

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Grundriss der Chemie

Wöhler's Grundriss der organischen Chemie

Fittig, Rudolf

1874

Einleitung

CHEMIE DER ORGANISCHEN VERBINDUNGEN.

Einleitung.

Die organische Chemie ist die Chemie der Verbindungen des Kohlenstoffs. Sie umfasst sowohl die Kohlenstoffverbindungen, welche in den Organen der Pflanzen und Thiere, als auch diejenigen, welche ausserhalb des lebenden Organismus gebildet worden sind.

Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften findet kein allgemeiner Unterschied der Verbindungen des Kohlenstoffs von denen der anderen Elemente statt.

Die meisten Verbindungen sind feste, zum Theil krystallisirbare, zum Theil amorphe Körper, viele sind Flüssigkeiten, nur wenige sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase. Für diejenigen Körper, welche in höherer Temperatur nicht leicht zersetzt werden, sind Schmelzpunkt und Siedepunkt sehr charakteristische, sowohl für die Erkennung, wie für die Unterscheidung von ähnlichen Körpern äusserst wichtige Eigenschaften. Die Verschiedenheit des Siedepunctes der organischen Verbindungen liefert häufig das einzige Mittel, um dieselben von einander zu trennen und aus einem Gemisch rein darzustellen (fractionirte Destillation).

Eine für die Ermittlung der chemischen Formel der organischen Verbindungen sehr wichtige physikalische Eigenschaft ist ihr specifisches Gewicht in Gas- oder Dampfform

(ihre Dampfdichte). Da in gleichen Volumen der verschiedenartigen Gase eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten sind und demnach die Molecüle der verschiedenen chemischen Verbindungen in Gas- oder Dampfform denselben Raum erfüllen, so sind die specifischen Gewichte gleich den Moleculargewichten, wenn beide auf dieselbe Einheit bezogen werden, sie sind einander proportional, wenn bei ihrer Bestimmung verschiedene Körper als Einheit angenommen werden. Werden, wie gewöhnlich üblich, die specifischen Gewichte auf Luft = 1 und die Moleculargewichte auf das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 bezogen, so ergibt sich durch Division des specifischen Gewichtes in das Moleculargewicht für alle chemischen Verbindungen der constante Quotient 28,9 und man erhält demnach das Moleculargewicht einer Verbindung, wenn man das gefundene specifische Gewicht derselben mit 28,9 multiplicirt.

Diese Gesetzmässigkeit liefert das wichtigste und oft das einzige Mittel, das Moleculargewicht der organischen Verbindungen zu bestimmen.

Das charakterisirende Element aller organischen Verbindungen ist der Kohlenstoff. In den meisten derselben ist er mit Wasserstoff und Sauerstoff, in sehr vielen aber auch zugleich mit Stickstoff, Schwefel etc. verbunden. Ausserdem aber lassen sich fast alle anderen Elemente zu Bestandtheilen von Kohlenstoffverbindungen machen.

Die Ursache der sehr grossen Anzahl und Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen im Verhältniss zu denen anderer Elemente liegt wesentlich darin, dass die Atome des Kohlenstoffs, mehr als die Atome irgend eines andern Elementes, die Neigung haben, sich ketten- oder ringförmig mit einander zu verbinden.

Der Kohlenstoff ist in allen seinen Verbindungen vierwerthig¹⁾. Verbinden sich zwei oder mehr Kohlenstoffatome mit einander, so wird ein Theil der Affinitäten jedes Kohlen-

¹⁾ Ueber die Werthigkeit der Elemente s. Theil 1 dieses Grundrisses.

stoffatoms zum Zusammenhalten der Kohlenstoffatome verwendet, so dass 2 Kohlenstoffatome immer weniger als 8, drei immer weniger als 12 Affinitäten besitzen. Meistens findet die Verbindung mehrerer Kohlenstoffatome in der Weise statt, dass jedes derselben eine von seinen 4 Affinitäten einbüsst. Zwei direct mit einander verbundene Kohlenstoffatome sind demnach sechswerthig, drei Kohlenstoffatome achtwerthig, oder allgemein x Kohlenstoffatome $2x + 2$ werthig.

Man findet die Werthigkeit irgend einer so constituirten kohlenstoffhaltigen Atomgruppe (eines sogenannten Radicals), wenn man von den Affinitäten der Kohlenstoffatome die Summe der Affinitäten der anderen darin befindlichen Atome subtrahirt. Die Atomgruppe CH^3 (Methyl) muss einwerthig sein, weil von den 4 Affinitäten des Kohlenstoffatoms drei durch die Affinitäten der drei einwerthigen Wasserstoffatome gesättigt sind; das Kohlenoxyd CO muss zweiwerthig sein, weil nur zwei von den vier Affinitäten des Kohlenstoffs durch das zweiwerthige Sauerstoffatom gesättigt sind. Eine gleiche Betrachtung ergiebt, dass das Aethylen C^2H^4 zwei-, das Acetylen C^2H^2 vierwerthig sein müssen, denn im ersteren Falle sind von den 6 Affinitäten der beiden Kohlenstoffatome 4, im letzteren nur zwei durch Wasserstoff gesättigt.

Verbindungen, in welchen alle Affinitäten der so mit einander verbundenen Kohlenstoffatome durch andere Elemente gesättigt sind, nennt man *gesättigte*, Verbindungen, welche noch freie Affinitäten besitzen, *ungesättigte*.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass von den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen in isolirtem Zustande nur solche existiren können, bei denen zwei, vier oder überhaupt eine gerade Anzahl von Affinitätseinheiten ungesättigt sind. Atomgruppen, in denen eine ungerade Anzahl von Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs ungesättigt sind, lassen sich nicht isoliren.

Es ist jedoch fraglich, ob, mit Ausnahme des Kohlenoxyds CO , wirklich ungesättigte Verbindungen des Kohlenstoffs existenzfähig sind. Wahrscheinlich sind in den soge-

nannten ungesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome durch mehr als je eine Affinität mit einander verbunden. Das Aethylen C^2H^4 kann betrachtet werden als die gesättigte Verbindung einer Gruppe von zwei Kohlenstoffatomen, welche durch je zwei ihrer Affinitäten mit einander verbunden sind, als $H^2C = CH^2$. Dass dieser Körper sich bei den meisten Reactionen wie ein ungesättigter verhält und sich z. B. mit der grössten Leichtigkeit mit zwei Atomen eines einwerthigen Elementes oder einer einwerthigen Gruppe verbindet, ist nicht entscheidend, weil bei dieser Reaction die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome aufgehoben und die zum Zusammenhalt vollkommen ausreichende einfache Bindung hergestellt werden kann. Beim Acetylen C^2H^2 müssen nach dieser Auffassung die Kohlenstoffatome durch je drei ihrer Affinitäten mit einander verbunden sein $HC \equiv CH$.

Bei manchen Verbindungen, namentlich bei den sogenannten aromatischen Körpern, ist man durchaus zu der Annahme gezwungen, dass die Bindung der Kohlenstoffatome theilweise in einer anderen, als der oben besprochenen Weise stattfindet und dass zum Zusammenhalten einzelner Kohlenstoffatome mehr als je eine Affinität verwendet wird. Das Benzol C^6H^6 z. B. müsste nach der obigen Betrachtung noch 8 freie Affinitäten haben, bei den allermeisten Reactionen verhält es sich indess wie eine gesättigte Verbindung.

Es ist häufig der Fall, dass organische Körper dieselben Elemente in denselben Gewichtsverhältnissen enthalten und dabei doch ganz verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften haben. Man nennt solche Körper im Allgemeinen *isomere* Körper. Diesem Verhältniss können zweierlei Ursachen zu Grunde liegen, nämlich:

1) eine ungleiche Constitution, d. h. eine ungleiche Gruppierungs- oder Bindungsweise der Atome in den Körpern, wie z. B. im Ameisensäure-Aethyläther, im Essigsäure-Methyläther und in der Propionsäure. Alle drei Verbindungen sind nach der Formel $C^3H^6O^2$ zusammengesetzt. Im Ameisensäure-

Aethyläther aber sind die Atome nach der Formel $\text{CHO}_2\text{C}^2\text{H}^5$ oder weiter aufgelöst nach der Formel $\text{CHO}_2\text{CH}^2\text{CH}^3$ zusammengetreten, während im Essigsäure-Methyläther die Gruppierungsweise nach der Formel $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}_2\text{CH}^3$ oder weiter aufgelöst: $\text{CH}^3\text{CO}_2\text{CH}^3$, in der Propionsäure dagegen nach der Formel $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}_2\text{OH}$ oder $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CO}_2\text{OH}$ stattfindet. In ähnlichem Verhältniss zu einander stehen das cyansaure Ammonium CN_2NH_4 und der Harnstoff CO_2NH_2 . Hier findet die Umlagerung der Atome von der ersten Gruppierungsweise zu der zweiten freiwillig und schon bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Man nennt solche Körper *metamer* oder *isomer* im engeren Sinne.

Oder

2) ein ungleiches Moleculargewicht, wie z. B. Essigsäure-Aldehyd und Buttersäure, welche beide gleiche procentische Zusammensetzung haben, von denen aber das Aldehyd $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$ nur ein halb so hohes Moleculargewicht als die Buttersäure $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}_2$ hat. In demselben Sinne isomerisch sind Essigsäure $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}_2$ und Traubenzucker $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}_6$, Acetylen C^2H^2 und Benzol C^6H^6 und sehr viele andere Verbindungen. Solche Körper heissen *polymere*.

Verbindungen, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung und gleichem Moleculargewicht keine wesentlich verschiedenen chemischen Eigenschaften von einander zeigen und bei denen aus diesem Grunde eine verschiedenartige Constitution nicht angenommen werden kann, die sich aber trotzdem in einigen physikalischen Eigenschaften, wie namentlich in der Wirkung auf das polarisirte Licht, etwas verschieden verhalten, nennt man *physikalisch isomere* Substanzen.

Unter *homologen* Körpern versteht man solche, welche sich in ihren chemischen Eigenschaften analog verhalten und dabei in ihrer Zusammensetzung nur um CH^2 oder ein Multiplum davon verschieden sind. Wir kennen z. B. eine Reihe von Verbindungen, welche in ihrem Verhalten die

grösste Aehnlichkeit mit dem Weingeist zeigen und von denen jedes folgende Glied sich von dem vorherigen in der Zusammensetzung nur um CH^2 unterscheidet, wie man aus der folgenden Zusammenstellung ersieht:

$\text{C H}^4 \text{ O}$ Holzgeist, Methylalkohol,

$\text{C}^2 \text{ H}^6 \text{ O}$ Weingeist, Aethylalkohol,

$\text{C}^3 \text{ H}^8 \text{ O}$ Propylalkohol,

$\text{C}^4 \text{ H}^{10} \text{ O}$ Butylalkohol,

$\text{C}^5 \text{ H}^{12} \text{ O}$ Amylalkohol,

u. s. w.

Dieser homologen Reihe läuft eine andere parallel, als deren Hauptvertreter die Essigsäure angesehen werden kann:

$\text{C H}^2 \text{ O}^2$ Ameisensäure,

$\text{C}^2 \text{ H}^4 \text{ O}^2$ Essigsäure,

$\text{C}^3 \text{ H}^6 \text{ O}^2$ Propionsäure,

$\text{C}^4 \text{ H}^8 \text{ O}^2$ Buttersäure,

$\text{C}^5 \text{ H}^{10} \text{ O}^2$ Valeriansäure,

u. s. w.

Für mehrere solcher homologen Reihen, zumal für die beiden angeführten, hat die Erfahrung das Gesetz ergeben, dass der Siedepunct der Verbindung um $19\text{--}20^\circ$ höher ist, wenn dieselbe CH^2 mehr enthält, als eine andere. Der Siedepunct des Weingeistes liegt z. B. bei 78° , der des normalen Amylalkohols, welcher sich um $3 \times \text{CH}^2$ vom Weingeiste unterscheidet, müsste demnach um $3 \times 19^\circ$, d. i. um 57° höher liegen. Der beobachtete Siedepunct ist 137° .

Bei anderen homologen Reihen zeigt sich eine ähnliche Gesetzmässigkeit, aber die Siedepunctsdifferenz für je CH^2 ist eine andere. Bei den mit dem Benzol C^6H^6 homologen Kohlenwasserstoffen Toluol C^7H^8 , Xylol C^8H^{10} und Cumol C^9H^{12} z. B. beträgt sie $28\text{--}29^\circ$. Diese Gesetzmässigkeit findet indess nur dann statt, wenn die, ihrer empirischen Zusammensetzung nach homologen Körper auch analog constituirt sind. Durch Isomerieverhältnisse kann dieselbe vollständig verdeckt werden. Während bei dem Aethylalkohol $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, Siedepunct 78° , dem normalen Propylalkohol $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}$,

Anwesenheit von Wasser stattfinden und damit sie beginne, ist zuerst der freie Zutritt der atmosphärischen Luft nöthig. Hat die Fäulniss aber einmal begonnen, so schreitet sie auch bei Abschluss der Luft fort. In der Luft sind überall die mikroskopischen Keime oder Sporen vegetabilischer und animalischer Organismen vorhanden. Fallen diese auf einen zu ihrem Gedeihen günstigen Boden, so entwickeln sie sich rasch, pflanzen sich mit grosser Geschwindigkeit fort, und durch den Lebensprocess und das Absterben dieser Organismen findet die Zersetzung der organischen Verbindungen, welche man Fäulniss nennt, statt. Die Luft verliert ihre Fähigkeit, die Fäulniss einzuleiten, wenn man sie vorher durch ein glühendes Rohr, oder durch einen dichten Baumwollenstopfen oder auch nur durch eine vielfach gewundene Glasröhre leitet, weil dadurch die in der Luft befindlichen Keime entweder zerstört oder zurückgehalten werden. Die Fäulniss tritt ferner nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen, am leichtesten zwischen 20 und 30° ein. Unter 0° und über 100° findet sie nicht statt.

Wenn bei der Fäulniss der Sauerstoff der atmosphärischen Luft an der Zersetzung Theil nimmt und also eine gleichzeitige Oxydation stattfindet, so nennt man diese Zersetzung *Verwesung*. Die letzten Producte, in welche die verwesenden organischen Substanzen zerfallen, sind Wasser, Kohlensäure und Ammoniak.

Eine der Fäulniss sehr ähnliche Erscheinung ist die *Gährung*. Diese soll beim Alkohol ausführlicher besprochen werden.

Durch den Einfluss mancher unorganischer Körper können die organischen Verbindungen auf mannigfache Art verändert werden.

Der freie *Sauerstoff* wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur auf sehr wenige organische Körper ein, kräftiger wirkt er indess im Zustande des Freiwerdens oder bei der Anwesenheit gewisser Stoffe, namentlich des Platinschwammes. Es findet dann entweder eine directe Aufnahme von Sauer-

stoff oder eine Oxydation des in der Verbindung enthaltenen Wasserstoffs zu Wasser oder beides gleichzeitig, zuweilen indess auch eine tiefer eingreifende Zersetzung statt. Bei Glühhitze verbrennen alle organischen Stoffe im Sauerstoffgase zu Kohlensäure, Wasser, Stickgas etc.

Der *Wasserstoff* zumal im status nascendi führt ebenfalls sehr viele organische Verbindungen in andere über, indem entweder eine directe Aufnahme von Wasserstoff oder ein Austritt von Sauerstoff oder beides gleichzeitig stattfindet. Bei der Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf Verbindungen, die Chlor, Brom oder Jod enthalten, werden meistens diese Elemente fortgenommen und durch Wasserstoff ersetzt. Dem freien Wasserstoff ähnlich wirkt die Jodwasserstoffsäure und der Schwefelwasserstoff. Bisweilen freilich entstehen Jod oder Schwefel enthaltende Körper, meistens aber wird das Jod oder der Schwefel abgeschieden und nur der Wasserstoff wirkt ein.

Sehr energisch wirken das *Chlor* und das *Brom* auf organische Körper ein. Ungesättigte organische Verbindungen oder solche, bei denen die Kohlenstoffatome durch mehr als je eine Affinität an einander gebunden sind, verbinden sich meistens direct mit diesen Elementen und nehmen so viele Atome derselben auf, dass ein bei einfacher Bindung der Kohlenstoffatome gesättigter Körper entsteht. So entstehen

aus dem Aethylen $C^2H^4 = \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$ die Verbindungen $C^2H^4Cl^2 =$

$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$ und $C^2H^4Br^2 = \begin{matrix} CH^2Br. \\ | \\ CH^2Br. \end{matrix}$ — Bei völlig gesättigten Ver-

bindungen aber findet die Einwirkung meistens in der Weise statt, dass Wasserstoffatome aus der Verbindung aus- und eine gleiche Anzahl von Chlor- oder Bromatomen in dieselbe eintreten, z. B.



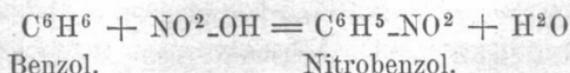
Essigsäure.

Chloressigsäure.

Diese Art der Einwirkung nennt man *Substitution* und den

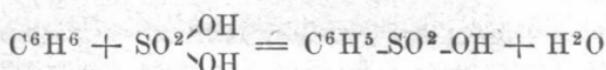
neugebildeten Körper ein *Substitutionsproduct* des ursprünglichen. Das dem Chlor und Brom sonst so ähnliche *Jod* wirkt für sich allein nie oder doch nur ausnahmsweise substituierend, weil dabei gleichzeitig Jodwasserstoffsäure entsteht und diese eine umgekehrte Substitution, d. h. eine Ersetzung des Jods in jodhaltigen organischen Verbindungen durch Wasserstoff bewirkt. Fügt man aber gleichzeitig mit dem Jod einen Körper hinzu, der die entstehende Jodwasserstoffsäure sofort wegnimmt, z. B. Jodsäure, so erhält man in vielen Fällen jodhaltige Substitutionsproducte. — Ein vorheriger Zusatz von kleinen Mengen Jod befördert meist die substituierende Einwirkung des Chlors auf organische Verbindungen sehr. — Bei Gegenwart von Wasser wirkt das Chlor bisweilen auch oxydirend. — Chlorhaltige organische Verbindungen entstehen auch in der Regel bei der Einwirkung der Salzsäure oder der Chlorverbindungen des Phosphors.

Auf ähnliche Weise wie das Chlor wirkt die concentrirte *Salpetersäure* in den meisten Fällen. Es treten Wasserstoffatome aus und an die Stelle derselben eine gleiche Anzahl von Atomen Untersalpetersäure (NO^2) in die Verbindung ein, z. B.



Die auf solche Weise entstehenden Verbindungen nennt man *Nitroverbindungen* oder *Nitrosubstitutionsproducte*. Die Bildung dieser Körper wird dadurch sehr befördert, dass man die concentrirte Salpetersäure vorher mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure mischt. Häufig, besonders bei längerem Kochen, wirkt die Salpetersäure aber nur oxydirend.

Die concentrirte Schwefelsäure wirkt auf sehr viele organische Körper in ähnlicher Weise wie die Salpetersäure ein. Ein oder mehrere Wasserstoffatome der Verbindung werden durch die einwerthige Atomgruppe $\text{SO}^2\text{-OH}$ ersetzt, z. B.



Benzol.

Benzolsulfosäure.

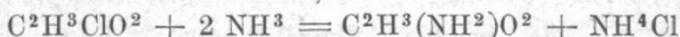
Die so gebildeten Körper nennt man *Sulfoverbindungen*, oder, da sie sämmtlich den Charakter von Säuren haben, *Sulfosäuren*.

Oft aber wirkt die concentrirte Schwefelsäure auch so ein, dass sie den organischen Körpern nur die Elemente des Wassers entzieht und diese entweder vollständig zerstört (verkohlt) oder in andere an Wasserstoff und Sauerstoff ärmere Körper verwandelt, z. B.



Alkohol. Aethylen.

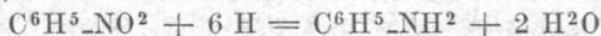
Bei der Einwirkung des *Ammoniaks* auf organische Verbindungen, besonders auf solche, welche Chlor, Brom oder Jod enthalten, werden in der Regel stickstoffhaltige Körper gebildet, indem die Salzbilder austreten und durch den Atom-complex NH^2 ersetzt werden, z. B.



Chloressigsäure.

Amidoessigsäure.

Die neuen Verbindungen, welche auf diese Weise entstehen, werden *Amide* genannt. Sie werden auch durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand (namentlich aus Zinn und Salzsäure) oder Schwefelwasserstoff auf die Nitroverbindungen gebildet, indem das darin enthaltene NO^2 in NH^2 übergeht, z. B.



Nitrobenzol.

Anilin.

Die Elementar-Zusammensetzung der organischen Körper ist mit grosser Genauigkeit bestimmbar. Die Analyse der gewöhnlichen beruht darauf, dass der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser oxydirt und aus der Quantität dieser Verbrennungsproducte die des Kohlenstoffs und Wasserstoffs berechnet wird. Der Stickstoff wird als

Stickgas abgeschieden und gemessen oder er wird in Ammoniak verwandelt. Der Sauerstoff wird aus dem Verlust indirect bestimmt.

Die gewöhnlichste Methode, wie die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung ausgeführt wird, besteht darin, dass man eine genau abgewogene Quantität des zu analysirenden Körpers mit einem grossen Ueberschuss von völlig trockenem Kupferoxyd oder chromsaurem Blei der Glühhitze aussetzt, zuletzt mit Anwendung eines Stromes von reinem Sauerstoffgas. Das gebildete Wasser wird in einem mit Chlorcalcium gefüllten Rohre aufgefangen, die Kohlensäure in einem kleinen Apparate, der mit Kalilauge gefüllt und zur grösseren Sicherheit noch mit einer kleinen Röhre, die Stücke von Kalihydrat enthält, verbunden ist. Die Gewichtszunahme dieser drei Gefässe zeigt die Menge des Wassers und der Kohlensäure.

Die Verwandlung des Stickstoffs in Ammoniak geschieht dadurch, dass der Körper mit einem grossen Ueberschuss eines trocknen Gemenges von Natron- und Kalkhydrat geblüht wird. Das gebildete Ammoniak wird entweder in Salzsäure aufgefangen und als Chlorplatinammonium gewogen oder in verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt und die Quantität der frei gebliebenen Schwefelsäure durch Titiren mit Natronlauge bestimmt. Diese von der angewandten Menge Säure abgezogen, ergibt die durch das Ammoniak neutralisirte Quantität Schwefelsäure, aus welcher sich leicht die Menge des gebildeten Ammoniaks und des darin enthaltenen Stickstoffs durch Rechnung finden lässt.

Nicht in allen Fällen entweicht indess der Stickstoff beim Glühen mit Natronkalk als Ammoniak. Dieses geschieht namentlich dann nicht, wenn er, wie z. B. in den Nitroverbindungen, in näherer Verbindung mit Sauerstoff ist. Bei der Analyse solcher Substanzen wird der Stickstoff in freiem Zustande abgeschieden dadurch, dass man die Substanz mit überschüssigem, fein gepulvertem Kupferoxyd glüht und die entweichenden Gase zur Zerstörung der Oxyde des Stickstoffs über metallisches Kupfer leitet. Diese Operation wird in

einer langen Röhre ausgeführt, aus welcher man vorher die Luft durch Kohlensäure vollständig verdrängt. Das Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff fängt man in einer graduirten Glocke über Quecksilber auf, entfernt die Kohlensäure durch Kalilauge, misst das Volumen des unabsorbirt gebliebenen Stickgases und berechnet das Volumen auf Gewicht nach der Formel

$$G = \frac{V}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{B-f}{760} \cdot 0,001256,$$

worin V das abgelesene Gasvolumen, t die Temperatur des Gases, B den Druck, unter welchem das Gas steht (Barometerstand) in Millimetern ausdrückt, f die Tension der Wasserdämpfe bei der Temperatur t und 0,001256 das Gewicht von 1 CC. Stickgas bei 0° und 760 Millim. Druck bezeichnet.

Enthält eine organische Verbindung Chlor, Brom, Jod oder Schwefel, so muss sie in den meisten Fällen vollständig zerstört werden, bevor diese durch die gewöhnlichen Reagentien erkannt und bestimmt werden können. Bei der Bestimmung der Salzbilder geschieht dieses durch Glühen mit reinem wasserfreiem Kalk, bei der Schwefelbestimmung durch Erhitzen mit Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren oder durch Glühen mit einem Gemisch von kohlensaurem Natrium und Salpeter. Chlor, Brom und Jod lassen sich in sehr vielen Fällen einfacher nach vorheriger Behandlung der Verbindung mit Wasserstoff im Entstehungszustand (aus Natriumamalgam und Wasser) auf gewöhnliche Weise erkennen und bestimmen.

Als Beispiel der Berechnung einer Elementaranalyse möge die der Essigsäure dienen.

Es wurden 0,234 Gramm Essigsäure mit Kupferoxyd verbrannt. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres betrug 0,1405 Grm., die der Kaliapparate 0,3432 Grm. Aus 0,234 Grm. Essigsäure waren also 0,1405 Grm. Wasser und 0,3432 Grm. Kohlensäure gebildet und diese enthalten 0,0156 Grm. Wasserstoff und 0,0936 Grm. Kohlenstoff. Diese Zahlen ergeben 40,00 Proc. Kohlenstoff und 6,67 Proc. Wasserstoff.

Da nun die Essigsäure keine anderen Elemente als Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, so ist ihre procentische Zusammensetzung also:

$$C = 40,00 \text{ Proc.},$$

$$H = 6,67 \quad ,,$$

$$O = 53,33 \quad ,,$$

Um aus diesem absoluten Gewichtsverhältniss der einzelnen Elemente das Atomverhältniss zu finden, müssen diese Zahlen durch die Atomgewichte dividirt werden:

$$C = 40,00 : 12 = 3,33,$$

$$H = 6,67 : 1 = 6,67,$$

$$O = 53,33 : 16 = 3,33.$$

Die Elemente in der Essigsäure stehen also in dem Atomverhältniss von 3,33 : 6,67 : 3,33 oder von 1 : 2 : 1. Die chemische Formel der Säure könnte also durch CH^2O ausgedrückt werden, aber es versteht sich, dass wir sie auch mit gleichem Rechte $C^2H^4O^2$ oder $C^6H^{12}O^6$ schreiben könnten, denn alle diese Formeln ergeben natürlich eine gleiche procentische Zusammensetzung. Welche von diesen Formeln die richtige ist, das lässt sich durch die einfache Elementaranalyse der Substanz nicht bestimmen, sondern es muss mit derselben noch eine Bestimmung des Moleculargewichtes verbunden werden. Bei einer Säure ist dieses leicht, wenn man die Basicität derselben kennt. Wir wissen, dass ein Molecül Essigsäure, um ein neutrales Salz zu bilden, ein Atom Wasserstoff abgibt und dafür ein Atom eines einwerthigen Metalles aufnimmt. Um also das Moleculargewicht der Essigsäure zu finden, brauchen wir nur noch die Menge des Metalls in einem ihrer Salze zu bestimmen.

0,412 Grm. essigsäures Silber hinterlassen beim Glühen 0,2665 Grm. metallisches Silber. Dieses entspricht 64,7 Proc.

In 100 Theilen essigs. Silber ist demnach

$$\text{organ. Subst.} = 35,3,$$

$$\text{Silber} = 64,7.$$

Das Moleculargewicht der organischen Substanz im essigsauren Silber findet man hieraus durch die Gleichung

$$\frac{64,7 : 35,3 = 108^1) : x}{59.}$$

Die freie Essigsäure enthält aber noch 1 Atom Wasserstoff mehr und das Moleculargewicht der freien Säure ist demnach 60.

Die durch die Analyse gefundene einfachste Formel CH^2O hat das Moleculargewicht 30. Es muss also diese Formel verdoppelt und die Zusammensetzung der Essigsäure durch die Formel $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ ausgedrückt werden.

Bei basischen Körpern stellt man zur Bestimmung des Moleculargewichtes ebenfalls ein neutrales Salz dar und berechnet aus der Menge der darin enthaltenen Säure auf ähnliche Weise das Moleculargewicht der Base.

Mit Sicherheit lässt sich auf diese Weise aber nur dann das Moleculargewicht bestimmen, wenn man durch Versuche vorher festgestellt hat, wie viele Atome eines einwerthigen Elementes eine Säure oder wie viele Molecüle einer einbasischen Säure eine Base gebraucht, um ein neutrales Salz zu bilden. — Ist der Körper ohne Zersetzung flüchtig, so kann das Moleculargewicht desselben einfacher durch eine Bestimmung des spec. Gewichtes seines Dampfes gefunden werden.

Das spec. Gewicht des Essigsäuredampfes z. B. wurde bei 300^0 zu 2,08 gefunden. Diese Zahl mit der constanten Verhältnisszahl aus Moleculargewicht und Dampfdichte 28,9 (s. oben S. 2) multiplicirt, ergiebt für das Moleculargewicht der Essigsäure die Zahl 60,1, also in Gemeinschaft mit den Resultaten der Analyse die Formel $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$.

Die näheren Vorgänge, durch welche in dem lebenden Organismus der Pflanzen und Thiere die primitiven organischen Verbindungen gebildet werden, sind so gut wie noch

¹⁾ Atomgewicht des Silbers.

ganz unbekannt. Man weiss nur das mit Gewissheit, dass alles Organische ursprünglich in den Pflanzen entsteht, dass diese die Elemente dazu aus schon bestehenden Verbindungen, nämlich aus Kohlensäure, Wasser, Ammoniak und den unorganischen Säuren des Stickstoffs nehmen und dass diese Bildungsprocesse nur unter dem Einfluss des Sonnenlichts und gewisser aus dem Boden aufgenommener unorganischer Salze stattfinden; aber die Art und Weise, wie dieses geschieht, ist bis jetzt noch nicht erklärbar. Dem thierischen Organismus dagegen werden seine Bestandtheile als schon bestehende organische Verbindungen durch die Nahrung zugeführt und aus dieser gebildet.

Sehr viele der natürlich vorkommenden organischen Verbindungen können künstlich aus den Elementen erzeugt werden, aber in den allermeisten Fällen sind die dabei stattfindenden Umstände und chemischen Vorgänge ganz andere als diejenigen, durch welche die Bildung in der Natur erfolgt.
