

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).

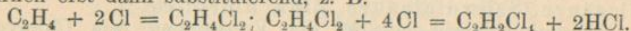
Umwandlungen und Zersetzungen der Kohlenstoffverbindungen.

1. Einwirkung chemischer Agenzien.

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

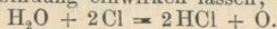
Aktiver oder naszierender Sauerstoff (aus Braunstein oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure etc.) vereinigt sich entweder direkt oder entzieht Wasserstoff in Form von Wasser oder vollbringt beides gleichzeitig.

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

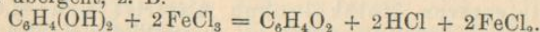


Jod wirkt nur substituierend bei Gegenwart oxydierender Substanzen (HgO , HJO_3 etc.), welche die mitentstehende HJ zerstören, da diese sonst die gebildeten Jodide wieder reduziert. $\text{CH}_4 + \text{J}_2 = \text{CH}_3\text{J} + \text{HJ}$. $\text{CH}_3\text{J} + \text{HJ} = \text{CH}_4 + \text{J}_2$.

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.

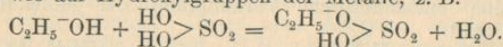


Ferrichlorid wirkt gelinde oxydierend, indem es in Ferrochlorid übergeht, z. B.

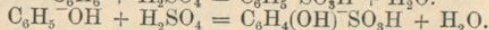
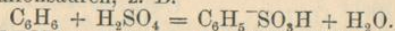


c. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ersetzen die alkoholische Hydroxylgruppe (S. 317) durch Chlor, Brom oder Jod, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$; durch überschüssige Jodwasserstoffsäure werden jedoch die gebildeten Jodide reduziert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



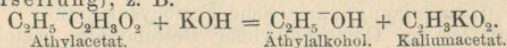
Viele organische Körper werden von konz. Schwefelsäure zersetzt oder verkohlt, indem ihnen die Elemente des Wassers entzogen werden.

e. Salpetersäure wirkt auf die alkoholische Hydroxylgruppe wie auf die Hydroxylgruppe der Metalle, z. B. $C_2H_5OH + HNO_3 = C_2H_5NO_3 + H_2O$. Auf aromatische Körper wirkt sie derart, daß ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch NO_2 ersetzt werden, z. B. $C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$; $C_6H_5OH + HNO_3 = C_6H_4(OH)NO_2 + H_2O$. In vielen Fällen wirkt die Salpetersäure oxydierend, wobei nicht selten ein Teil des Kohlenstoffes in Oxalsäure oder Kohlendioxyd übergeführt wird.

f. Naszierender Wasserstoff (Natriumamalgam oder Magnesiumamalgam, S. 219, + Wasser) wirkt reduzierend, wobei eine einfache Addition, eine Sauerstoffentziehung oder beides zugleich stattfindet, z. B. $C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$; chlor-, brom- und jodhaltigen Substitutionsprodukten entzieht der Wasserstoff das Chlor, Brom oder Jod und tritt an deren Stelle, so daß auf diese Art die ursprüngliche Verbindung regeneriert wird.

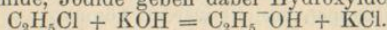
Ähnlich reduzierend wirken Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Zinnchlorür und Salzsäure, Zinkstaub und Natriumhydroxyd, Zink oder Eisen mit Säuren, ferner HJ.

g. Kalium- oder Natriumhydroxyd zersetzen in wässriger oder weingeistiger Lösung die Ester oder zusammengesetzten Äther (sog. Verseifung), z. B.

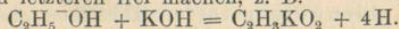


Äthylacetat. Äthylalkohol. Kaliumacetat.

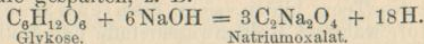
Chloride, Bromide, Jodide geben dabei Hydroxylderivate, z. B.



Feste Alkalihydroxyde wirken, mit organischen Körpern geschmolzen, oxydierend, indem sie Sauerstoff für Wasserstoff substituieren und letzteren frei machen, z. B.

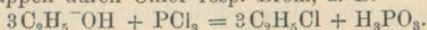


Häufig werden dabei komplizierte Moleküle in mehrere einfache Säuremoleküle gespalten, z. B.



Glykose. Natriumoxalat.

h. Phosphortrichlorid und Phosphortribromid ersetzen Hydroxylgruppen durch Chlor resp. Brom, z. B.



i. Phosphorpentasulfid ersetzt den Sauerstoff der Hydroxylgruppen durch Schwefel: $5C_2H_5OH + P_2S_5 = 5C_2H_5SH + P_2O_5$.

k. Wasser verbindet sich direkt oder es bewirkt (was meistens der Fall) Spaltungen. Diese, durch Erhitzen unter Druck beschleunigte, Spaltung unter Aufnahme von Wasser heißt Hydrolyse.

2. Einwirkung der Wärme.

Setzt man nichtflüchtige organische Substanzen bei Luftabschluß der Hitze aus (trockene Destillation), so gruppieren sich ihre Elemente anders und es entstehen neben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasser etc. zahlreiche organische Verbindungen von einfacherer Zusammen-

setzung, und Kohle bleibt zurück. Auch die bei gewissen Temperaturen unzersetzt flüchtigen Verbindungen werden unter Abscheidung von Kohle zersetzt, wenn man sie in Dampfform durch glühende Röhren leitet.

Die so entstehenden zahlreichen flüchtigen Verbindungen lassen sich teilweise in gekühlten Vorlagen verdichten, teilweise aber verbleiben sie in Gasform. Das Verdichtete besteht aus zwei Schichten, einer wässrigen, welche verschiedene Körper gelöst enthält und einer meist dunkel gefärbten Schicht, welche Teer genannt wird.

a. Bei der trockenen Destillation von Braun- und Steinkohlen etc., bituminösen Schiefnern und Torf (z. B. bei der Leuchtgasfabrikation) erhält man die Zersetzungsprodukte als Leuchtgas, Ammoniakwasser (S. 298), Teer und Koks.

Leuchtgas enthält flüchtige Kohlenwasserstoffe der Methan-, Äthylen-, Acetylen- und aromatischen Reihe, sowie etwas Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Ammoniak, Luft und Wasserdampf, ferner, wenn schlecht gereinigt, auch Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd. (Gasreinigungsmasse siehe Ferrocyankalium.)

Teer ist ein Gemenge vieler Bestandteile, welche durch fraktionierte Destillation getrennt und nach ihrem chemischen Verhalten in Gruppen verteilt werden können.

Teer aus Torf, Braunkohlen etc. besitzt eine andere Zusammensetzung (siehe Paraffine) wie Steinkohlenteer, welcher letztere in folgende Hauptgruppen zerlegt werden kann:

α. Die Kohlenwasserstoffe. Dieselben sind indifferent, weder in verd. Säuren noch in Alkalien löslich. Hierher gehören Benzol, Toluol, Xylol, Styrol, Naphthalin, Anthracen, welche den größten Teil des Teers bilden (siehe Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe), während Kohlenwasserstoffe der Methanreihe nur in geringer Menge vorkommen.

β. Die Phenole, z. B. die sog. Karbolsäure und die Kresole bilden den zweitgrößten Bestandteil des Steinkohlenteers, sie lösen sich in Alkalien und sind unlöslich in verdünnten Säuren.

γ. Basische, stickstoffhaltige Körper, z. B. Anilin, Pyridin, Toluidin. Dieselben kommen in so geringer Menge vor, daß sich deren Darstellung aus dem Steinkohlenteer nicht lohnt. Sie sind löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

b. Bei der trockenen Destillation des Holzes erhält man die gleichen Gase wie bei der Steinkohlendestillation, ferner eine wässrige Flüssigkeit, welche vorwiegend Essigsäure, Holzgeist und Aceton enthält, sowie Holzteer, welcher namentlich Phenole, Kreosot, Paraffine enthält, während Holzkohle den Rückstand bildet. *Pix liquida, officineller Holzteer, wird durch trockene Destillation von Nadelhölzern gewonnen; durch Schütteln desselben mit Wasser wird *Aqua Picis erhalten.

c. Durch trockene Destillation eines in Tirol vorkom-

menden, versteinerte Fische führenden, bituminösen Schiefers erhält man eine ölige, etwa 11% gebundenen Schwefel enthaltende Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure behandelt die Ichthyolsulfonsäure $C_{25}H_{30}S(SO_3H)_2$ bildet, deren Ammoniumsalz als Ichthyol mediz. Anwendung findet. Beide sind braune Flüssigkeiten.

Thyol heißt ein Ersatzmittel des Ichthyols, aus Braunkohlenteer durch Erhitzen mit Schwefel und folgendem Behandeln mit Schwefelsäure in braunen, löslichen Blättchen entstehend.

Tumenol, Bitumenol, Acid. sulfotumenolicum, aus dem Destillate bituminöser Gesteine gewonnener, mit H_2SO_4 behandelter Teer, bildet eine braune, zähe, lösliche Masse.

3. Einwirkung von Fermenten.

(Gärung, Fäulnis, Verwesung.)

Fermente nennt man stickstoffhaltige, organische Körper, welche unter geeigneten Umständen befähigt sind, durch ihre bloße Gegenwart selbst in geringen Mengen die chemische Umsetzung großer Mengen gewisser organischer Verbindungen zu bewirken, ohne selbst eine Zersetzung zu erleiden. Die Fermente zerfallen in organisierte oder geformte (Hefe und andere Pilzarten) und in ungeformte oder Enzyme. Von organisierten Fermenten genügen schon sehr kleine Mengen, um sehr große Quantitäten zersetzbarer Stoffe zu zerlegen, indem sich diese Fermente während des durch sie veranlassten Spaltungsprozesses mit großer Schnelligkeit vermehren. Zu dieser Entwicklung und Vermehrung ist jedoch die Anwesenheit gewisser Nährstoffe notwendig, namentlich die von stickstoffhaltigen Körpern und von anorganischen Salzen (Alkaliphosphaten und Alkalisulfaten). Ihre Wirkung beruht jedenfalls auf der Absonderung eines Enzyms (S. 300).

Bei den ungeformten Fermenten oder Enzymen findet während der Gärung keine Neubildung derselben statt; sie können daher nur eine bestimmte Menge des zersetzungsfähigen Körpers zerlegen; die ungeformten Fermente sind den Eiweißkörpern ähnliche Verbindungen.

Die durch die Fermente erfolgende Spaltung organischer Körper in einfachere Verbindungen bezeichnet man im allgemeinen als Gärung.

Als Gärung im engeren Sinne oder eigentliche Gärung bezeichnet man den Zerfall der Zucker-

arten unter der Einwirkung von Fermenten; hierher gehört die alkoholische, die Buttersäure-, die Milchsäure- und die schleimige Gärung.

Die Zuckerarten sind rein unveränderlich, werden aber durch organisierte Fermente in einfachere Verbindungen gespalten, wenn die angeführten allgemeinen Bedingungen vorhanden sind, sowie eine bestimmte Verdünnung der Lösung, Anwesenheit von Eiweißstoffen und anorganischen Salzen; deshalb gehen zuckerhaltige Pflanzensäfte an der Luft, aus welcher sie Pilzsporen aufnehmen, von selbst in Gärung über, reine Zuckerlösungen und konzentrierte (eingedampfte), zuckerhaltige Pflanzensäfte aber nicht.

Als Gärung im weiteren Sinne bezeichnet man den Prozeß der Fäulnis, Verwesung, Essigsäuregärung, Spaltung der Glykoside durch Fermente, Umwandlung der Stärke durch Diastase etc. Die eigentliche Gärung, die Fäulnis und die Verwesung werden durch organisierte Fermente hervorgerufen.

Von den diese Vorgänge hervorrufenden, kleinen Organismen bewirken vorzüglich Sprosspilze Gärung, Spaltpilze Fäulnis, Schimmelpilze Verwesung. Für die Praxis der Gärungsgewerbe ist äußerst wichtig, daß in säurefreien Lösungen nur Spaltpilze, von 0,5 Proz. Säure an nur Sprosspilze, von 5 Proz. Säure an nur Schimmelpilze gedeihen. Die alkoholische Gärung kann auch durch ein Zymase genanntes Enzym hervorgebracht werden, auf welches jedenfalls auch die Wirkung der Hefe zurückzuführen ist. Allgem. Bedingungen für Gärung oder Fäulnis sind:

a. Gegenwart von Luft als Träger der Pilzkeime; hat die Umsetzung begonnen, so ist eine weitere Zufuhr von Luft unnötig.

b. Gegenwart von Wasser.

c. Temperatur über 0° und unter 100° , da bei 0° die Organismen sich nicht entwickeln können, bei 100° aber meistens getötet werden. Jede Art von Gärung verläuft zwischen bestimmten, ihr besonders zusagenden Temperaturgrenzen am besten.

d. Abwesenheit von fäulniswidrigen oder gärungshemmenden (antiseptischen oder antizymotischen) Mitteln, wie arsenige Säure, Chlor, Metallsalze, Salicylsäure, Xanthogenate, Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff, Gerbstoff, Karbolsäure, Kreosot, Thymol etc.; hierher gehören auch Alkohol, Kochsalz, Zucker, weil sie das zur Zersetzung erforderliche Wasser entziehen und binden.

Fäulnis nennt man eine mit üblen Gerüchen (infolge des Auftretens flüchtiger, riechender Stoffe) verbundene Gärung gewisser organischer Substanzen, namentlich der Eiweißkörper, welche stattfindet, sobald dieselben dem Einflusse der Lebsthätigkeit entzogen sind. Die Fäulnisprodukte sind im allgemeinen nicht verschieden von den Zersetzungsprodukten, welche bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf die betreffenden Substanzen entstehen („siehe Eiweißkörper“).

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