kann nach der Analyse die Formel $C_{10}H_8$ oder ein vielfaches davon haben; die Analyse des Bromnaphtalins zeigt, daß 1 Atom H erst in $C_{10}H_8$ durch ein Atom Brom ersetzt wird; die Formeln $C_{20}H_{16}$, $C_{30}H_{24}$ etc. sind ausgeschlossen, weil keine Verbindungen bekannt sind, in denen $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{24}$ etc. des Wasserstoffs durch Halogene ersetzbar ist.

3. Ermittlung der Konstitutionsformel.

Hat man von einer Verbindung sowohl ihre Zu-

sammensetzung als auch ihre Molekulargröße (empirische Molekularformel) ermittelt, so ist durch die erhaltene Formel die Verbindung noch nicht so charakterisiert, daß eine Verwechslung mit einer anderen unmöglich wäre. Wir sahen bereits, daß es eine große Anzahl isomerer Verbindungen giebt, d. h. Verbindungen, die bei gleicher Zusammensetzung gleiche Molekulargröße besitzen; so lernten wir z. B. S. 282 vier Verbindungen der Formel $C_4H_{10}O$ kennen, und es ist daher nötig, sobald sich nicht aus dem Zusammenhange ergibt, welchen der vier Körper wir meinen, in unserer Formel zugleich die Konstitution oder Struktur, d. h. den inneren Bau, der betreffenden Verbindung auszudrücken.

Der durch die Konstitutionsformel (rationelle Molekularformel) ausgedrückte Aufbau einer Verbindung ist jedoch nicht das Resultat der theoretischen Spekulation, sondern diese Formeln haben den Zweck, uns eine genaue Vorstellung von der chemischen Natur der Verbindung zu geben, uns anzudeuten, aus welchen anderen Verbindungen sie entstanden ist, in welche sie verwandelt werden kann etc.

Die Konstitutionsformeln müssen daher durch das Studium der Umsetzungen, Spaltungen und Bildungsweisen der betreffenden Verbindungen erforscht werden; diese Erforschung ist eine der wichtigsten und interessantesten Aufgaben der Chemie, da durch sie die künstliche Herstellung von technisch oder wissenschaftlich wichtigen Naturprodukten angebahnt wird.

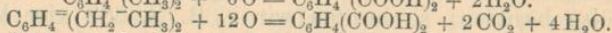
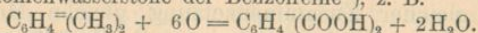
Gewöhnlich sucht man komplizierter aufgebaute Körper in einfachere Stoffe bekannter Konstitutionen zu zerlegen (analytische Methode), oder aus einfacheren Körpern bekannter Konstitution die komplizierter aufgebauten schrittweise darzustellen (synthetische Methode).

a. Analytische Methode.

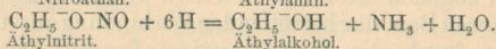
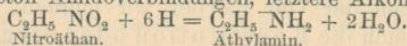
Dieselbe geschieht dadurch, daß man die Verbindung in kohlenstoffärmere Körper bekannter Konstitution zerlegt, oder daß man die Verbindung in einen Körper bekannter Konstitution von gleichem Kohlenstoffgehalte überführt. Außerdem kann die Konstitution oft durch folgende Methoden festgestellt werden:

a. Durch Oxydation (S. 296 a. b. c. e. g.) erkennt man z. B. bei den Alkoholen, ob sie primäre, sekundäre oder tertiäre sind (siehe

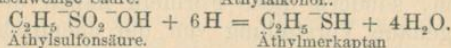
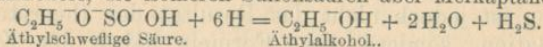
Alkohole), Ketone zerfallen durch Oxydation in Säuren mit weniger Kohlenstoff, wobei die CO-Gruppe meist bei dem Kohlenwasserstoff bleibt. Die aromatischen Verbindungen, welche am Benzolkern kohlenstoffhaltige Seitenketten besitzen, werden leicht oxydiert, indem von der ganzen Seitenkette nur das direkt am Benzolkern befindliche C-Atom in die COOH-Gruppe verwandelt wird, während die anderen C-Atome abgespalten und oxydiert werden (siehe „Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe“), z. B.



β. Durch Reduktion kann man Nitroverbindungen von den isomeren Nitritestern unterscheiden, indem erstere mit naszierendem Wasserstoff Amidoverbindungen, letztere Alkohole geben:



Mit naszierendem Wasserstoff geben primäre Schwefligsäureester Alkohole, die isomeren Sulfonsäuren aber Merkaptane:



γ. Die Abspaltung von Kohlendioxyd giebt oft wichtige Aufschlüsse. Essigsäure mit Ätzkalk erhitzt, liefert Sumpfgas:

$C_2H_4O_2 + CaO = CaCO_3 + CH_4$, Benzoësäure mit Ätzkalk erhitzt, liefert Benzol: $C_7H_6O_2 + CaO = CaCO_3 + C_6H_6$. Hieraus folgt, daß sich Benzoësäure zum Benzol verhält, wie Essigsäure zum Sumpfgas. Solche durch CO_2 -Abspaltung erhaltene Körper führen oft mit Brenz- oder Pyro- beginnende Namen.

b. Synthetische Methode.

Manche organische Körper lassen sich aus ihren Elementen aufbauen. Z. B.: Leitet man Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über glühendes Kupfer, so erhält man Methan: $CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S$. Aus Methan erhält man durch Einwirkung von Chlor das Methylchlorid, CH_3Cl , aus welchem man alle Derivate des Methyls herstellen kann. Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich zu Acetylen, C_2H_2 , welches durch naszierenden Wasserstoff in C_2H_4 und C_2H_6 übergeführt wird, aus welchem wieder zahlreiche andere Verbindungen erhalten werden können. Leitet man Acetylen durch glühende Röhren, so entsteht Benzol, C_6H_6 , der Hauptrepräsentant der aromatischen Reihe, aus welchem eine große Anzahl aromatischer Verbindungen erhalten werden.

Wichtig sind die Gewinnungsmethoden kohlenstoffreicher Verbindungen aus kohlenstoffärmeren. Z. B.:

α. Verwendung des Natriumacetessigesters, siehe diesen.

β. Natriumverbindungen organischer Substanzen werden durch organische Halogenverbindungen derart zersetzt, daß sich Natrium-

haloide bilden und die beiden organischen Stoffe sich vereinigen, z. B. $\text{CH}_3^-\text{Na} + \text{CH}_3\text{Cl} = \text{CH}_3^-\text{CH}_3 + \text{NaCl}$.

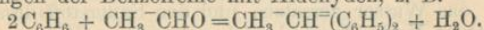
Leitet man Kohlendioxyd durch die Natriumverbindung eines Kohlenwasserstoffes, so entsteht die Karbonsäure der nächst höheren Kohlenstoffreihe, z. B. $\text{CH}_3^-\text{Na} + \text{CO}_2 = \text{CH}_3^-\text{COONa}$.

γ. Die Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, oder die Sulfonsäuren der Benzolreihe, mit Cyankalium (KCN) erhitzt, liefern Cyanide der Kohlenwasserstoffe, in welchen durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd die Cyangruppe (CN) in die Gruppe COOH verwandelt wird. (Siehe Oxalsäurereihe).

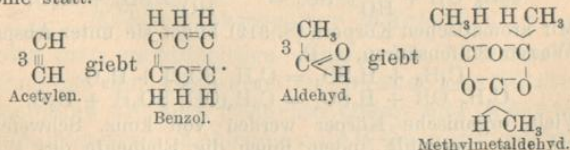
δ. Kondensation. Dieselbe beruht auf dem Zusammentreten zweier oder mehrerer Moleküle gleichartiger oder verschiedener organischer Substanzen zu einem einzigen Moleküle durch Verknüpfung von C-Atomen unter Austritt von H_2O , HCl , NH_3 , CO_2 . Kondensation findet namentlich leicht bei den Aldehyden und Ketonen statt und kann schon durch direktes Aufeinanderwirken zweier Substanzen erfolgen, meistens wird sie aber durch die Anwesenheit bestimmter Stoffe unterstützt, so namentlich durch Aluminiumchlorid, Kaliumbisulfat, wasserfreies Natriumacetat, Natriumhydroxyd, Salzsäure, Schwefelsäure, Zinkchlorid etc.

Aluminiumchlorid bewirkt die Vereinigung von Chlorverbindungen der Methanreihe mit Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$. $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HCl}$. $\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{HCl}$.

Konzentrierte Schwefelsäure veranlaßt die Vereinigung von Verbindungen der Benzolreihe mit Aldehyden, z. B.



ε. Polymerisation. Dieselbe beruht auf dem Zusammentreten mehrerer gleichartiger Moleküle einer einfacher konstituierten organischen Substanz zu einem komplizierteren Molekül ohne Austritt von H_2O etc. Polymerisation findet namentlich bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Aldehyden und Cyanverbindungen, statt. Wenn nämlich in einer Verbindung ein C-Atom ein mehrwertiges Element oder Radikal mit mehr als einer Wertigkeit gebunden enthält, so kann an diesen Stellen eine Lösung bis zur einfachen Bildung stattfinden und die dann freie Wertigkeiten besitzenden Moleküle sich aneinanderketten. Es findet also hier nicht wie bei der Kondensation eine ausschließliche Verknüpfung der Moleküle durch C-Atome statt.



• Polymerisationen, bei welchen in den zusammentretenden Mole-

külen Verschiebung von Atomen stattfindet, heißen meistens Kondensationen. Z. B. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$. Bei dieser sog. Aldolkondensation tritt ein H-Atom aus einem Molekül in das andere.

c. Physikalische Erforschung der Molekularstruktur, siehe physik. Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen (S. 301).

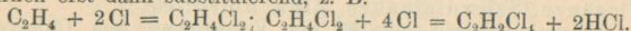
Umwandlungen und Zersetzungen der Kohlenstoffverbindungen.

1. Einwirkung chemischer Agenzien.

a. Atmosphärischer Sauerstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur auf einige Verbindungen ein; in der Glühhitze jedoch verbrennt er sämtliche.

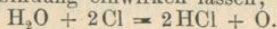
Aktiver oder naszierender Sauerstoff (aus Braunstein oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure etc.) vereinigt sich entweder direkt oder entzieht Wasserstoff in Form von Wasser oder vollbringt beides gleichzeitig.

b. Halogene wirken substituierend; ungesättigte Verbindungen führen sie durch ihre Addition in gesättigte über und wirken erst dann substituierend, z. B.

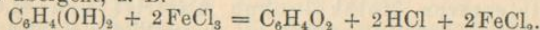


Jod wirkt nur substituierend bei Gegenwart oxydierender Substanzen (HgO , HJO_3 etc.), welche die mitentstehende HJ zerstören, da diese sonst die gebildeten Jodide wieder reduziert. $\text{CH}_4 + \text{J}_2 = \text{CH}_3\text{J} + \text{HJ}$. $\text{CH}_3\text{J} + \text{HJ} = \text{CH}_4 + \text{J}_2$.

Bei Gegenwart von Wasser wirken die Halogene oxydierend, indem sie das Wasser zersetzen und den Sauerstoff desselben auf die organische Verbindung einwirken lassen, z. B.

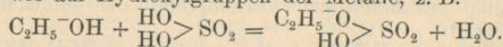


Ferrichlorid wirkt gelinde oxydierend, indem es in Ferrochlorid übergeht, z. B.

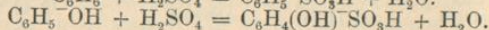
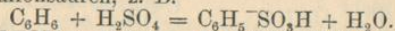


c. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ersetzen die alkoholische Hydroxylgruppe (S. 317) durch Chlor, Brom oder Jod, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$; durch überschüssige Jodwasserstoffsäure werden jedoch die gebildeten Jodide reduziert (siehe b).

d. Schwefelsäure wirkt auf die alkoholischen Hydroxylgruppen, wie auf Hydroxylgruppen der Metalle, z. B.



Mit aromatischen Körpern (S. 312) bildet sie unter Abspaltung von Wasser Sulfonsäuren, z. B.



Viele organische Körper werden von konz. Schwefelsäure zersetzt oder verkohlt, indem ihnen die Elemente des Wassers entzogen werden.