

# Organischer Theil.

## Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

### Allgemeines.

Der Name „Organische Chemie“ wurde von dem französischen Chemiker Lemery in dessen Werk „Cours de chimie“ 1675 zuerst gebraucht. Stahl, der sich durch Aufstellung der Phlogistontheorie bekannt gemacht hat, unterschied die Organische Chemie von der Anorganischen, indem er zu der ersteren alle diejenigen Körper rechnete, welche das Phlogiston in besonders grosser Menge enthielten, während die in das Gebiet der anorganischen Chemie gehörenden Körper zumeist unverbrennlich wären.

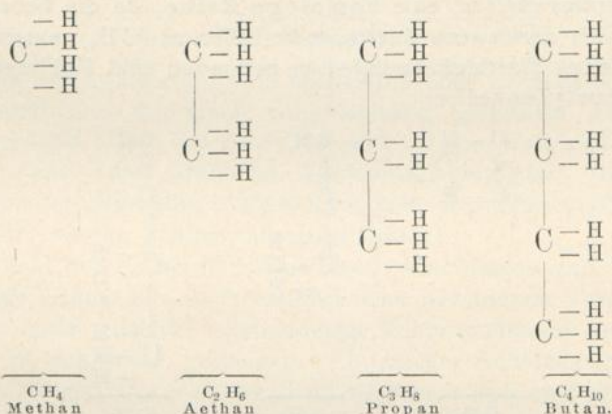
Lavoisier bezeichnete die anorganische Chemie als „die Chemie der einfachen Radikale“, die organische dagegen als „die Chemie der zusammengesetzten Radikale“, und Berzelius schloss sich in seiner 1817 erschienenen Organischen Chemie dieser Ansicht an, um jedoch 1827 in der zweiten Auflage seines Werkes mit einer neuen Begriffsbestimmung vor die Chemiker zu treten. Hiernach sollte die Anorganische Chemie die Chemie der Mineralsubstanzen, die Organische Chemie die Chemie der ausschliesslich im thierischen oder pflanzlichen Organismus gebildeten Stoffe umfassen, zu deren Entstehen die Mitwirkung der Lebenskraft als nothwendig bezeichnet wurde. Diese irrthümliche Ansicht, welche Berzelius zwar später wieder fallen liess, wurde jedoch erst 1828 durch Wöhler völlig gestürzt, welcher die künstliche Darstellung des Harnstoffs, dieses bis dahin nur als thierisches Stoffwechselprodukt bekannten Körpers, lehrte.

Und so griff Liebig in der 1832 von ihm durchgesehenen und neu herausgegebenen Geiger'schen Chemie wieder auf Lavoisier's Definition zurück. In den vierziger Jahren wies sodann Gebhardt auf den Kohlenstoff als den Bestandtheil aller organischen Verbindungen „par excellence“ hin, und Kekulé war es, der den letzten

entscheidenden Schritt that und die Organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen bezeichnete.

Bereits im Anorganischen Theil wurde bei Beschreibung des Kohlenstoffs und seiner einfacheren Verbindungen darauf hingewiesen, dass zufolge der grossen Neigung der Kohlenstoffatome, sich unter einander zu verbinden, d. h. dass von den vier Werthigkeitseinheiten eines Kohlenstoffatoms ein, zwei oder drei Einheiten zur Bindung mit anderen Kohlenstoffatomen benutzt werden können, die so ausserordentlich grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen erklärlich gemacht wird, trotzdem nur wenige Elemente sich an denselben betheiligen.

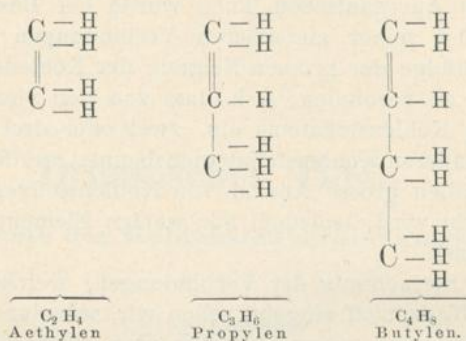
Schon bei Betrachtung der Verbindungen, welche der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff eingeht, sehen wir, wie durch die Bindung von Kohlenstoffatomen unter einander eine grosse Reihe von verschiedenen Verbindungen, Kohlenwasserstoffen, möglich ist:



Man gelangt so zu einer Reihe, deren nächstfolgendes Glied von dem vorhergehenden sich durch ein Mehr von  $CH_2$  unterscheidet. Diese Reihe, welche nach ihrem Anfangsglied, dem Methan, Methanreihe genannt wird, lässt sich durch die allgemeine Formel  $C_n H_{2(n+1)}$  ausdrücken. Die benachbarten Glieder dieser Reihe sind also durch eine bestimmte Differenz ( $CH_2$ ) von einander unterschieden. Die Körper bilden daher eine homologe Reihe.

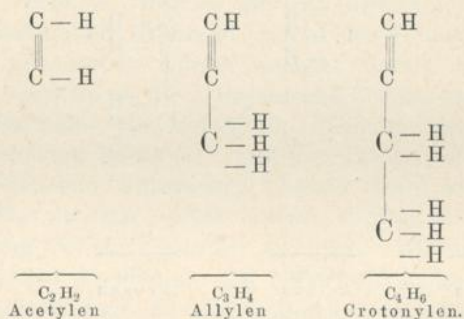
Während bei den Gliedern der Methanreihe je zwei Kohlenstoffatome nur mit einer Werthigkeitseinheit an einander gekettet sind, giebt es auch Kohlenwasserstoffverbindungen, in welchen Kohlenstoffatome mit zwei oder drei Werthigkeitseinheiten unter einander verbunden sind.

Mit zwei Werthigkeitseinheiten gebunden sind Kohlenstoffatome in der Aethylenreihe:



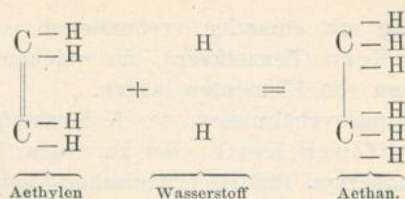
Auch die Aethylenreihe, welche der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  entspricht, ist eine homologe Reihe, da die benachbarten Glieder sich durch eine feststehende Differenz ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) unterscheiden.

Mit drei Werthigkeitseinheiten gebunden sind Kohlenstoffatome in der Acetylenreihe:

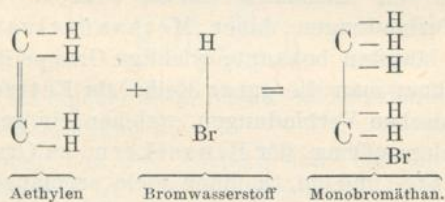


Für die Acetylenreihe, welche aus den vorstehend erörterten Gründen gleichfalls eine homologe Reihe genannt wird, gilt die allgemeine Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2(n-1)}$ .

Die doppelten oder dreifachen Bindungen von Kohlenstoffatomen in den genannten beiden Reihen lassen sich unter gewissen Bedingungen lösen und in einfache Bindungen überführen, wodurch dann Abkömmlinge der Methanreihe gebildet werden. Lässt man z. B. auf Aethylen bei Glühhitze Wasserstoff einwirken, so entsteht Aethan:

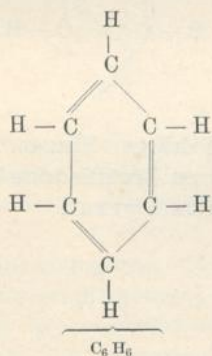


Ferner, behandelt man Aethylen bei 100° mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so bildet sich ein Abkömmling des Aethans, das Monobromäthan, ein Aethan, in welchem ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt ist:



Durch die Anlagerung von Wasserstoff oder Bromwasserstoff an das Molekül des Aethylens wird letzteres gleichsam gesättigt. Man bezeichnet daher das Aethylen und andere Verbindungen, in welchen zwei- oder dreifache Kohlenstoffbindungen durch Addition anderer Elemente aufgehoben und in einfache Bindungen übergeführt werden können, als ungesättigt.

Die Zahl der Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen und ihrer Abkömmlinge erfährt nun noch dadurch eine bedeutende Vermehrung, dass die unter einander verbundenen Kohlenstoffatome sich ringförmig zu schliessen vermögen. Ein solcher Kohlenstoffring liegt in einem Körper vor, von welchem wiederum sich eine grosse Anzahl Abkömmlinge ableitet. Dieser Körper ist das Benzol:

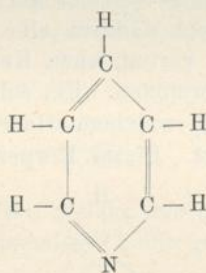


Die ringförmig mit einander verbundenen sechs Kohlenstoffatome bilden den Kern (Benzolkern), um welchen sich andere Elemente und Gruppen von Elementen lagern.

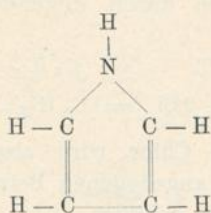
In den Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome unter einander zu einer offenen Kette oder zu einem Ringe ist ein bequemer Eintheilungsgrund für die organischen Verbindungen in zwei grosse Klassen gefunden worden.

Die organischen Verbindungen mit offener, d. h. nicht in sich geschlossener Kohlenstoffkette können vom Methan,  $\text{CH}_4$ , abgeleitet werden, indem Wasserstoffatome desselben durch andere Elemente oder Gruppen von Elementen ersetzt werden. Man nennt diese organischen Verbindungen daher Methanderivate, und weil zu ihnen die am längsten bekannte wichtige Gruppe der Fette und Oele gehört, bezeichnet man die ganze Reihe als Fettreihe.

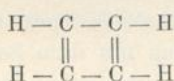
Die organischen Verbindungen, welchen ein geschlossener sechsgliedriger Kohlenstoffring, der Benzolkern, zu Grunde liegt, heissen Benzolderivate, und da zu ihnen viele aromatisch riechende Verbindungen, wie Bittermandelöl, Vanillin, Cumarin u. a. gehören, bezeichnet man die ganze Reihe auch als Aromatische Reihe. Zu den aromatischen Körpern wird ferner eine Verbindung mit einer grossen Anzahl Abkömmlinge gerechnet, der zwar ebenfalls ein sechsgliedriger Ring eigen ist, in welchem aber an Stelle eines Kohlenstoff-Wasserstoffrestes des Benzols Stickstoff vertreten ist. Dieser Körper führt den Namen Pyridin:



Neben den sechsgliedrigen Ringen sind nun noch in beschränkter Anzahl vier- und fünfgliedrige Ringe bekannt. Ein fünfgliedriger Ring liegt in dem Pyrrol:



des Steinkohlentheers vor, und von einem viergliedrigen Ring dem Tetrol:

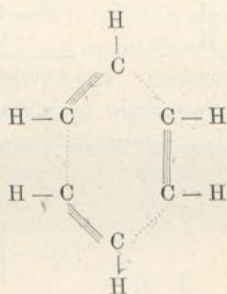


welcher Körper als solcher zwar bisher nicht erhalten wurde, leiten sich mehrere Verbindungen ab.

Der Uebergang von den Körpern der Fettreihe zu den aromatischen Verbindungen ist nicht unüberbrückbar. Es ist bekannt, dass man z. B. von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, dem

Acetylen  $\begin{array}{c} \text{CH} \\ || \\ \text{CH} \end{array}$  dadurch zum Benzol gelangen kann, dass man

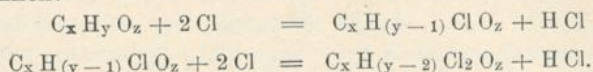
Acetylen durch eine glühende eiserne Röhre leitet. Hierbei treten 3 Moleküle Acetylen zu einem Molekül Benzol zusammen:



Die Einwirkung von Elementen oder gewissen chemischen Verbindungen auf organische Körper vollzieht sich in der Fettreihe wie in der aromatischen Reihe mit wenigen Ausnahmen in gleicher Weise.

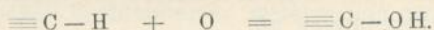
So wirken von den Halogenen Chlor und Brom bei vielen organischen Körpern wasserstoffersetzend ein, d. h. es werden durch Chlor- oder Bromatome Wasserstoffatome aus den Verbindungen herausgelöst und durch die betreffenden Halogenatome ersetzt.

Dieser Vorgang lässt sich durch folgende allgemeine Gleichung kennzeichnen:

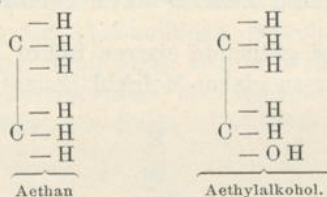


Bei Anwendung von Chlor wird also Chlorwasserstoff abgespalten, und, wie in dem angezogenen Beispiel, ein Monochlor- oder Dichlorsubstitutionsprodukt gebildet.

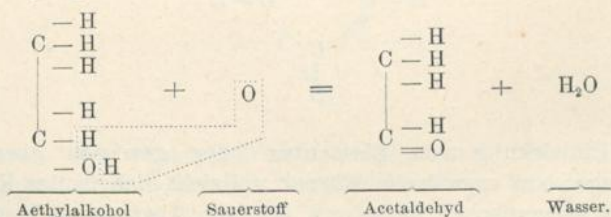
Sauerstoffabgebende Körper, wie Mangansuperoxyd, Quecksilberoxyd, Kaliumpermanganat, Chromsäure u. s. w. wirken in vielen Fällen derartig auf organische Körper ein, dass Wasserstoffatome herausgelöst werden, um sich mit dem Sauerstoff zu Wasser zu vereinigen, oder dass an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome sich in Hydroxyle umwandeln, also Sauerstoffatome zwischengelagert werden:



Diese zwifache Einwirkung lässt sich z. B. bei der Oxydation des Aethylalkohols verfolgen. Aethylalkohol ist aufzufassen als ein Aethan, in welchem an Stelle eines Wasserstoffatoms eine Hydroxylgruppe sich befindet:

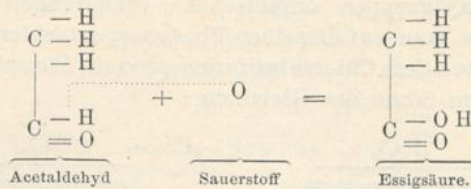


Lässt man auf Aethylalkohol schwache Oxydationsmittel einwirken, so werden zunächst 2 Wasserstoffatome herausgelöst und Acetaldehyd gebildet\*):

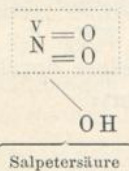


Bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff wird das dem Sauerstoff benachbarte Wasserstoffatom des Acetaldehyds in eine Hydroxylgruppe übergeführt, und Essigsäure entsteht:

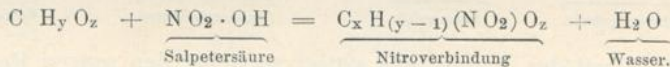
\*) Vgl. Aldehyde.



Sehr verdünnte Salpetersäure wirkt gleichfalls als Oxydationsmittel auf organische Körper ein; bei Verwendung stärkerer Salpetersäure wird jedoch der einwerthige Rest  $\text{NO}_2$

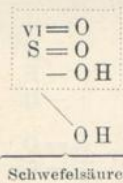


wasserstoffersetzend in organische Verbindungen eingeführt, besonders leicht in diejenigen der aromatischen Reihe, und es werden die sog. Nitrokörper gebildet:

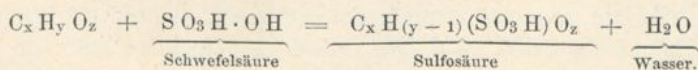


Die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf organische Körper ist zunächst eine wasserentziehende, in gleicher Weise, wie auch Phosphorsäureanhydrid, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Glycerin u. a. Körper wirken.

Bei höherer Temperatur oder stärkeren Concentrationsgraden aber wirkt die Schwefelsäure in der Weise ein, dass der einwerthige Sulfurylhydroxydrest  $\text{SO}_3\text{H}$

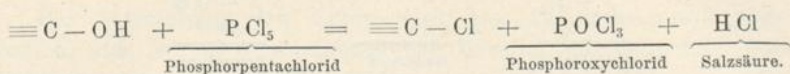


wasserstoffersetzend in organische Verbindungen eintritt, und Körper mit sauren Eigenschaften, die organischen Sulfon- oder Sulfosäuren, gebildet werden:

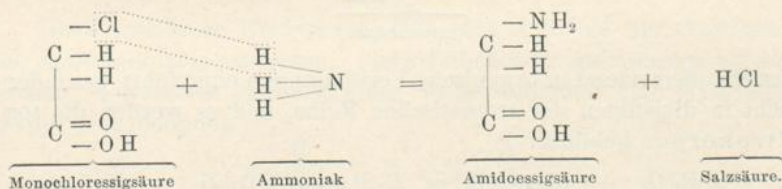




Um Hydroxylgruppen organischer Verbindungen durch Chlor zu ersetzen, lässt man auf dieselben Phosphorpentachlorid einwirken. Es entstehen neben dem Chlorsubstitutionsprodukt Phosphoroxychlorid und Salzsäure im Sinne der Gleichung:

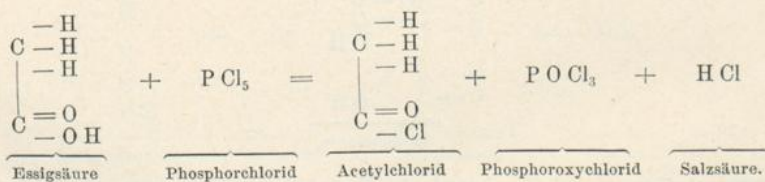


Ammoniak ist vielen organischen Verbindungen gegenüber unter gewöhnlichen Bedingungen ohne Einwirkung, d. h. verändert deren molekulare Zusammensetzung nicht. Unter geeigneten Umständen vermag es in Chlorsubstitutionsprodukten Chloratome herauszulösen und durch den Rest  $\text{NH}_2$ , die Amidgruppe, zu ersetzen. So wird z. B. Monochloressigsäure durch Einwirkung von Ammoniak in Amidoessigsäure übergeführt:

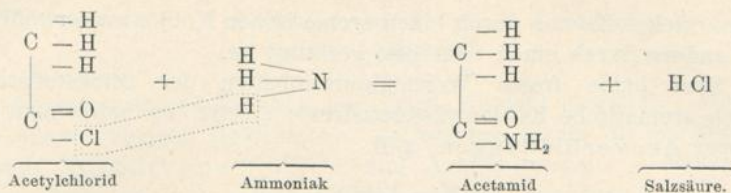


Ein Theil des Ammoniaks sättigt zunächst den sauren Rest der Monochloressigsäure, ein anderer Theil bildet mit der abgespaltenen Salzsäure Ammoniumchlorid.

Auch auf ein anderes Chlorsubstitutionsprodukt der Essigsäure, das Essigsäurechlorid, wirkt das Ammoniak in gleicher Weise ein. Wie wir gesehen, vermag Phosphorpentachlorid an Stelle von Hydroxylgruppen Chloratome in das Molekül eines organischen Körpers einzuführen. Aus Essigsäure entsteht hierbei Essigsäurechlorid (Acetylchlorid):



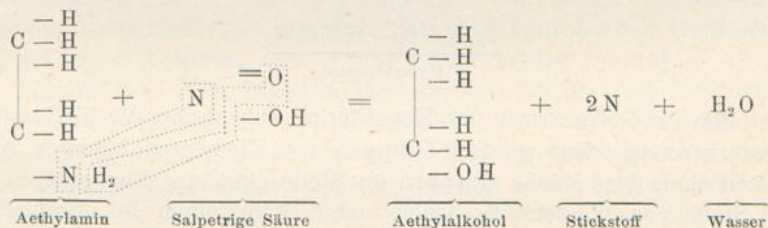
Bei Einwirkung von Ammoniak auf Acetylchlorid wird Essigsäureamid (Acetamid) gebildet:



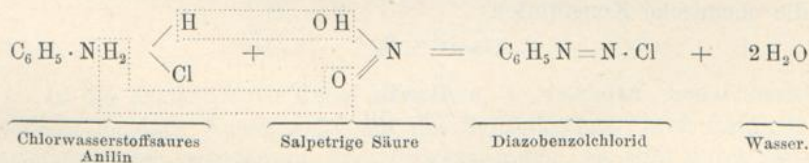
Während beim Behandeln von Monochloressigsäure mit Ammoniak eine Amidosäure erhalten wird, entsteht durch Einwirkung desselben auf Acetylchlorid ein Säureamid.

In der aromatischen Reihe lassen sich Amidverbindungen auch leicht durch Reduktion von Nitrokörpern (mit nasirendem Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür und anderen Reduktionsmitteln) darstellen. Diese Amidverbindungen sind von den entsprechenden Körpern der Fettreihe in mehrfacher Beziehung unterschieden, z. B. hinsichtlich der Einwirkung von salpetriger Säure.

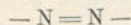
Während letztere auf Amidkörper der Fettreihe in der Weise einwirkt, dass unter Entwicklung von Stickstoff an Stelle der Amidgruppe eine Hydroxylgruppe eintritt:



wird bei den aromatischen Amidverbindungen zwar Wasser, aber nicht Stickstoff abgespalten. Letzterer bindet das Stickstoffatom der salpetrigen Säure im Sinne folgenden Bildes:



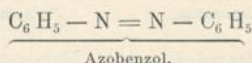
Die solcherart entstehenden Körper kennzeichnen sich durch die Gruppe



und werden deshalb Diazoverbindungen genannt, und zwar wenn, wie in dem vorliegenden Falle, die freie Werthigkeitseinheit des

einen Stickstoffatome durch einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, die andere durch einen Säurerest gesättigt ist.

Sind beide freien Werthigkeitseinheiten der Stickstoffatome durch aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt, so nennt man die Körper Azoverbindungen, z. B.

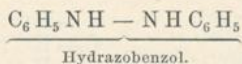


Die Azoverbindungen entstehen durch Reduktion der Nitrokörper in alkalischer Lösung (während in saurer Lösung Amidkörper gebildet werden).

Lässt man auf Diazoverbindungen nasirenden Wasserstoff einwirken, so wird die Doppelbindung der beiden Stickstoffatome gelöst, und man gelangt zu den Hydrazinen, deren einfachster aromatischer Vertreter das Phenylhydrazin ist:

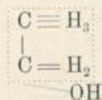


Aus den Azokörpern werden unter gleichen Bedingungen Hydrazokörper gebildet:



Bei der Betrachtung der Konstitution organischer Verbindungen bemerkt man, dass gewisse Gruppen von Elementen häufiger vertreten sind, dass solche Gruppen an Stelle einzelner Elemente, z. B. an Stelle von Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatomen in organische Körper zwanglos eingeführt werden können und bei verschiedenen Umsetzungen unverändert erhalten bleiben. Solche zusammenhängenden Gruppen oder Reste nennt man Radikale.

Der bereits erwähnte Aethylalkohol oder Weingeist besitzt die chemische Konstitution:



Der mit der Hydroxylgruppe —OH verbundene einwerthige Rest  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 -$  führt den Namen Aethyl und ist ein solches Radikal, welches ganz wie Kalium, Natrium u. s. w. in andere Verbindungen eintreten kann. Auch der einwerthige Rest des Methylalkohols oder Holzgeistes  $\text{CH}_3 \cdot$ :

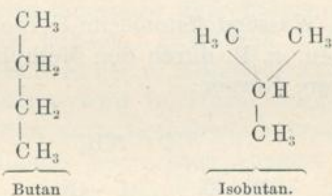


ist ein einwerthiges Radikal und wird Methyl genannt. Ausser den einwerthigen Radikalen, zu welchen ferner die bereits erwähnte Nitrogruppe ( $-\text{NO}_2$ ) und Amidogruppe ( $-\text{NH}_2$ ) gehören, giebt es auch zweiwerthige und dreiwerthige Radikale. Ein zweiwerthiges Radikal ist das Aethylen,  $=\text{C}_2\text{H}_4$ , ein dreiwerthiges das Allyl  $\equiv \text{C}_3\text{H}_5$ .

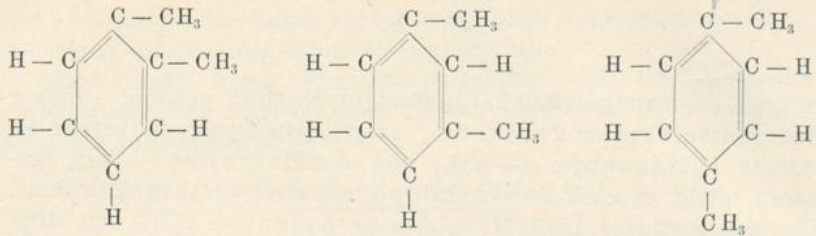
Die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale heissen Alkoholradikale oder Alkyle; sie besitzen einen basischen Charakter und nehmen in Verbindungen daher meist die Stelle von Metallen ein, während die aus Kohlenstoff und Sauerstoff oder aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale, wie die für die organischen Säuren charakteristische Carboxylgruppe  $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ - \text{O H} \end{array}$ , Säureradikale heissen.

Je nach der verschiedenen Anordnung der einzelnen Atome im Molekül einer organischen Verbindung können Körper bei gleicher procentischer Zusammensetzung, gleicher empirischer Formel und gleicher Molekulargrösse verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Man nennt solche Körper isomer.

Ein Beispiel der Isomerie liegt in dem Butan und Isobutan vor, deren verschiedenes physikalisches und chemisches Verhalten durch die in folgendem Bilde ausgedrückte verschiedene Anordnung der einzelnen Kohlenwasserstoffreste bedingt ist:

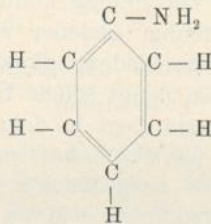


In der aromatischen Reihe entstehen, je nachdem benachbarte oder entferntere Wasserstoffatome des Benzolkernes durch Radikale ersetzt werden, sogenannte Stellungsisomere. So sind durch Eintritt von zwei Methylgruppen in den Benzolkern drei verschiedene Stellungsisomere möglich und bekannt:

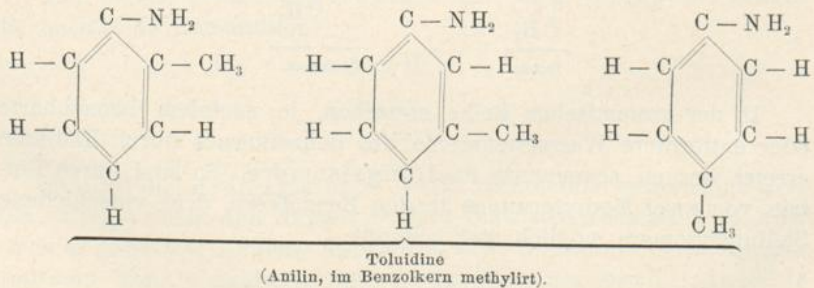


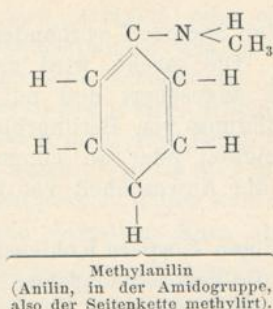
Die an Stelle von Wasserstoffatomen des Benzolkerns tretenden Radikale bilden die Seitenketten. In den soeben erwähnten drei Beispielen sind die Methylgruppen ( $-\text{CH}_3$ ) die Seitenketten. Es können nun nicht nur Wasserstoffatome des Benzolkerns, sondern auch solche der Seitenketten durch andere Elemente oder Radikale ersetzt werden, wodurch eine weitere Reihe von Isomeriefällen möglich ist.

Ein Abkömmling des Benzols, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Amidogruppe ( $-\text{NH}_2$ ) ersetzt ist, heisst Anilin:



Je nachdem nun Wasserstoffatome im Kerne oder in der Amidogruppe ersetzt werden, z. B. durch den Methylrest, entstehen verschiedene, aber isomere Körper:





Organische Verbindungen, welche zwar eine gleiche procentische Zusammensetzung besitzen, deren Molekulargrößen jedoch derartig verschieden sind, dass die Molekularformel der einen ein Vielfaches von der anderen Verbindung ist, heißen polymer, z. B.

Formaldehyd	hat die Molekularformel	$\text{C H}_2 \text{O}$	(n)
Essigsäure	- - -	$\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$	(2 n)
Milchsäure	- - -	$\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_3$	(3 n)
Traubenzucker	- - -	$\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6$	(6 n).

Die Mehrzahl der organischen Verbindungen besteht aus den wenigen Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Die quantitative Bestimmung dieser Elemente (Elementaranalyse) geschieht in der Weise, dass in einem von Kohlensäure und Wasserdampf befreiten, schwer schmelzbaren Glasrohr der betreffende organische Körper im Luft- oder Sauerstoffstrom verbrannt wird und die Verbrennungsgase über glühendes Kupferoxyd (oder Bleichromat) geleitet werden. Hierdurch findet eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd, des Wasserstoffs zu Wasser statt. Letzteres wird in einem vorgelegten Chlorcalcium- oder Schwefelsäurerohr zurückgehalten, während das Kohlendioxyd in einem mit Kalilauge beschickten Apparat (Liebig'schen Kugelapparat) aufgefangen wird. Durch Wägung der Apparate vor und nach der Verbrennung ermittelt man die entstandenen Mengen Kohlendioxyd einerseits und Wasser andererseits und berechnet daraus den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des organischen Körpers. Die Differenz wird als Sauerstoff in Rechnung gestellt, wenn die qualitative Analyse die Abwesenheit von Stickstoff oder anderen Elementen festgestellt hat.

Stickstoff weist man in organischen Körpern dadurch nach, dass man eine kleine Menge der Verbindung mit einem Stückchen metallischen Natriums in einem Glasröhrchen anfangs vorsichtig,

später stark glüht. War Stickstoff vorhanden, so hat eine Cyanbildung stattgefunden. Die Asche wird mit Wasser ausgelaugt, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit einer Ferro-Ferrisalzlösung versetzt. Die Bildung von Berlinerblau, kenntlich an einer Blaufärbung der Flüssigkeit oder an einem entstehenden blauen Niederschlag, beweist die Anwesenheit von Stickstoff in der organischen Verbindung.

Um in stickstoffhaltigen Körpern Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen, leitet man die Verbrennungsgase vor deren Austritt aus dem Verbrennungsrohr über glühende Kupferspiralen, welche etwa gebildete Stickstoffsauerstoffverbindungen derartig zerlegen, dass Stickstoff gasförmig entweicht und sowohl das Chlorcalcium-(Schwefelsäure-)Rohr, wie auch die Kalilauge, ohne gebunden zu werden, durchstreicht.

Der Nachweis anderer Elemente in organischen Verbindungen, sowie die quantitative Bestimmung jener und des Stickstoffs, die Aufstellung von Formeln auf Grund der gefundenen procentischen Zusammensetzung, die Bestimmung der Molekulargrösse einer Verbindung u. s. w. können in vorliegender Einführung in die Organische Chemie eine Berücksichtigung nicht finden. Wohl aber erscheint es angezeigt, auf zwei wichtige physikalische Hilfsmittel zur Erkennung und Bestimmung vieler organischer Verbindungen hinzuweisen, auch schon aus dem Grunde, weil das Arzneibuch f. d. D. Reich von denselben für eine Reihe medicinisch wichtiger Körper Gebrauch macht. Es sind dies die Bestimmungen des Schmelz- und Siedepunktes.

Durch Temperaturerhöhung wird eine grosse Zahl organischer Körper in ihrem Aggregatzustand verändert: feste Körper verflüssigen sich, flüssige gehen in Dampfform über, ohne hierbei eine Zersetzung zu erleiden. Andere organische Körper wieder lassen sich zwar durch Wärmezufuhr verflüssigen, können aber bei weiterer Erhitzung nicht unzersetzt in Dampfform übergeführt werden, sondern erleiden häufig unter Verkohlungs eine durchgreifende Zersetzung. Eine dritte Klasse organischer Körper lässt sich durch Erhitzen auch nicht in den flüssigen Zustand überführen, sondern verkohlt bei stärkerer Wärmezufuhr unter Entstehung fremder flüchtiger Verbindungen.

Die Körper nun, welche sich unzersetzt schmelzen oder unzersetzt verflüchtigen lassen, können, weil der Eintritt des Schmelzens oder des Siedens bei einem feststehenden Temperaturgrad erfolgt, durch die Bestimmung desselben (Feststellung des Schmelz- und Siedepunktes) oftmals charakterisirt werden. Da begleitende Verunreinigungen solcher Körper mit feststehendem Schmelzpunkt

letzteren häufig verändern (erhöhen oder erniedrigen), so liegt in der Bestimmung des Schmelzpunktes zugleich eine Reinheitsprüfung für die betreffende organische Verbindung. Ein Gleiches gilt auch von der Bestimmung des Siedepunktes, welcher bei unreinen Körpern eine Schwankung zwischen mehreren Temperaturgraden zeigt.

Bestimmung des Schmelzpunktes. Man zieht leicht schmelzbare, dünnwandige Glasröhren zu feinen Röhrechen (Kapillaren) aus, schmilzt das eine Ende derselben kurz ab und beschickt diese

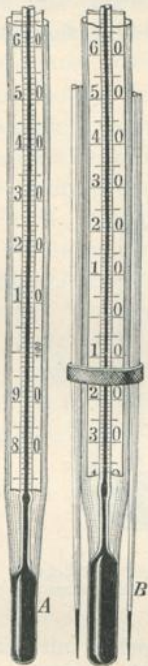


Fig. 58. Thermometer für die Schmelzpunktbestimmung.

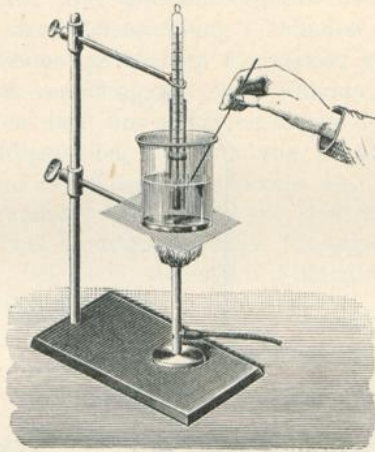


Fig. 59. Schmelzpunktbestimmung.

Röhrchen mit ein wenig des gut über Schwefelsäure oder im Trockenschrank ausgetrockneten, fein zerriebenen Körpers, dessen Schmelzpunkt bestimmt werden soll. Man befestigt ein oder zwei solcher „Schmelzpunktröhrchen“ mittels eines Gummiringes an ein Thermometer (s. Fig. 58, B), so dass der im Röhrchen sich befindende Körper in gleicher Höhe mit dem mittleren Theil des Quecksilbergefäßes des Thermometers steht. Das Einfüllen des Pulvers in das Röhrchen geschieht, indem man das offene Ende desselben in den zu Pulver zerriebenen Körper eintaucht und hierauf durch sanftes Aufklopfen



des zugeschmolzenen Endes das Pulver nach und nach in dem Röhrechen bis zum geschlossenen Ende fortbewegt. Körper, welche einen hohen Schmelzpunkt besitzen, befestigt man an ein sog. Zincke'sches Thermometer, d. h. ein Thermometer, dessen Skala erst in der Nähe von  $+100^{\circ}$  beginnt (Fig. 58, A).

Man senkt das Thermometer mit den Röhrechen entweder in destillirtes Wasser (für Körper, die unter  $100^{\circ}$  schmelzen) oder in concentrirte reine Schwefelsäure (für Körper, die unter  $180^{\circ}$  schmelzen) oder in geschmolzenes Paraffin (festes) (für Körper, die unter  $300^{\circ}$  schmelzen) und erwärmt (Fig. 59). Um eine gleichmässige Erwärmung

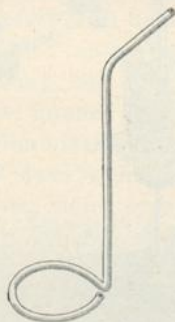


Fig. 60. Glaslöffel für die Schmelzpunktbestimmung.

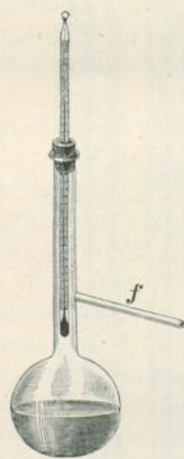


Fig. 61. Fraktionskölbchen für die Siedepunktbestimmung.

der Flüssigkeit zu bewirken, bewegt man dieselbe mit einem Glasstabe hin und her. Zweckmässiger noch benutzt man hierzu einen aus einem Glasstab gebogenen, unten zu einer Schlinge gekrümmten Löffel (Fig. 60), mit welchem man die Flüssigkeit durch Heben und Senken (das Thermometerrohr wird von der Schlinge umfasst) gleichmässiger durchmischen, also auch eine gleichmässig sich erhöhende Temperatur erzielen kann.

Kurz vor dem Schmelzen pflegt der Körper etwas zusammenzusintern, um sich dann plötzlich zu verflüssigen. In dem Augenblick, wo dies eintritt, liest man die Temperatur an der Thermometerskala ab und hat somit den Schmelzpunkt des betreffenden Körpers ermittelt.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten, die sich

in der angegebenen Weise in die Kapillare nicht einfüllen lassen, benutzt man beiderseitig offene Röhren, taucht dieselben in das geschmolzene Fett ein und saugt eine kleine Menge auf. Man schmilzt sodann das eine Ende des Röhrens zu und bestimmt den Schmelzpunkt nach dem Erstarren — zweckmässig erst nach 24stündiger Ruhe, innerhalb welcher Zeit das Fett gleichmässig wieder fest geworden ist.

Bestimmung des Siedepunktes. Hierzu benutzt man sog. Fraktionskölbchen (Fig. 61). Dieselben werden zur Hälfte mit der Flüssigkeit (oder auch dem festen Körper) gefüllt, deren Siedepunkt bestimmt werden soll. Man führt ein Thermometer durch einen durchbohrten Stopfen ein, so dass die Glaswandung des Kölbchenhalses nicht berührt wird. Das Quecksilbergefäss des Thermometers muss sich unterhalb der Abflussöffnung *f* befinden, damit es von dem Dampfe der in's Sieden gebrachten Flüssigkeit vollständig umhüllt wird. Man erwärmt vorsichtig mit einer Flamme, die aber nur die Flüssigkeit umspielen darf, um ein Ueberhitzen der oberen, die Flüssigkeit nicht umschliessenden Glaswandung zu verhindern, und liest die Temperatur auf der Thermometerskala ab, wenn bei ruhigem Sieden eine gleichmässige Destillation vor sich geht. Man verbindet das Abflussrohr *f* bei niedrig siedenden Flüssigkeiten mit einem Liebig'schen Kühler, bei hoch siedenden Flüssigkeiten nur mit einer längeren weiten Glasröhre.

## A. Fettreihe.

### I. Kohlenwasserstoffe.

#### a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

(Grenzkohlenwasserstoffe, Paraffine, Aethane.)

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind Abkömmlinge des Methans, in welchen Kohlenstoffatome stets nur mit je einer Werthigkeitseinheit unter einander verbunden sind. Da diese Verbindungen somit als vollständig gesättigt bezeichnet werden können, also die Grenze der Sättigung erreicht haben, heissen sie auch Grenzkohlenwasserstoffe. Die Bezeichnung Paraffine leitet sich ab von *parum affinis* (wenig verwandt), weil sie bei mittlerer Temperatur von einigen sonst stark wirkenden Körpern, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure nicht angegriffen werden.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe finden sich in der Natur weit ver-