

Verwesung nennt man die durch den atmosphärischen Sauerstoff stattfindende allmähliche Oxydation (S. 65) der bei der Fäulnis entstandenen intermediären Zersetzungsprodukte in die Endprodukte Kohlendioxyd, Wasser und Ammoniak, event. Salpetersäure (S. 127), unter Mitwirkung eines organisierten Ferments. Während bei Fäulnis unter Abschlufs der Luft stets kohlenstoffreiche Massen zurückbleiben, endigt der Prozeß bei Gegenwart von Luft (allerdings oft erst nach langer Zeit) mit dem völligen Verschwinden der organischen Substanz, da diese zuletzt vollkommen in Kohlendioxyd, Wasser und Ammoniak zerfällt.

Vermoderung nennt man die bei sehr mangelhaftem Luftzutritt, also sehr langsam, erfolgende Zersetzung der intermediären Fäulnisprodukte, wobei wegen mangelnden Sauerstoffes der Wasserstoff zum Teil mit dem Kohlenstoff als Sumpfgas austritt.

Humus nennt man die braunen und schwarzen, unkrystallisierbaren Stoffe, welche bei der Vermoderung und Verwesung der Pflanzen- und Tierstoffe als Zwischenprodukte auftreten.

Physikalische Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen.

1. Molekularvolumen

oder spezifisches Volumen der Moleküle nennt man die relativen Räume, welche die Molekulargewichte verschiedener Körper einnehmen, wobei konventionell für gasförmige Körper Wasserstoff, für flüssige und feste Körper Wasser als Vergleichungseinheit dient. (Siehe S. 44, Anmerkung.)

Man findet die Molekularvolumina mittels Division des Molekulargewichtes des Körpers durch sein spez. Gewicht.

Die spez. Gewichte isomerer Verbindungen sind verschieden.

a. Molekularvolumen gasförmiger Körper. Essigsäure Mol.-Gew. 60, hat im Gaszustande die Dichte 30. 30 Gewtle. erfüllen 1 Vol., folglich erfüllen 60 Gewtle. x Vol. oder

$$30 : 1 = 60 : x. \quad x = 60 : 30. \quad x = 2.$$

Ebenso findet man das Molekularvolumen aller anderen Gase = 2.

b. Molekularvolumen flüssiger und fester Körper. Dasselbe wird erhalten, wenn man sie bei bestimmten Temperaturen, z. B. bei ihren Siede- resp. Schmelzpunkten vergleicht. Z. B. Äthylalkohol, Mol.-Gew. 46, hat bei seinem Siedepunkt das spez. Gew. 0,736, also das Molekularvol. $0,736 : 46 = 62,5$, d. h. die dem Molekulargewichte des Äthylalkohols entsprechende Gewichtsmenge nimmt bei ihrem Siedepunkte (78°) 62,5 Raumteile ein.

Das Mol.-Volumen kann mitunter Aufschlüsse über die Konstitution der betr. Körper geben. So zeigen z. B. manche homologe Reihen für jede Zunahme von CH_2 eine Zunahme des Mol.-Vol. von annähernd 22 (Äthylalkohol, spez. Vol. = 62,5, Butylalkohol, spez. Vol. = 84,8 etc.), wenn sie dieselbe Atomverkettung besitzen und lassen sich in vielen Fällen Abweichungen auf andere Atomverkettungen zurückführen. Für H-Atome in org. Verbindungen

eintretende Cl- oder Br-Atome nehmen einen größeren Raum ein, wenn sie an ein und dasselbe C-Atom gebunden sind, als wenn an verschiedene C-Atome. In Benzol für H-Atome eintretende Radikale nehmen mehr Raum ein, wenn sie in Parastellung sind, als wie in Metastellung und in dieser mehr als in Orthostellung etc.

2. Schmelz- und Siedepunkte.

Isomere Körper haben verschiedene Schmelz- und Siedepunkte. Im allgemeinen ist ein organischer Körper umso leichter schmelzbar oder flüchtig, je einfacher das Molekül desselben konstituiert ist; je komplizierter dasselbe ist, um so höher liegt Schmelz- und Siedepunkt, und um so leichter findet Zersetzung beim Erhitzen statt.

Jede Kohlenstoffverbindung zeigt in reinem Zustande, wenn sie überhaupt schmelzbar und flüchtig ist, einen bestimmten Schmelz- resp. Siedepunkt, welche Punkte daher stets zur Charakterisierung der Substanz festgestellt werden müssen und deren Konstanz eines der besten Zeichen der Reinheit der Substanz ist.

Gemenge von Körpern mit verschiedenem Siedepunkt kann man häufig durch fraktionierte Destillation (S. 73) trennen. Viele Körper, die an der Luft sich beim Sieden zersetzen, lassen sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren.

Die Siedepunkte lassen gewisse Beziehungen zur Zusammensetzung org. Körper erkennen, besonders sind in einigen homologen Reihen die Siedepunktdifferenzen annähernd proportional den Zusammensetzungs-differenzen; diese Siedepunktdifferenzen sind jedoch bei den verschiedenen homologen Reihen verschiedene, z. B.:

		Siedepunkt.	
Äthylalkohol	C_2H_6O	78,4°	} 19 Differenz.
Normalpropylalkohol	C_3H_8O	97,4°	
Normalbutylalkohol	$C_4H_{10}O$	117,0°	} 19,6 „
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	119°	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	141°	} 22 „
Normalbuttersäure	$C_4H_8O_2$	162°	

Die Siedepuntsbestimmung ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Erforschung der Konstitution. Homologe Verbindungen mit gleicher Atomverkettung zeigen annähernd gleiche Abstände der Siedepunkte, während isomere Verbindungen mit anderer Atomverkettung erheblich im Siedepunkt abweichen. Bei den isomeren aliphatischen Verbindungen hat die normale Verbindung stets den höchsten Siedepunkt; je mehr die Kohlenstoffkette verzweigt ist, desto niedriger ist der Siedepunkt.

Die Schmelzpunkte zeigen gleichfalls gewisse Beziehung zur Konstitution der Verbindungen.

Unter den disubstituierten Benzolverbindungen besitzt die Paraverbindung fast stets einen höheren Schmelzpunkt als die Ortho- und Metaverbindung.

Bei den normalen Säuren der Ameisensäure- und Oxalsäurereihe erhöht der Eintritt einer CH_2 -Gruppe den Schmelzpunkt, während der nächste ihn wieder erniedrigt, so daß

also Glieder mit ungeraden C-Atomen niedriger schmelzen, als die beiden benachbarten mit geraden C-Atomen. Z. B. schmilzt Ameisensäure, CH_2O_2 , bei $+8,4^\circ$, Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, bei $+17^\circ$, Propionsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, bei -24° , Buttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, bei $+7^\circ$.

Bei isomeren Körpern ist der Schmelzpunkt um so höher, je mehr CH_3 -Gruppen vorhanden sind etc.

3. Optisches Verhalten.

a. Lichtbrechung. Wie alle durchsichtigen Substanzen haben auch die Kohlenstoffverbindungen ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen, wobei bekanntlich der Quotient aus dem Sinus des Brechungswinkels (r) in den Sinus des Einfallswinkels (i) für jede Substanz eine konstante Größe ist, welche Brechungskoeffizient oder Brechungsindex (n) genannt wird.

$$\text{Sin. } r : \text{Sin. } i = n.$$

Der Brechungskoeffizient wechselt mit der Temperatur, also mit dem spezifischen Gewichte (d) der Substanz; der Ausdruck $\frac{n-1}{d}$

ist aber erfahrungsgemäß für alle Temperaturen nahezu konstant und heißt spezifisches Brechungsvermögen.

Das Produkt aus dem spezifischen Brechungsvermögen der Elemente mit deren Atomgewicht heißt Atomrefraktion.

Das Produkt aus dem spezifischen Brechungsvermögen mit dem Molekulargewichte wird Molekularbrechungsvermögen oder Molekularrefraktion genannt.

Die Molekularrefraktion einer flüssigen Kohlenstoffverbindung ist gleich der Summe der Atomrefraktionen. Jedoch nur einwertige Elemente zeigen konstante Atomrefraktion, bei mehrwertigen Elementen hängt dieselbe von der Bindungsweise ab und wird durch doppelte oder dreifache Bindung entsprechend erhöht. Hierdurch gelingt es, aus der Molekularrefraktion einen Schluß auf die Konstitution einer Verbindung zu ziehen.

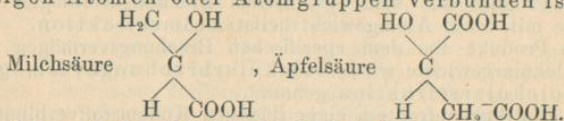
In homologen Reihen wächst die Molekularrefraktion konstant um etwa 4,5 für jede CH_2 -Gruppe.

b. Ablenkung der Polarisationssebene. Viele anorganische und organische Verbindungen drehen die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahls nach rechts oder links und heißen deshalb rechts- oder linksdrehend, im allgemeinen optisch aktiv oder zirkularpolarisierend. Eine Anzahl dieser Verbindungen thut dies nur im festen, kristallisierten Zustande und die Drehung hört auf, wenn diese Verbindungen durch Auflösen oder Schmelzen in den flüssigen Zustand übergehen; hierher gehören nur einige organische Verbindungen. Eine viel größere Anzahl von Verbindungen, und zwar nur solche des Kohlenstoffs, sind im flüssigen, einige davon im flüssigen und auch im gasförmigen Zustande optisch aktiv.

Die Größe der Drehung einer Flüssigkeit ist proportional der Länge der Flüssigkeitsschicht und deren Gehalte an optisch aktiver Substanz, so daß man aus dem Drehungswinkel die Menge der gelöst vorhandenen Substanz berechnen kann.

Spezifische Drehung eines Körpers nennt man den Winkel, um welchen die Polarisationssebene durch eine Flüssigkeitsschicht gedreht wird, welche ein Dezimeter lang ist und im Kubikzentimeter ein Gramm der Substanz aufgelöst enthalten würde. Die Art und GröÙe der Drehung einer Substanz ist eine konstante GröÙe und gehört zu den charakteristischen Merkmalen der Substanz.

Bei den Körpern, welche die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nur im kristallisierten Zustande ablenken, läÙt sich diese Eigenschaft durch die Anordnung der Moleküle selbst erklären; in flüssigen oder gelösten und noch mehr in gasförmigen Substanzen läÙt sich hingegen nicht annehmen, daÙ diese Ablenkung durch eine bestimmte Lagerung der Moleküle selbst bedingt sei, da hier frei bewegliche Moleküle vorhanden sind und daher der Anordnung der Atome im Molekül ein Einfluss auf die Lichtebene zugeschrieben werden muÙ. Es hat sich nun in der That gezeigt, daÙ alle organischen Verbindungen, welche geschmolzen, gelöst oder gasförmig optisch aktiv sind, mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, d. h. ein C-Atom, welches mit vier ungleichartigen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist, z. B.



Die optische Aktivität bleibt bei allen Reaktionen erhalten, welche die Asymmetrie nicht aufheben; wird aber z. B. in vorstehenden Formeln nur eine OH-Gruppe durch ein H-Atom ersetzt, so verschwindet mit der Asymmetrie die optische Aktivität.

Die Anwesenheit eines asym. C-Atoms bedingt jedoch nicht immer optische Aktivität, denn alle Verbindungen, welche optisch aktiv auftreten, sind auch in einer optisch inaktiven Form bekannt, welche durch Zusammentritt von gleichviel Molekülen der links- und rechtsdrehenden Modifikationen entsteht.

Diese inaktive Modifikation kann einerseits durch Mischen der beiden entgegengesetzt optisch aktiven Modifikationen dargestellt, andererseits in dieselben zerlegt werden. Sie wird auch razemische oder traubensäurige Modifikation genannt, im Gegensatz zu einer zweiten, nicht spaltbaren inaktiven Modifikation, welche bei Verbindungen mit zwei asym. C-Atomen auftreten kann (S. 308 a.).

Verbindungen mit asym. C-Atomen erhält man in optisch aktiver Form nur dann, wenn man sie aus Naturprodukten oder durch Gärungsprozesse abscheidet oder aus anderen optisch aktiven Substanzen herstellt. Aus inaktiven Verbindungen erhält man auf synthetischem Wege stets wieder inaktive Modifikationen, welche erst zerlegt werden müssen, um optisch aktiv zu werden, da bei der Entstehung genau so viele rechtsdrehende wie linksdrehende

Moleküle gebildet werden und infolge dessen Inaktivität entsteht. Die Zerlegung geschieht mit Hilfe gewisser Pilze, welche die eine Modifikation aufzuehren, die andere aber zurücklassen, oder durch Herstellung von Strychnin-, Brucin-, Morphin-, Cinchoninsalzen, wobei beim Abdampfen eine Modifikation zuerst auskristallisiert (siehe ferner Asparagin-, Äpfel-, Milch-, Traubensäure, Asparagin, die künstlichen Zuckerarten etc.).

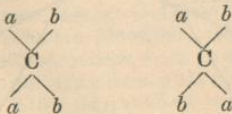
Andererseits lassen sich auch viele aktive Verbindungen in inaktive überführen, wenn man dieselben für sich oder mit Wasser erhitzt oder ihre Lösung mit gewissen Substanzen versetzt. Auch lassen sich manche rechtsdrehende Körper in linksdrehende, und umgekehrt, überführen, wenn man dieselben mit Pyridin oder Chinolin auf 140° – 170° erhitzt.

4. Farbe.

Die meisten organ. Verbindungen sind farblos, jodhaltige und Nitroverbindungen sind häufig gelb oder rot. Manche Verbindungen, namentlich des Triphenylmethans und Azobenzols, werden durch Eintritt der Gruppe OH oder NH_2 zu Farbstoffen oder zu Muttersubstanzen derselben (Chromogenen).

Stereochemie

oder Raumchemie nennt man jenen Teil der theoretischen Chemie, welcher durch Annahme einer räumlichen Anordnung der Atome im Molekül die bisher gebräuchliche Struktur- oder Konstitutionstheorie erweitert und ergänzt, was allerdings vorläufig nur bei gewissen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen notwendig ist. Wie schon erwähnt (S. 31), veranschaulichen die gebräuchlichen Struktur- oder Konstitutionsformeln die Aneinanderkettung der Kohlenstoffatome und die Verteilung der mit denselben verbundenen Atome und Radikale derart, daß das Formelbild stets in einer Ebene liegend angenommen wird. Da aber in Wirklichkeit gleich allen komplizierteren Körpern auch die einfachsten, die Moleküle, dreidimensional sein müssen, so kommt durch die bis jetzt gebräuchliche Formelschreibung die Anschauung über die Verteilung der Atome im Raume nur teilweise zum Ausdruck, ja sie steht sogar mit manchen Thatsachen im Widerspruch. So wären z. B. bei der Lagerung der vier Valenzen (S. 282) des Kohlenstoffs in einer Ebene von allen Verbindungen der Formel Ca_2b_2 (wobei a, b, c, d etc. einwertige verschiedenartige Gruppen*) bedeuten) je zwei Isomere möglich, indem nämlich a und b einmal benachbart, einmal getrennt liegen können:



*) Der Ausdruck „eine Gruppe“ ist in diesem Kapitel jedesmal zu vervollständigen in „ein Atom oder eine Atomgruppe“.