

HOLLEMAN/RICHTER
ORGANISCHE CHEMIE

A. F. HOLLEMAN
LEHRBUCH DER CHEMIE
Zweiter Teil

Organische Chemie

Bearbeitet von
FRIEDRICH RICHTER

29. und 30., durchgesehene und erweiterte Auflage
mit 108 Figuren



1953

WALTER DE GRUYTER & CO.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung · J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung · Georg Reimer
Karl J. Trübner · Veit & Comp.

BERLIN W 35

Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der photomechanischen Wiedergabe, der Herstellung von Mikrofilmen und der Übersetzung vorbehalten.

Copyright 1953 by WALTER DE GRUYTER & CO., vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung — J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung — Georg Reimer — Karl J. Trübner — Veit & Comp., BERLIN W 35
Archiv-Nr. 52 32 53 Printed in Germany

SATZ: Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35
DRUCK: Otto von Holtz und Hayns Erben. Berlin.

Vorwort zur ersten Auflage

Es ist nicht zu verkennen, daß die vorhandenen kurzen Lehrbücher der organischen Chemie zumeist ein sehr großes Tatsachenmaterial geben; die Zahl der Verbindungen, welche darin vorgeführt wird, ist oft jedoch so ansehnlich, daß sie nur verwirrend auf den Anfänger wirken kann. Dagegen tritt der Gedankeninhalt dieses Teiles der Chemie ebenso häufig zurück; die Begründung der Strukturformeln z. B. läßt manchmal viel zu wünschen übrig. Wie nützlich diese Bücher zum Nachschlagen auch sein mögen, so sind sie als Lehrbuch zu dienen doch oft wenig geeignet, wie wohl mancher aus eigener Erfahrung weiß.

In dem vorliegenden Buche habe ich versucht, einerseits das Tatsachenmaterial einzuschränken und anderseits die Theorie mehr in den Vordergrund zu stellen. Daher ist für fast alle Verbindungen der Strukturbeweis geliefert. In der aromatischen Reihe jedoch war dies für die höher substituierten Verbindungen nicht durchführbar; deshalb werden die Methoden der Ortsbestimmung in dieser Reihe in einem besonderen Kapitel behandelt.

An passender Stelle sind physikalisch-chemische Theorien, z. B. die Gesetze der Esterifikation, die Ionisation u. a., eingeschaltet. Ebenso sind wichtige technische Prozesse, wie die Darstellung von Alkohol, Rohrzucker usw., nicht unerwähnt geblieben. Das Buch will also in erster Linie als Lehrbuch betrachtet werden, macht dagegen nicht Anspruch darauf, ein „Beilstein“ in sehr verkürzter Gestalt zu sein.

Ich schließe mit einem Wort aufrichtigen Dankes an den Herrn Verleger für die ausgezeichnete Sorge, welche er dieser Ausgabe gewidmet hat.

Groningen (Niederlande), Oktober 1898.

A. F. Holleman

Vorwort zur neunzehnten Auflage

Die vorliegende 19. Auflage von HOLLEMANS Lehrbuch der organischen Chemie ist auf Wunsch des Verfassers und der Verlagsbuchhandlung von mir einer durchgreifenden Revision unterzogen worden. Da der Grundgedanke des Werkes, wie ihn HOLLEMAN 1898 im Vorwort zur ersten Auflage ausgesprochen hat, auch heute noch volle Anerkennung verdient, so habe ich mich bemüht, an dem Aufbau des Lehrbuches, für dessen Beliebtheit die ungewöhnlich hohe Auflagenzahl Zeugnis ablegt, so wenig wie möglich zu ändern. Auch ist die organische Chemie von der lebhaften Entwicklung, in der sich ihre Nachbardisziplinen heute befinden, vorerst nicht in dem Maße befruchtet worden, daß eine völlige Neugestaltung des Werkes jetzt schon geboten erschiene. Ich habe mich deshalb vielfach darauf beschränkt, veraltete Anschauungen auszumerzen, offenkundige Fehler zu verbessern und die Fortschritte der letzten Jahre

zu berücksichtigen. Darüber hinaus erwies es sich als notwendig, einige in den früheren Auflagen etwas stiefmütterlich behandelte Kapitel wesentlich zu erweitern. In erster Linie sind hiervon neben den isocyclischen Verbindungen die heterocyclischen Verbindungen betroffen worden, deren Umfang auf das Doppelte angewachsen ist. Auch das physiologisch-chemische Grenzgebiet ist seiner zunehmenden Wichtigkeit entsprechend etwas stärker als früher berücksichtigt worden. Um das Buch trotzdem nicht ungebührlich anschwellen zu lassen, habe ich vielfach eine etwas gedrängtere Form der Beweisführung gewählt, die, wie ich hoffe, auch in didaktischer Hinsicht eine Verbesserung bedeuten wird. Sodann habe ich manches ausgeschieden, was nicht unbedingt in den Rahmen eines Lehrbuches der organischen Chemie gehört und worüber sich der Studierende bei der weiten Verzweigung unserer Disziplin heute doch zwangsläufig in Speziallehrbüchern orientieren muß. Besondere Mühe habe ich schließlich auch der Revision der physikalischen Konstanten gewidmet, von denen nur die derzeit besten Werte Berücksichtigung gefunden haben.

Berlin, im April 1930.

Friedrich Richter

Vorwort zur zwanzigsten Auflage

Seit dem Erscheinen der 19. Ausgabe ist der Besitzstand der organischen Chemie wieder um zahlreiche Erkenntnisse bereichert worden. Ihre theoretischen Grundlagen sind durch physikalische Untersuchungen gefestigt, die Konstitutionsaufklärung wichtiger Naturstoffe und das Verständnis ihrer Rolle im physiologisch-chemischen Geschehen hat erhebliche Fortschritte gemacht. Nicht zuletzt ist schließlich der raschen Umgestaltung auf dem Gebiet der organisch-chemischen Industrie zu gedenken, wo traditionelle Verfahren mit häufig überraschendem Erfolg durch moderne katalytische Methoden verdrängt werden. Die 20. Auflage ist dementsprechend einer sorgfältigen Revision unterzogen und an vielen Stellen neu geschrieben worden. Neu bearbeitet sind unter anderem die Abschnitte über ungesättigte Verbindungen, freie Radikale, Kohlenhydrate, Polysaccharide, alkoholische Gärung, Sterine, Vitamine, Blut- und Blattfarbstoff, Anthocyane und Pyridin. Die eingeschalteten Kapitel über Dipole, Röntgeninterferometrie und thermochemische Messungen werden auch dem Anfänger deutlich machen, welche Verfeinerung unsere Vorstellungen über Bau und Stabilität organischer Verbindungen in neuerer Zeit erfahren haben. Trotz dieses reichlichen Stoffzuwachses ist es auch diesmal wieder durch Verzicht auf didaktisch weniger wichtiges Material gelungen, ohne eine nennenswerte Steigerung des Umfanges auszukommen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. HOLLEMAN für mancherlei Anregungen zu danken, die ich bei der Bearbeitung der Neuauflage berücksichtigen konnte.

Berlin, im Juni 1935.

Friedrich Richter

Vorwort zur einundzwanzigsten Auflage

Der rasche Absatz der letzten Auflage machte vorübergehend einen unveränderten Nachdruck notwendig, dem nunmehr die 21., sorgfältig durchgesehene und in mancher Hinsicht erweiterte Auflage folgt. Es bedarf keiner Begründung, daß das immer noch in rascher Entwicklung begriffene Gebiet der Naturstoffe hierbei in erster Linie berücksichtigt wurde. So sind die Abschnitte Fette, Kohlenhydrate, Eiweißstoffe, Enzyme, Sterine, Vitamine, Pyrrolfarbstoffe und Alkaloide entsprechend dem Stand der Forschung teilweise neu bearbeitet und in größerer Ausführlichkeit behandelt worden. Aber auch viele den einfacheren Verbindungen gewidmete Artikel haben diesmal durch größere oder kleinere Änderungen eine reichere Ausgestaltung erfahren. Die Neuaufnahme einer verhältnismäßig beschränkten Anzahl von Verbindungen und Reaktionen, die in gleicher Weise dem Interessenkreis der reinen Chemie, der Biochemie und der chemischen Technik entstammen, erlaubte in vielen Fällen eine abgerundeter Darstellung des Verhaltens der einzelnen Körperklassen. Schließlich wurden auch die theoretischen Kapitel sorgfältig überarbeitet und nach Möglichkeit durch Beispiele im Sinn neuerer Anschauungen ergänzt. Die durch viele Auflagen bewährten Grundsätze der Einteilung und Stoffbehandlung habe ich im wesentlichen beibehalten. Sie werden im Verein mit der reichlichen Verwendung von Kleindruck der doppelten Aufgabe dieses Lehrbuchs dienlich sein, dem Anfänger die Kenntnis der Grundlagen zu vermitteln und den Fortgeschrittenen auf die Probleme der Gegenwart vorzubereiten. Zahlreichen Fachgenossen bin ich für Rat und Anregung zu Dank verpflichtet, so insbesondere den Herren Prof. BUTENANDT und H. FISCHER für freundliche Durchsicht der Kapitel Sterine und Pyrrolfarbstoffe. Besonderer Dank gebührt schließlich auch dem Verlag, der trotz der schwierigen Zeiten Kosten und Mühe eines Neusatzes nicht scheute, um durch ein handliches und übersichtliches Format die Brauchbarkeit des Buches zu erhöhen.

Berlin, im Dezember 1939.

Friedrich Richter

Vorwort zur sechsundzwanzigsten Auflage

In nicht abreißendem und fast unübersehbarem Strom ergießen sich seit einigen Jahren die Forschungsergebnisse der Kriegs- und Nachkriegszeit in die wissenschaftliche Literatur. Der Zuwachs an Kenntnissen ist auch bei zurückhaltender Beurteilung achtunggebietend, die damit verbundene Weitening des allgemeinen Gesichtskreises nicht minder eindrucksvoll. Die 26. Auflage sucht dem bei zunächst noch unveränderter Anlage Rechnung zu tragen und ist wieder sorgfältig dem Stand der Forschung angepaßt. Fast auf jeder Seite wird der aufmerksame Leser entsprechenden Ergänzungen oder Änderungen begegnen. Sie erstrecken sich ebensowohl auf die organische Chemie klassischer Prägung, die mit der ihr eigenen Methodik und Intuition das Feld in unverminderter Lebenskraft beherrscht, wie auf ihre Verknüpfung mit physikalisch-theoretischen und biochemischen Beziehungen, aus denen sie ständig neue Impulse von steigender Wichtigkeit erhält. Daß das Lehrbuch im vergangenen Jahr auf das nicht gerade häufige Ereignis eines 50jährigen Bestehens zurückblicken konnte, verdankt es wohl vornehmlich eben der Betonung des Grundsätzlichen und dem Streben nach Ein-

heit der theoretischen Vorstellungen, auf denen das Wundergebäude der organischen Strukturchemie ruht. Kein Erbe, dessen Besitz nicht auch hier ständig neu erworben werden müßte. Der große Wandel in den Verfahren der Technik hat in der vorliegenden Auflage gleichfalls in vielen Beispielen seinen Niederschlag gefunden.

Wie in den Vorjahren bin ich auch diesmal zahlreichen Fachgenossen, unter denen ich besonders Herrn Prof. Otto Bayer hervorheben möchte, für wertvolle Ratschläge und Auskünfte zu Dank verpflichtet.

Frankfurt a. Main, im Oktober 1949.

Friedrich Richter

Vorwort

zur neunundzwanzigsten und dreißigsten Auflage

Dem raschen Fortschritt der Forschung auf den meisten Gebieten der organischen Chemie wurde in der vorliegenden Ausgabe wiederum durch eine sorgfältige Durchsicht Rechnung getragen, von der kaum eine Seite unberührt geblieben ist. Durch Verzicht auf älteres, heute didaktisch weniger ergiebig erscheinendes Material konnte ein stärkeres Anschwellen des Textes vermieden und Platz für neue Ergebnisse gewonnen werden. Daß auch so Rücksichten auf Umfang und Ausgabetermin manche Beschränkungen erforderten, versteht sich bei der Fülle des Materials von selbst. Unter den größeren Erweiterungen dieser Auflage sei namentlich das Alkaloid-Kapitel hervorgehoben, das durch Abschnitte über Mutterkorn- und Steroid-Alkaloide sowie über die Synthese des Morphins bereichert wurde. Mehrfachen Anregungen folgend habe ich mich entschlossen, diesmal auch eine zusammenhängende Darstellung der chemischen Nomenklatur in ihren Grundzügen zu bringen. Obwohl der durch den Umfang des Lehrbuchs gezogene Rahmen naturgemäß ein Eingehen auf viele Einzelheiten verbot, hoffe ich doch, daß die hier gegebene Übersicht Wesentliches zum Ausdruck bringt und dadurch den Zugang zu diesem schwierigen Gebiet erleichtern wird. Mein Dank gilt wie stets den Fachgenossen und Studenten, die durch Ratschläge oder Hinweise zur Verbesserung dieser Auflage beigetragen haben.

Frankfurt-Höchst, im April 1953.

Friedrich Richter

Inhalt

	Seite
Einleitung	1
Qualitative und quantitative Analyse organischer Verbindungen	4
Bestimmung des Molekulargewichts	9
Allgemeine Operationen.	11
Bestimmung der wichtigsten physikalischen Konstanten	17
Einteilung der organischen Chemie	20
Verbindungen der Fettreihe (acyclische oder aliphatische Verbindungen)	
Kohlenwasserstoffe und Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe	22
Gesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkane)	22
Alkohole (Alkanole)	35
Alkylhalogenide, Ester, Äther	52
Mercaptane, Thioäther, Sulfonsäuren	58
Alkyl gebunden an Stickstoff	61
Amine	61
Nitroverbindungen	66
Nitrile, Isonitrile	69
Alkyl gebunden an Phosphor und Arsen.	70
Alkyl gebunden an Elemente der Kohlenstoffgruppe	71
Metallorganische Verbindungen	72
Monocarbonsäuren (Fettsäuren)	74
Derivate der Fettsäuren	86
Oxoverbindungen (Aldehyde, Ketone)	95
Aldehyde (Alkanale)	101
Ketone (Alkanone).	107
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.	109
Alkylene (Olefine) C_nH_{2n}	109
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}	125
Ungesättigte Halogenverbindungen	133
Ungesättigte Alkohole	135
Ungesättigte Amine	136
Ungesättigte Monocarbonsäuren	137
Ungesättigte Oxoverbindungen	143
Verbindungen mit mehreren Substituenten oder funktionellen Gruppen	146
Polyhalogenverbindungen	146
Mehrwertige Alkohole	150
Glykole	150
Glycerin	153
Vier- und höherwertige Alkohole	158

	Seite
Mehrwertige Verbindungen, die Halogen-, Hydroxyl- oder Aminogruppen enthalten . .	159
Gesättigte Dicarbonsäuren	161
Ungesättigte Dicarbonsäuren	172
Dreibasische Säuren	178
Halogen-carbonsäuren	179
Kohlensäurederivate	182
Schwefelderivate der Kohlensäure	189
Oxysäuren	191
Mehrwertige Aldehyde und Ketone	210
Halogenierte Aldehyde	215
Oxaldehyde und Oxyketone	216
Kohlenhydrate	218
Monosaccharide	219
Disaccharide	234
Trisaccharide, Tetrasaccharide	250
Polysaccharide	250
Aminozucker	258
Oxocarbonsäuren (Aldehyd- und Keton-säuren)	259
Aminosäuren	266
Eiweißstoffe (Proteine).	277

Isocyclische Verbindungen

Einleitung	291
A. Monocyclische Verbindungen	292
1. Alicyclische Verbindungen.	292
Cyclopropanverbindungen.	292
Cyclobutanverbindungen	292
Cyclopentanverbindungen.	293
Höhere Cycloalkane	294
2. Aromatische Verbindungen	296
Aromatische Kohlenwasserstoffe.	303
Monohalogenverbindungen	307
Mononitroverbindungen.	308
Monosulfonsäuren	310
Einwertige Phenole	311
Monoaminoverbindungen	314
Zwischenprodukte bei der Reduktion von Nitroverbindungen	318
Phenylhydroxylamin	318
Azoxy- und Azobenzol	319
Hydrazobenzol	320
Diazoverbindungen.	323
Hydrazine	329
Monocarbonsäuren	329
Einwertige Aldehyde und Ketone	331
Phosphor- und Arsenverbindungen	335

	Seite
Metallorganische Verbindungen	335
Benzolhomologe mit substituierten Seitenketten	335
Halogenverbindungen	336
Nitroverbindungen	337
Carbonsäuren	337
Alkohole	338
Amine	339
Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette	339
Zwei- und mehrfach substituierte Benzolderivate	341
Polyhalogenverbindungen	341
Halogennitroverbindungen	342
Polynitroverbindungen	342
Substituierte Sulfonsäuren	344
Substituierte Phenole	344
Mehrwertige Phenole	346
Chinone	352
Substituierte Aniline	356
Mehrwertige Amine	359
Azofarbstoffe	364
Substituierte Benzoesäuren	368
Benzoldicarbonsäuren (Phthalsäuren)	373
Substituierte Aldehyde	375
Ortsbestimmung bei aromatischen Verbindungen	380
Regelmäßigkeiten bei der Bildung von Benzolderivaten	381
3. Hydroaromatische Verbindungen	385
Cyclohexanverbindungen	385
Terpene	391
Bicyclische Terpene	397
Polyterpene	404
Carotinoide	406
B. Polycyclische Verbindungen	409
1. Nichtkondensierte aromatische Systeme	409
Diphenyl	409
Triphenylmethan	411
Triphenylmethyl	418
Dibenzyl	420
2. Kondensierte aromatische Systeme	421
Naphthalin	421
Anthracen	429
Phenanthren	435
Fluoren	436
Pyren, Pyranthron, Violanthron	437
3. Polycyclische hydroaromatische Phenanthren-Abkömmlinge	438
Vitamine, Hormone	439
Sterine	442
Gallensäuren	447
Digitalisglykoside	448
Harzsäuren	449

	Seite
Heterocyclische Verbindungen	
1. Sauerstoff bzw. Schwefel enthaltende Heterocyclen	451
Furan	451
Thiophen	454
Pyron	456
2. Stickstoff enthaltende Heterocyclen	460
Pyridin	460
Pyrrrol	466
Imidazol, Pyrazol, Thiazol	474
Chinolin	478
Isochinolin	483
Indol.	483
Acridin und Carbazol	490
Harnsäuregruppe	491
Phenazine	498
Thiazine	499
Alkaloide	502
Grundzüge der organisch-chemischen Nomenklatur	522
I. Allgemeine Grundsätze	522
II. Nomenklatur einiger wichtiger Funktionen und ihrer Derivate	534
Einführung in das chemische Schrifttum, Systematik der organischen Verbindungen	541
Register	547

Einleitung

Der Begriff der „organischen Chemie“ ist aus der chemischen Erforschung der lebendigen Substanz des Pflanzen- und Tierreiches erwachsen. BERZELIUS, der anscheinend ihren Namen zuerst gebrauchte¹, führte ihn auf den Begriff des Organs zurück². Er verglich den Organismus mit einer chemischen Werkstatt, in der die Organe die Rolle von Instrumenten zur Erzeugung lebenswichtiger Produkte spielen. Die organische Chemie bedeutete für ihn die Wissenschaft, die die chemische Zusammensetzung des lebenden Körpers und die darin vor sich gehenden Prozesse beschreibt. Den gleichen Gedanken brachte L. GMELIN, der 1819 als erster die Chemie der organischen Verbindungen zusammenfassend behandelte³, zum Ausdruck: „Sie beschäftigt sich vorzüglich mit den chemischen Verhältnissen der einzelnen näheren Bestandteile des organischen Reichs“. Die organische Chemie bildete also ursprünglich einen Teil der Physiologie, und zwar denjenigen Teil, den wir heute als chemische Physiologie bezeichnen würden. Diese uns fremd gewordene Begriffsbestimmung hängt mit den damaligen theoretischen Vorstellungen eng zusammen. Lange Zeit hindurch war man nämlich der Meinung, daß die chemischen Verbindungen, die in Pflanzen und Tieren vorkommen, unter dem Einfluß einer besonderen rätselhaften Kraft, der **Lebenskraft**, erzeugt würden und außerhalb des Organismus nicht künstlich darstellbar seien. Die erste Synthese einer organischen Verbindung, die denkwürdige Synthese des Harnstoffs durch WÖHLER (1828), vermochte dieses Vorurteil noch nicht zu überwinden.

Schon vor 1828 waren zwei organische Synthesen beschrieben worden. SCHEELÉ (1742 bis 1786) stellte 1783 durch Glühen von Pottasche, Holzkohle und Salmiak Kaliumcyanid dar, und WÖHLER beschrieb 1824 die Gewinnung von Oxalsäure aus Cyan. Aber beide Reaktionen boten für die damalige Zeit nichts Auffallendes. Denn Blausäure galt als anorganische Verbindung, und Oxalsäure, die man noch als C_2O_3 formulierte, wurde jedenfalls nicht als organische Verbindung im eigentlichen Sinn angesehen.

1845 folgte die Synthese der Essigsäure durch KOLBE, 1860 beschrieb BERTHELOT in seinem großen Werk „La chimie organique fondée sur la synthèse“ bereits zahlreiche synthetische Darstellungen von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Fetten usw. Ganz allmählich bildete sich so die Einsicht, daß für die Entstehung und die Umwandlungen der chemischen Verbindungen in der belebten und unbelebten Natur die gleichen Gesetze gelten. Heutigentags wird diese Tatsache besonders eindrucksvoll durch die glänzenden Synthesen veranschaulicht, durch die in der chemischen Industrie organische Verbindungen in größtem Maßstabe aus einfachsten Rohstoffen und zum Teil direkt aus den Elementen aufgebaut werden.

¹ In den Vorlesungen über Tierchemie (Stockholm 1806). Schon vor BERZELIUS findet sich die Bezeichnung „organische Chemie“ in den nachgelassenen Aufzeichnungen des Dichters NOVALIS, der sie vielleicht von dem Naturphilosophen SCHELLING übernommen hat.

² Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., übersetzt von F. WÖHLER, Bd. III, 1. Hälfte S. 138 (Dresden 1827).

³ Handbuch der theoretischen Chemie, Bd. III, S. 935 (Frankfurt a. M. 1819).

Obwohl nun durch diese Synthesen die früher gemachte prinzipielle Unterscheidung zwischen organischen und anorganischen Verbindungen hinfällig geworden ist, hat man doch aus gleich zu erörternden Gründen an den alten Bezeichnungen festgehalten und nur durch eine schärfere Begriffsbestimmung dem Fortschritt der Erkenntnis Rechnung getragen. Die Beobachtung, daß alle im pflanzlichen und tierischen Organismus vorkommenden Verbindungen Kohlenstoff enthalten, führte dazu, die organische Chemie als die „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ zu definieren (GMELIN, KOLBE, KEKULÉ).

Mit dieser neuen Definition war folgerichtig eine allmähliche Loslösung der organischen Chemie von ihren Nachbarwissenschaften, wie Medizin und Pharmazie, verbunden. Durch die bahnbrechenden Arbeiten von LIEBIG (1803—1873) und WÖHLER (1800—1882) in Deutschland, von BERZELIUS (1779—1848) in Schweden, von GAY-LUSSAC (1778—1850), DUMAS (1800—1884), LAURENT (1807—1853) und GERHARDT (1816—1856) in Frankreich entwickelte sich die organische Chemie rasch zu einer selbständigen Wissenschaft, und der Umfang des von ihr zutage geförderten Materials wuchs in einem erstaunlichen Maße. Es ist nicht zu verwundern, daß über der Fülle der neuen Forschungsobjekte das ursprüngliche Ziel der organischen Chemie, die Erforschung der Substanzen in der lebenden Natur, wenn auch nicht gänzlich vergessen wurde, so doch zeitweilig in den Hintergrund treten mußte. Heute kann das Gebiet der organischen Chemie so weit als ausgebaut gelten, daß die Anwendung der gewonnenen Erfahrungen auf die Erforschung der lebenden Materie wieder zu ihren vornehmsten Aufgaben gehört.

Es wurde bereits oben bemerkt, daß durch die Möglichkeit der künstlichen Darstellung organischer Verbindungen im Reagensglas die ursprüngliche Scheidewand zwischen anorganischer und organischer Chemie niedergerissen ist. Die große Zahl der im Lauf der Zeit gelungenen Synthesen berechtigt uns zu der Annahme, daß es wenigstens im Prinzip möglich sein wird, auch die kompliziertesten organischen Substanzen synthetisch aufzubauen. Trotzdem ist es auch jetzt noch zweckmäßig, die Kohlenstoffverbindungen als „Organische Verbindungen“ getrennt von den Verbindungen der anderen Elemente zu behandeln. Denn vor allen anderen Elementen zeichnet sich der Kohlenstoff dadurch aus, daß er imstande ist, sich durch seine 4 Bindungseinheiten mit zahlreichen weiteren Kohlenstoffatomen zu sehr beständigen Kohlenstoffketten und -ringen zu vereinigen und namentlich auch Wasserstoff sehr fest zu binden. Diese Eigenschaften fehlen auch den nächsten Verwandten des Kohlenstoffs, dem Bor und dem Silicium. Die genannten Eigentümlichkeiten des Kohlenstoffs lassen es verständlich erscheinen, daß die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen die Zahl der Verbindungen aller anderen Elemente weit übertrifft: man kennt heute etwa 500000 organische gegenüber etwa 30000 anorganischen Verbindungen. Bei der geringen Anzahl der außer Kohlenstoff an dem Aufbau organischer Verbindungen beteiligten Elemente — es sind im wesentlichen immer nur Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel — ist diese erstaunliche Fülle von Verbindungen nur auf Grund einer Erscheinung möglich, die man als „Isomerie“ bezeichnet. Sie besteht darin, daß in Verbindungen der gleichen Elementarzusammensetzung die Elemente in sehr verschiedener Art miteinander verknüpft sein können. So kennt man von der Formel $C_3H_{10}O_3$ bereits über 100 Verbindungen, die sich durch ihr physikalisches und chemisches Verhalten scharf voneinander unterscheiden. In der anorganischen Chemie fehlt diese Erscheinung fast ganz.

Außer der Vielzahl der Kohlenstoffverbindungen sprechen aber auch methodische Gründe für eine gesonderte Behandlung der organischen Chemie. Die Sonderstellung des Kohlenstoffs gegenüber den anderen Elementen spiegelt sich auch im physikalischen und chemischen Verhalten seiner Verbindungen. Die meisten organischen Verbin-

dungen sind Nichtelektrolyte und in Wasser unlöslich. Während zahlreiche anorganische Verbindungen sehr hohe Temperaturen ohne chemische Veränderung ertragen, werden die Kohlenstoffverbindungen bei hoher Temperatur meist zerstört; auch zeigen sie im allgemeinen eine viel geringere Beständigkeit gegen chemische Einflüsse als die anorganischen Verbindungen¹. Für die Untersuchung der Kohlenstoffverbindungen müssen daher andere Methoden angewandt werden, als sie bei anorganischen Stoffen gebräuchlich sind.

¹ Eine Ausnahme bilden z. B. einige einfachere Verbindungen, die sich wegen ihres salzartigen Charakters, geringen Kohlenstoffgehalts und des Fehlens von Wasserstoff nicht wie typische Kohlenstoffverbindungen verhalten, z. B. Kohlensäure und ihre Salze, die Carbonate, Kohlenoxyd und zahlreiche Carbide. Diese Verbindungen pflegt man deshalb in der anorganischen Chemie zu behandeln.

Qualitative und quantitative Analyse organischer Verbindungen

Bereits LAVOISIER (1743—1794) fand, daß in der Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen nur wenige Elemente vorkommen, nämlich Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Verbindungen mit Halogenen sind weniger häufig, noch geringer ist die Zahl der Schwefel oder Phosphor enthaltenden Substanzen. Verbindungen von Kohlenstoff mit anderen als den genannten Elementen existieren nur in verhältnismäßig sehr kleiner Anzahl. Von einigen Elementen sind Verbindungen mit Kohlenstoff überhaupt nicht bekannt.

Für die **qualitative Analyse** organischer Verbindungen kann man nicht in der gleichen Weise wie in der anorganischen Chemie verfahren, weil die organischen Verbindungen, wie bereits erwähnt, in Lösung im allgemeinen nicht in die den Elementen entsprechenden Ionen zerfallen. Um die einzelnen Elemente mit Hilfe der gebräuchlichen anorganischen Reaktionen nachweisen zu können, muß man sie daher erst in ionisierbare Gruppen (CO_3'' , SO_4'' usw.) überführen. Man kommt hierbei mit sehr einfachen Methoden aus, weil man im allgemeinen nur wenige und stets die gleichen Elemente nachzuweisen hat: man unterwirft die organische Verbindung der Oxydation (Verbrennung), indem man sie mit einem Oxydationsmittel, meist Kupferoxyd, mischt und in einem einseitig geschlossenen Glasrohr erhitzt. Hierbei oxydiert der Sauerstoff des Kupferoxyds den Kohlenstoff zu Kohlendioxyd, das an der Trübung von Kalkwasser erkennbar ist, und den Wasserstoff zu Wasser. Etwa vorhandener Stickstoff entweicht als Gas in Form von Stickstoff (meist über 80% des Gesamt-Stickstoffs) und Stickoxyden. Enthält die organische Verbindung Schwefel, Phosphor oder Halogene, so kann man sie im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure oxydieren (unter Zusatz von Silbernitrat im Fall der Halogene) und erhält dann Schwefelsäure, Phosphorsäure bzw. Halogensilber. Oft erweist sich die Oxydation mit Natriumperoxyd als ein sehr brauchbares Verfahren.

Abgesehen von der Oxydationsmethode, die stets mit Sicherheit zum Ziel führt, kennt man noch einige qualitative Proben. Diese haben den Vorzug, rasch und bequem ausführbar zu sein, und geben in vielen Fällen schon ausreichenden Aufschluß über die Zusammensetzung.

Kohlenstoff kann bei vielen organischen Verbindungen dadurch nachgewiesen werden, daß beim Erhitzen unter Luftabschluß (trockne Destillation) Kohle abgeschieden wird (Verkohlung). Bei flüchtigen Substanzen erkennt man das Vorliegen einer Kohlenstoffverbindung häufig daran, daß die Dämpfe charakteristisch riechen oder angezündet mit rußender Flamme verbrennen.

Organisch gebundener **Stickstoff** kann vielfach durch Erhitzen der Substanz mit Natronkalk oder konzentrierter Schwefelsäure in Ammoniak übergeführt werden. Eine andere vielbenutzte, von LASSAIGNE stammende Methode zum Nachweis des Stickstoffs besteht darin, daß man den zu untersuchenden Stoff mit einem Stückchen Natrium oder Kalium in einem engen Reagensröhrchen aus schwer schmelzbarem Glas („Glühröhrchen“) erhitzt. Ist die Verbindung stickstoffhaltig, so entsteht dabei Alkalicyanid, das sich durch Überführen in Berlinerblau leicht erkennen läßt.

Die Halogene Chlor, Brom und Jod werden beim Glühen der Substanz mit Calciumoxyd in Calciumhalogenid übergeführt. Eine sehr empfindliche Methode, um Chlor und Brom nachzuweisen, besteht darin, daß man eine geringe Menge des Stoffes zusammen mit Kupferoxyd in die nichtleuchtende Flamme des Bunsenbrenners bringt. Dabei entsteht Kupferhalogenid, durch dessen Dampf die Flamme prächtig grün gefärbt wird (BEILSTEINS Probe). Beide Methoden können immer angewandt werden.

Schwefel läßt sich durch Erhitzen der Verbindung mit einem Stückchen Natrium in einem Glühröhrchen nachweisen. Hierbei bildet sich Schwefelnatrium, das sich durch sein Verhalten gegen Bleiacetat oder gegen Nitroprussidnatrium leicht erkennen läßt.

Methoden zum qualitativen Nachweis des Sauerstoffs sind nicht bekannt. Seine Anwesenheit geht nur aus der quantitativen Analyse hervor.

Nachdem man die einzelnen Elemente einer Verbindung durch die qualitative Untersuchung aufgefunden hat, geht man zur **quantitativen Analyse** über. In der anorganischen Chemie sind die Methoden, die zur qualitativen Untersuchung angewandt werden, häufig sehr verschieden von den Methoden der quantitativen Analyse; dies ist in der organischen Chemie nicht der Fall, denn zur quantitativen Analyse einer organischen Verbindung bedient man sich ebenfalls der Oxydation.

Die **Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff** wird stets in *einer* Operation ausgeführt. Das heute noch dafür angewandte Verfahren der Verbrennung einer abgewogenen Menge der Substanz mit Kupferoxyd, die sogenannte **Elementar-Analyse**, stammt ursprünglich von GAY-LUSSAC. Erst LIEBIG¹ hat ihm jedoch diejenige Form gegeben, die es zu einem allgemein anwendbaren und unentbehrlichen Werkzeug der organischen Chemie gemacht hat. Die Elementar-Analyse hat im Lauf der historischen Entwicklung noch mancherlei Verbesserungen erfahren und wird heute meist in folgender Weise ausgeführt.

Man vergast in einem horizontal liegenden Verbrennungsrohr die in einem Schiffchen befindliche Substanz durch Erhitzen im Sauerstoffstrom, der frei von Wasserstoff, Wasser und Kohlendioxyd sein muß, und leitet die Dämpfe bei Rotglut (ca. 700°) über Platindrahtnetz oder Kupferoxyd, die die Verbrennung zu Kohlendioxyd und Wasser katalytisch beschleunigen. Die aus dem Verbrennungsrohr abziehenden Gase leitet man durch zwei Absorptionsröhrchen, in denen das Wasser durch Magnesiumperchlorat, das Kohlendioxyd durch Natronasbest zurückgehalten wird. Die Gewichts-differenz der beiden Röhrchen vor und nach der Verbrennung ergibt die Menge des Wassers und Kohlendioxyds. Enthält die Analysesubstanz noch Stickstoff, Schwefel oder Halogen, so bilden sich bei der Verbrennung auch Stickstoff und Stickoxyde, Oxyde des Schwefels und Halogene, die ebenfalls eine Gewichtszunahme der Absorptionsgefäße hervorrufen würden und deshalb vorher beseitigt werden müssen, ohne daß dadurch Verluste an Wasser oder Kohlendioxyd eintreten. Für die Bindung von Halogen und Schwefel verwendet man metallisches Silber bei 200°. Stickoxyde können durch metallisches Kupfer zu Stickstoff reduziert werden. Doch muß man dann zur Schonung des Kupfers in Gasströmen geringen Sauerstoffgehalts, z. B. Luft, verbrennen. In der Regel bindet man die Stickoxyde über Blei (IV)-oxyd bei 180—200° als basisches Bleinitrat. Da jedoch Blei(IV)-oxyd die Präzision der Resultate oft ungünstig beein-

¹ Geboren 12. Mai 1803 in Darmstadt, gestorben 18. April 1873 in München. Er studierte in Bonn, Erlangen und Paris, wurde schon 1824 Professor in Gießen und wirkte von 1852 bis zu seinem Tode in München. Seine Bedeutung für die Entwicklung der organischen und physiologischen Chemie sowie der Agrikulturchemie ist außerordentlich. Es sei nur an seine grundlegenden Arbeiten über die Knallsäure, Chloral, Amygdalin und die alkoholische Gärung erinnert. Vgl. die große Biographie von J. VOLHARD (Leipzig 1909) sowie den Briefwechsel mit WÖHLER, herausgegeben von A. W. v. HOFMANN (Braunschweig 1888).

flußt, ist man teilweise dazu übergegangen, die Stickoxyde in einem zwischen Wasser- und Kohlendioxyd-Absorptionsröhrchen geschalteten Blasenähler in reiner konz. Schwefelsäure zu absorbieren. Von Zeit zu Zeit werden die Stickoxyde aus der entstandenen Nitrose durch Erhitzen auf 150° weggekocht. Es ist auf die geschilderte Weise möglich, in demselben Rohr sehr viele Analysen hintereinander auszuführen, ehe ein Wechsel der Rohrfüllung nötig wird. Fig. 1 und 2 zeigen zwei übliche Beschickungen des Verbrennungsrohrs für eine C—H-Bestimmung, Fig. 3 den Aufbau der gesamten Apparatur in ihrer einfachsten Form.



Fig. 1

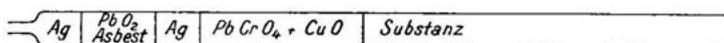


Fig. 2

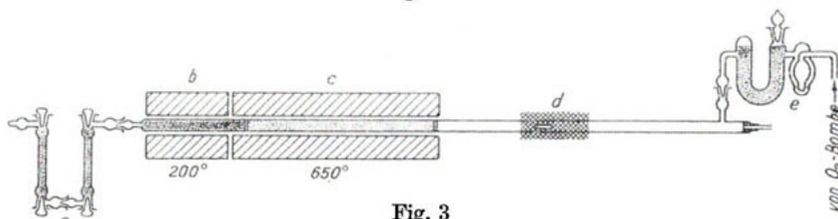


Fig. 3

- | | | | |
|-----|--|---|--------------------------------|
| a | Absorptionsröhrchen | d | Substanz |
| b } | Gasheizung oder
elektrische Heizung | e | Blasenähler und
Trockenrohr |
| c } | | | |

Da das Gewicht der Rohrfüllung unverhältnismäßig viel größer als die Substanz-Einwaage ist, die 4 mg bei der Mikroanalyse, 20—30 mg bei dem sog. „Halbmikro-Verfahren“ beträgt¹, muß man mit sehr reinen Materialien arbeiten und das Rohr mit der Füllung vor der ersten Analyse gründlich in einem getrockneten Gasstrom (Sauerstoff oder Luft) durchheizen, um die letzten Spuren von Wasser und verbrennlicher organischer Substanz zu entfernen. Dann wird das Schiffchen mit der Substanz eingeführt und die Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom durch vorsichtiges Erhitzen mit freier Flamme bewerkstelligt. Meist ist heute auch dieser Teil der Operation durch Verwendung einer beweglichen elektrischen Heizung mit Motorantrieb völlig automatisiert. Die durch Normalschliffe mit der Apparatur verbundenen Absorptionsröhrchen können offen gewogen werden, da die Diffusion durch die kapillaren Zuführungsrohre nur recht langsam erfolgt.

Stickstoff in stickstoffhaltigen Substanzen kann nach DUMAS in der gleichen Apparatur bestimmt werden. Zur Zersetzung der Stickoxyde kommt aus naheliegenden Gründen nur metallisches Kupfer in Frage. Man verbrennt die Substanz, die in diesem Fall innig mit Kupferoxyd gemischt wird, in einem Strom von luftfreiem Kohlendioxyd (Rohrfüllung siehe Fig. 4) und fängt die Verbrennungsgase unter Weglassung der Absorptionsgefäße für CO_2 und H_2O in einem mit 50%iger Kalilauge gefüllten graduierten Meßrohr („Azotometer“) auf (Fig. 5). Hierbei werden alle Abgase von

¹ LAVOISIER verwendete 1788 für die (mißglückte) Elementaranalyse von Rohrzucker mit Quecksilberoxyd die auch für damalige Zeiten hohe Einwaage von 50 g.

der Kalilauge absorbiert mit Ausnahme des Stickstoffs, der auf diese Weise direkt volumetrisch gemessen werden kann. Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgt also getrennt von der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Brauchbare Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung dieser Elemente in einem einzigen Arbeitsgang sind nicht bekannt.

In vielen Fällen kann man sich zur Bestimmung des Stickstoffs einer Methode bedienen, die von KJELDAHL angegeben ist. Sie besteht in der Überführung des Stickstoffs der organischen Substanz in Ammoniak durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Quecksilberoxyd, Selen und Kupfersulfat als Sauerstoffüberträger. Meist wird die Masse zuerst durch Verkohlung schwarz; bei fortgesetztem Erhitzen erhält man jedoch eine farblose, klare Lösung. Der Kohlenstoff ist dann durch den Sauerstoff der Schwefelsäure völlig oxydiert. Nach Erkalten der Lösung verdünnt man mit Wasser, setzt überschüssige Lauge zu und bestimmt das Ammoniak in bekannter Weise durch Destillation.

Dieses einfache Verfahren findet insbesondere zu Serienbestimmungen ausgiebige Anwendung. Bei Nitroso-, Nitro- und Azoverbindungen wird jedoch ein Teil des Stickstoffs nicht in Ammoniak verwandelt, sondern in elementarer Form entbunden. Dieser muß also im Azotometer gesondert bestimmt werden, wenn man richtige Resultate erhalten will.

Halogene kann man nach der Methode von CARIUS bestimmen. Die Substanz wird dabei mit rauchender Salpeter-

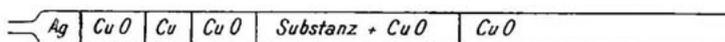


Fig. 4

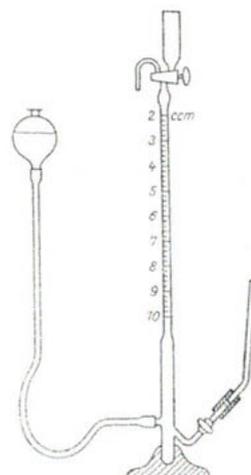


Fig. 5

säure und Silbernitrat in einem zugeschmolzenen Glasrohr („Schießrohr“) unter Druck auf 250—300° erhitzt. Das entstandene Silberhalogenid wird gewogen. Bequemer ist jedoch die Oxydation mit Natriumperoxyd in einer kleinen Stahlbombe nach PARR-WURZSCHMITT oder die direkte Verbrennung der im Sauerstoffstrom vergasten Substanz in einer Leuchtgasflamme und geeignete Titration des in vorgelegter Natronlauge gebildeten Halogen-Ions.

Die Oxydation mit Salpetersäure nach CARIUS oder mit Natriumperoxyd kann ferner zur Bestimmung von Schwefel, Phosphor usw. angewandt werden¹.

Eine elegante auf dem Prinzip der katalytischen Hydrierung beruhende Methode zur Stickstoff-Bestimmung verdankt man TER MEULEN. Die Substanz wird mit feinem Nickelpulver (mit 10% ThO₂ aktiviert) vermischt und in einem Wasserstoffstrom erhitzt. Die mit Wasserstoff gemischten Dämpfe streichen danach über Nickelasbest. Der Stickstoff wird so quantitativ in Ammoniak übergeführt, das durch Titrieren bestimmt wird.

Auch der Sauerstoff organischer Substanzen läßt sich nach den Verfahren von BÜRGER und UNTERZAUCHER sehr genau quantitativ bestimmen, indem man die Substanz im Stickstoffstrom bei 1120° über Kohlenstoff vercrackt. Der Sauerstoff erscheint dann quantitativ als Kohlenoxyd, das mit Jodpentoxyd Kohlendioxyd und Jod gibt, die in üblicher Weise bestimmt werden können.

¹ Eine ausführlichere Beschreibung der hier nur kurz behandelten analytischen Methoden findet man in GATTERMANN's Praxis des organischen Chemikers, 34. Aufl. von H. WIELAND (Berlin 1952). Siehe auch C. WEYGAND, Organisch-chemische Experimentierkunst, 2. Aufl. (Leipzig 1948).

Berechnung der Analysenergebnisse. Nachdem man auf die geschilderte Weise durch die quantitative Analyse einer organischen Verbindung die Gewichtsmenge der in ihr enthaltenen einzelnen Elemente ermittelt hat, ergibt sich nunmehr die Aufgabe, aus den gefundenen Zahlen den Prozentgehalt der einzelnen Elemente zu berechnen. Liegt die Summe dieser Prozentzahlen sehr nahe bei 100, so schließt man daraus, daß weitere Elemente nicht vorhanden sind. Andernfalls muß noch ein Element anwesend sein, das bei der Analyse nicht bestimmt worden ist. Dieses Element ist der Sauerstoff. Seine Menge wird also in der Weise festgestellt, daß man die Prozentzahlen der nachgewiesenen Elemente addiert und von 100 abzieht¹. Dies Verfahren hat den Nachteil, daß alle Beobachtungsfehler, die bei der Bestimmung der anderen Elemente unterlaufen sind, in der für den Sauerstoff durch Subtrahieren ermittelten Prozentzahl zum Ausdruck kommen.

Der Kohlenstoffgehalt wird meist zu niedrig gefunden, weil durch die verschiedenen Verbindungsstücke der Apparate eine geringe Menge Kohlendioxyd verlorengeht; der Wasserstoffgehalt fällt meist etwas zu hoch aus, weil Kupferoxyd hygroskopisch und sehr schwer von Spuren Feuchtigkeit zu befreien ist und daher beim Erhitzen etwas Wasser liefert. Die erlaubten Abweichungen von der theoretischen Prozentzahl betragen bei Kohlenstoff $\pm 0,3$, bei Wasserstoff $\pm 0,2$.

Die Elementaranalyse birgt zahlreiche Fehlermöglichkeiten, die sich bei sorgfältig geleitetem Versuch teilweise kompensieren. Daß sie einer hohen Genauigkeit fähig ist, beweist die Tatsache, daß sie von DUMAS und STAS und neuerdings wieder von BAXTER zur Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs benutzt worden ist.

Aus den bei der quantitativen Analyse ermittelten Zahlen wird die Formel der Verbindung berechnet, indem man die für jedes einzelne Element gefundene Prozentzahl durch das betreffende Atomgewicht dividiert. Die so gefundenen Zahlen geben an, in welchem Atomverhältnis die Elemente in der Verbindung vorhanden sind.

Ein Beispiel einer solchen Berechnung möge dies erläutern:

Die Analyse einer stickstoffhaltigen Verbindung gab folgende Zahlen:

0.2169 g Substanz gab 0.0685 g Wasser und 0.5170 g Kohlendioxyd,
0.2218 g Substanz gab 17.4 ml Stickstoff, gemessen über Wasser
bei 6° und 762 mm Barometerstand.

Da in 44,01 Gewichtsteilen CO_2 , 12,01 Gewichtsteile C zugegensind und in 18.016 Gewichtsteilen H_2O 2.016 Gewichtsteile H, so ergibt die Rechnung, daß in der Verbindung 65.05% Kohlenstoff und 3.53% Wasserstoff enthalten sind.

Das Gewicht des Stickstoffs wird folgendermaßen berechnet: Wenn das Gas über Wasser aufgefangen ist², muß man die Spannung des Wasserdampfes von der Barometerablesung abziehen, um den Druck zu erhalten, unter dem der Stickstoff selbst steht. Bei 6° beträgt diese Spannung 7.0 mm. Der Druck, unter dem der Stickstoff steht, beträgt also $762 - 7 = 755$ mm. 1 ml Stickstoff von 0° und 760 mm wiegt 1.2505 mg. Bei 755 mm und 6° beträgt dieses Gewicht in Milligrammen:

$$\frac{1 \cdot 2505}{1 + 6 \times 0.00367} \times \frac{755}{760} = 1.2156.$$

Die gefundenen 17.4 ml Stickstoff wiegen also $1.2156 \times 17.4 = 21.15$ mg, woraus sich der Prozentgehalt an Stickstoff zu 9.54 berechnet.

Die Summe dieser Prozentzahlen für C, H und N beträgt 78.12, woraus folgt, daß der Sauerstoffgehalt 21.88% beträgt. Die prozentuale Zusammensetzung der Verbindung ist also der Analyse zufolge:

C 65.05	N 9.54
H 3.53	O 21.88

¹ Von der direkten Sauerstoff-Bestimmung in ihren verschiedenen Ausführungsformen (BÜRGER, UNTERZAUCHER) macht man nur in Spezialfällen Gebrauch.

² Fängt man den Stickstoff in der allgemein üblichen Weise über 50%iger Kalilauge auf, so kann er als trocken betrachtet werden; in diesem Fall erübrigt sich die obige Korrektur.

Dividiert man diese Zahlen durch das Atomgewicht der betreffenden Elemente, so ergibt sich:

$$\text{C } 5.42 \quad \text{H } 3.51 \quad \text{N } 0.68 \quad \text{O } 1.37.$$

Dividiert man, um ganze Zahlen zu erhalten, durch 0.68, so erhält man für das Atomverhältnis der Elemente in der Verbindung die Werte

$$\text{C } 8.0 \quad \text{H } 5.2 \quad \text{N } 1.0 \quad \text{O } 2.0,$$

die zur Aufstellung der Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ berechtigen. Berechnet man zur Kontrolle für diese Formel die Zusammensetzung nach Prozenten, so findet man:

$$\text{C } 65.30 \quad \text{H } 3.43 \quad \text{N } 9.52,$$

also Zahlen, die mit den Ergebnissen der Analyse innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Die so gewonnene Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ bezeichnet man als **Summenformel**, **Bruttoformel** oder auch als **empirische Formel** der Verbindung.

Bemerkenswert ist, daß bei hochmolekularen Verbindungen die Unterschiede in den Prozentzahlen häufig so gering sind, daß sie sich den Fehlergrenzen der Elementaranalyse nähern, z. B.

	C	H
$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_7$	66.92	9.07
$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_7$	67.47	9.23
$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_8$	67.13	9.02

Eine Entscheidung zwischen solchen Formeln ist auf analytischem Wege häufig schwer zu treffen. Mitunter kann man sich dann so helfen, daß man schwere Atome oder Radikale, z. B. Brom, in das Molekül einführt, wodurch die Unterschiede in den Prozentzahlen größer werden.

Bestimmung des Molekulargewichts

Die Analyse lehrt nur die „empirische“ Formel, dagegen noch nicht die Molekularformel einer Verbindung kennen: eine Verbindung der Formel $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$ hat die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie eine Verbindung der Formel $(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c)_n$. Hat man also die quantitative Zusammensetzung einer Verbindung ermittelt, so ist noch ihr *Molekulargewicht* zu bestimmen.

Auf rein chemischem Wege lassen sich bereits Anhaltspunkte für die untere Grenze des Molekulargewichts gewinnen. Die empirische Formel des Benzols z. B. ist CH . Aus Benzol erhält man nun leicht eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, in der ein Sechstel des Wasserstoffs durch Brom ersetzt ist und die sich wieder zu Benzol reduzieren läßt. Hieraus folgt, daß dem Benzolmolekül wenigstens die Formel C_6H_6 zukommt. Sie wird jedoch auch $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ oder allgemein $(\text{C}_6\text{H}_6)_n$ sein können.

Eine untere Grenze für das Molekulargewicht gibt auch das von LAURENT entdeckte „Gesetz der **paaren Atomzahlen**“, das wir heute als eine einfache Konsequenz der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs betrachten. Wenn sich nämlich n Kohlenstoffatome miteinander zu einer Kette vereinigen, so verbraucht jedes dazu 2 seiner Bindungseinheiten, mit Ausnahme der beiden endständigen Atome, die nur 1 Bindungseinheit verbrauchen. Insgesamt werden also $2n - 2$ Bindungseinheiten verbraucht, und $2n + 2$ bleiben übrig. Diese Zahl ist durch 2 teilbar, also eine gerade Zahl, und deshalb muß auch die Summe der ungeradwertigen Elemente (Wasserstoff, Halogene, Stickstoff, Phosphor), die an Kohlenstoff gebunden sind, stets eine gerade Zahl sein. Eine Verbindung der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{N}$ muß also mindestens das doppelte Molekulargewicht $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ besitzen. Der hier gegebene Beweis läßt sich leicht für alle denkbaren Verbindungstypen verallgemeinern.

Um das Molekulargewicht genau zu ermitteln, muß man daher **physikalische Methoden** anwenden, die entweder auf der Ermittlung des spezifischen Gewichts im Gaszustand beruhen (Gas- oder Dampfdichte) oder bei verdünnten Lösungen auf der Bestimmung des osmotischen Drucks oder meßbarer Eigenschaften, die mit ihm in theoretischem Zusammenhang stehen. Die theoretischen Grundlagen sowie die praktische Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung nach diesen Methoden, von denen besonders die kryoskopische und ebullioskopische Methode nach BECKMANN

von Wichtigkeit sind, findet man in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie. In praktischer Hinsicht steht die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung an erster Stelle. Hervorgehoben sei hier noch folgendes.

Die gefundene Gefrierpunktserniedrigung (bzw. Siedepunktserhöhung) ist

$$\Delta = K \frac{c}{M},$$

wo M das Molekulargewicht der untersuchten Substanz, c die Konzentration in g für 100 g Lösungsmittel, K die kryoskopische (bzw. ebullioskopische) Konstante des Lösungsmittels bedeutet. Bezeichnet man die Erniedrigung (bzw. Erhöhung) für $c = 1$ mit A , so gilt

$$A = \frac{K}{M} \quad \text{oder} \quad AM = K.$$

Die Gesetze des osmotischen Drucks gelten streng nur für große Verdünnung, ebenso die Gleichung $AM = K$, die mit jenen Gesetzen zusammenhängt. Will man also das genaue M berechnen, so ist es nicht statthaft, A aus Beobachtungen an Lösungen von endlicher Konzentration herzuleiten, vielmehr müßte A durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung einer äußerst verdünnten Lösung ermittelt werden. Da dies aber praktisch undurchführbar ist, hat BECKMANN eine graphische Methode ausgearbeitet, um A für unendliche Verdünnung durch Extrapolation zu finden. Man bestimmt A für drei oder vier Konzentrationen und stellt die gefundenen Werte graphisch dar, wie es in Fig. 6 der Fall ist, in der die Werte von A als Ordinaten, die Konzentrationen der Lösungen als Abszissen wiedergegeben sind. BECKMANN sowie EIJKMAN haben für eine große Anzahl von Fällen dargestellt, daß die so erhaltene Kurve annähernd eine gerade Linie ist. Wenn man sie bis zur Ordinaten-Achse verlängert, gibt der Schnittpunkt den Wert von A für die Konzentration 0, d. h. für unendliche Verdünnung an. Nur, wenn die gelöste Substanz stark „assoziert“ ist (S. 37), wie es z. B. für organische Säuren in Benzollösung der Fall zu sein pflegt, erhält man stärker gekrümmte Kurven.

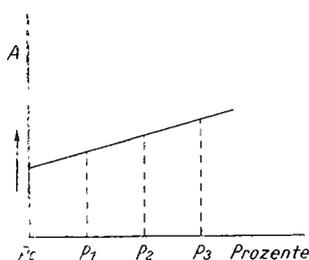


Fig. 6

Als Lösungsmittel kommen für die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung namentlich die folgenden in Betracht:

Lösungsmittel	Schmelzpunkt	Molekulare Gefrierpunktserniedrigung ¹	
		gefunden	berechnet
Wasser	0°	18·6	18·6
Eisessig	+ 16·6	39	38·0
Benzol	5·5	51	50·7
Nitrobenzol	5·8	69	69
Phenol	41	72—75	78·1
Naphthalin	80 1	69	69·4
Urethan	48·2	51	50
Stearinsäure	69	44—45	47
p-Toluidin	43·6	54	51
Campher	179	396	407

Von diesen sind neben Phenol namentlich die letzten fünf sehr geeignete Lösungsmittel, weil sie nicht hygroskopisch sind, weil ferner ihr Schmelzpunkt höher als die Zimmertemperatur

¹ Für 1 Mol, gelöst in 100 g Lösungsmittel.

liegt, so daß keine Eiskühlung erforderlich ist, und endlich, weil die Konstante einen sehr hohen Wert hat.

Besonders hoch ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für Campher. Da diese Substanz in geschmolzenem Zustand ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für sehr viele Verbindungen ist, stellt sie ein hervorragendes Mittel zu Molekulargewichtsbestimmungen dar (JOUNIAUX, JEFREW). Zur Bestimmung der Depression genügt in diesem Fall ein in ganze Grade geteiltes Thermometer. RAST hat gezeigt, daß man sogar mit einem gewöhnlichen Schmelzpunktsapparat (S. 18) genaue Werte erhalten kann.

Die molekulare Siedepunktserhöhung ist im allgemeinen kleiner als die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, wie folgende Tabelle zeigt:

Lösungsmittel	Siedepunkt	Molekulare Siedepunktserhöhung ¹	
		gefunden	berechnet
Wasser	100°	5·2	5·2
Äther	34·6	21·6	22·0
Äthylalkohol	78·3	11·6	11·8
Benzol	80·2	26·4	26·4
Chloroform	61·2	38·0	37·7
Aceton	56·1	17·3	17·2

Die in den vorstehenden Tabellen als berechnet angegebenen Zahlen sind mittels der VAN'T HOFFSchen Formel $K = \frac{0 \cdot 02 T^2}{W}$ gefunden, in der K die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bzw. die Siedepunktserhöhung (für 1 Mol in 100 g Lösungsmittel) darstellt, T die absolute Temperatur des Schmelz- (bzw. Siede-)Punktes und W die latente Schmelz- (bzw. Verdampfungs-) Wärme in cal/g Lösungsmittel.

Allgemeine Operationen

Bevor wir auf die organischen Verbindungen näher eingehen, erscheint es zur Vermeidung von Wiederholungen zweckmäßig, eine kurze Übersicht über einige Operationen zu geben, die bei der Darstellung und Untersuchung organischer Substanzen eine wichtige Rolle spielen und auch in theoretischer Hinsicht bemerkenswert sind. Ausführlichere Angaben findet man in den Praktikumsbüchern der organischen Chemie².

Neben der Kristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln ist die Destillation³ das am meisten angewandte Hilfsmittel zur Reinigung organischer Substanzen, sei es, daß man auf diese Weise die zu reinigende Substanz von einer nicht flüchtigen Beimengung abtrennt, sei es, daß man die Unterschiede in der Flüchtigkeit der Bestandteile eines Gemisches zu einer fraktionierten Destillation (s. u.) ausnutzt. Viele Stoffe, die sich beim Sieden unter Atmosphärendruck zersetzen, lassen sich unter vermindertem Druck unverändert destillieren, weil dann der Siedepunkt viel niedriger ist. Eine geeignete Apparatur ist in Fig. 7 abgebildet. Die zu destillierende Flüssigkeit befindet sich in einem Kolben nach CLAISEN. In die Flüssigkeit taucht ein zu einer Kapillare ausgezogenes Glasrohr, durch das während des Evakuierens fortgesetzt kleine Luftbläschen eintreten; auf diese Weise wird das beim Sieden unter vermindertem Druck mitunter sehr heftige „Stoßen“ der Flüssigkeit vermindert. Die Dämpfe werden nach dem Passieren eines Kühlers in der Vorlage kondensiert, die ihrerseits mit einem Manometer und der Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht. Es empfiehlt sich, die Verbindungsrohre zwischen Kolben und Vakuum nicht zu eng zu wählen,

¹ Für 1 Mol, gelöst in 100 g Lösungsmittel.

² Vgl. vor allem GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis des organischen Chemikers 34. Aufl. (Berlin 1952); WEYGAND, Organisch-chemische Experimentierkunst, 2. Aufl. (Leipzig 1948).

³ Vgl. G. KORTÜM, H. BUCHHOLZ-MEISENHEIME, Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, (Berlin 1952).

weil man sonst mit Dampfstaunungen und einem beträchtlichen Druckgefälle zwischen Kolben und Manometer zu rechnen hat. Der Druck im Kolben kann dann um mehrere Millimeter höher sein, als das Manometer anzeigt. Die Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaßregel hat viele ungenaue Siedepunktsbestimmungen zur Folge gehabt.

Viele Substanzen, die sich auch im Vakuum der Wasserstrahlpumpe (d. h. 10—12 mm Druck) nicht unzersetzt destillieren lassen, können noch durch Destillation bei niedrigeren Drucken übertrieben werden. Diese früher nur selten angewandte Operation

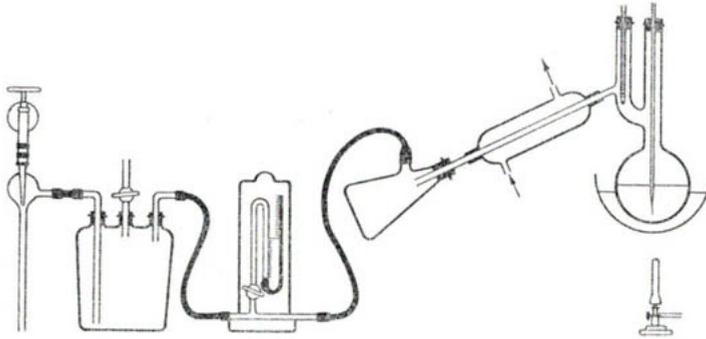


Fig. 7. Vakuumdestillation

ist seit der Einführung der Quecksilberdampfstrahl-Pumpen in jedem Laboratorium leicht ausführbar geworden. Sie wird etwas irreführend meist Hochvakuumdestillation genannt, obwohl man erst Drucke unterhalb von etwa 0.001 mm als Hochvakuum bezeichnet; die wirklichen Destillationsdrucke pflegen aber bei 1—5 mm zu liegen. Für die Druckmessung gilt in erhöhtem Maße das oben Gesagte. Die Siedepunktserniedrigung gegenüber Atmosphärendruck beträgt bei Anwendung der Wasserstrahlpumpe etwa 100°, bei der Quecksilberpumpe etwa 150°.

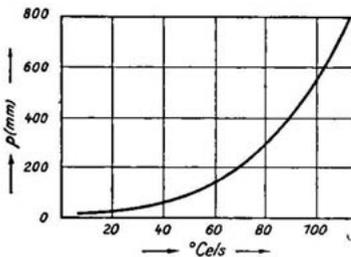


Fig. 8

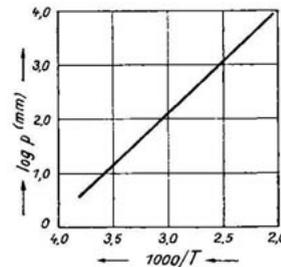


Fig. 9

Den Siedepunkt einer Substanz unter verschiedenen Drucken entnimmt man aus ihrer Dampfdruckkurve, die den Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Temperatur wiedergibt. Nach CLAUDIUS und CLAPEYRON gilt in vereinfachter Form: $\ln p = -\lambda/RT + \text{konst.}$, wo p den Dampfdruck, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und λ die Verdampfungswärme bedeutet. Der Dampfdruck ist also eine Exponentialfunktion und steigt viel stärker als die Temperatur an. In Fig. 8 ist die Dampfdruckkurve von Toluol wiedergegeben. In Fig. 9 ist $\log p$ gegen den reziproken Wert der Siedetemperatur (in ° absol.) aufgetragen. Die resultierende Kurve ist eine Gerade, wie die obige Gleichung es erwarten läßt. Die CLAUDIUS-CLAPEYRONsche Gleichung gibt eine sehr bequeme Möglichkeit zur annähernden Schätzung von Siedepunkten unter vermindertem Druck, wenn man sie mit der TROUTONSchen Regel (S. 37) kombiniert, nach der bei Atmosphärendruck λ/T oft = ca. 21 ist (nomographische Darstellung auf logarithmisch-hyperbolischem Papier als sich in einem Punkte schneidende Geradenschar).

Die Trennung eines Gemisches flüchtiger Stoffe von verschiedenem Siedepunkt bewirkt man durch **fraktionierte Destillation**. Sie beruht darauf, daß bei der Destillation eines Gemisches der Dampf reicher an dem flüchtigeren Bestandteil ist als die Flüssigkeit. Angenommen, man habe ein Gemisch zweier Flüssigkeiten, von denen die eine bei 100° , die andere bei 130° siedet. Zu Beginn der Destillation wird vornehmlich die bei 100° siedende übergehen, gegen Ende die bei 130° siedende. Fängt man also den Anteil, der bis 110° übergeht, und ebenso den zwischen 120 — 130° destillierenden gesondert auf, so hat man in diesen zwei „Fraktionen“ bereits eine rohe Trennung erzielt, während die dazwischenliegende Fraktion 110 — 120° noch ein Gemisch darstellt.

Um die Trennung so vollständig wie möglich zu gestalten, verfährt man systematisch in folgender Weise: Die Fraktion 100 — 110° wird aufs neue aus dem Fraktionierkolben destilliert, bis das Thermometer 110° zeigt. Dabei macht man die Er-

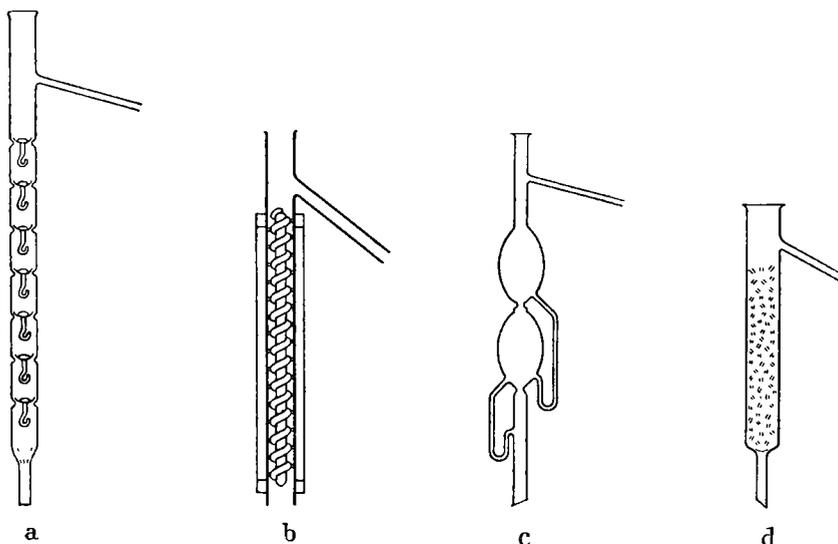


Fig. 10

(a nach YOUNG-THOMAS, b nach WIDMER, c nach LE BEL-HENNINGER, d nach HEMPEL)

fahrung, daß dann noch eine gewisse Menge Flüssigkeit in dem Kolben übrig ist. Zu dieser gibt man die Mittelfraktion, erhitzt zum Sieden und wechselt erst dann die Vorlage, wenn das Thermometer wieder auf 110° steht. In die neue Vorlage destilliert man, bis das Thermometer 120° anzeigt, gibt darauf die Fraktion 120 — 130° hinzu und wechselt die Vorlage, wenn das Thermometer aufs neue 120° anzeigt. Den dann noch destillierenden Teil fängt man gesondert auf. Wiederholt man dieses Verfahren einige Male, wobei man zweckmäßig die Anzahl der Fraktionen vermehrt, so daß jede zwischen engeren Grenzen siedet, so verschwinden die mittleren Fraktionen meist fast ganz, und man erreicht eine nahezu vollständige Trennung.

Theoretische Überlegungen zeigen in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß man durch fraktionierte Destillation nur die höhersiedende Komponente völlig rein erhalten kann, während die Reinigung des niedriger siedenden Anteils einen asymptotischen Prozeß darstellt und infolgedessen stets mehr Mühe kostet. Bezeichnend dafür ist ein Versuch von YOUNG: er zeigte, daß ein Gemisch gleicher Teile Benzol und Toluol erst bei 86° zu sieden beginnt, obwohl reines Benzol schon bei 80° siedet.

Der Trennungseffekt einer Destillation kann durch Anwendung von **Fraktionieraufsätzen (Kolonnen)** (Fig. 10) in einer einzigen Operation vervielfacht werden. Der

Aufsatz ist in seiner einfachsten Form ein Rohr, in dem durch Luftkühlung oder aufgesetzten Kühler ein Teil des Dampfes kondensiert wird, während der strömende Dampf sich mit dem Flüssigkeitsfilm durch Kondensation und Wiederverdampfung ins Gleichgewicht setzt, wobei die Diffusion im Dampf senkrecht zur Strömungsrichtung eine wesentliche Rolle spielt. Durch Einbau von „Böden“ oder Füllung mit Perlen, keramischen Körpern oder Spiralen wird die Dampfströmung turbulent gemacht und Dampfdiffusion und Austausch verbessert. In der Heligrid-Kolonne von PODBIELNIAK besteht die Füllung aus einer Drahtspirale, die ihrerseits spiralgig um ein in der Achse der Kolonne liegendes Rohr aufgewickelt ist. Als sehr wirksam haben sich Kolonnen mit rotierenden Teilen erwiesen. Die gebräuchlichste Form ist die zuerst von PODBIELNIAK angegebene Drehbandkolonne, bei der ein spiralgig aufgewundenes Metallband mit 1200 Umdrehungen Minute rotiert. Man kann den Trenneffekt einer Kolonne durch die Anzahl „theoretischer Böden“ bei 100%igem Rückfluß ausdrücken und unter stark vereinfachenden Annahmen nach der Formel $S = \alpha^N$ berechnen. Hierbei ist $S = (Y/1 - Y)_{h=1} / (Y/1 - Y)_{h=0}$ der Trenneffekt, $\alpha = (Y_1/1 - Y_1) / (X_1/1 - X_1)$ die „relative Flüchtigkeit“, N die theoretische Bodenzahl, wenn X die Molfraktion der flüchtigeren Komponente in der Flüssigkeit einer binären Testmischung, Y die Molfraktion im Dampf, h die Höhe über der Flüssigkeit und l die Länge der Kolonne ist. Die Grenzen der Wirksamkeit liegen beispielsweise bei etwa 4 Böden pro m für ein leeres Rohr und etwa 100 Böden für rotierende Kolonnen.

Das Siedeverhalten von Flüssigkeitsgemischen soll im folgenden wegen seiner praktischen Bedeutung noch einer eingehenderen Betrachtung unterzogen werden. Um die Eigenschaften eines Gemisches zweier Flüssigkeiten A und B bequemer übersehen zu können, stellt man sie graphisch in einem rechtwinkligen Koordinatensystem dar, indem man auf der Abszisse den

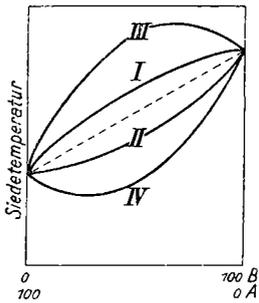


Fig. 11

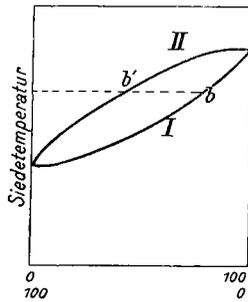


Fig. 12

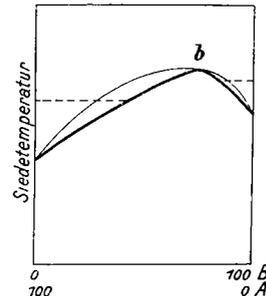


Fig. 13

Prozentgehalt an A (meist in Mol-%), auf der Ordinate die zu betrachtende Eigenschaft (Dampfspannung, Siedepunkt, Dichte) aufträgt. Ändert sich die Eigenschaft proportional der Zusammensetzung, so erhält man eine Gerade. Dieser recht seltene Fall ist z. B. bei der Dampfspannung einiger Flüssigkeitsgemische (Benzol-Toluol) verwirklicht¹. Meist erhält man indessen mehr oder weniger gekrümmte Kurven, deren verschiedene Typen für den Siedepunkt in Fig. 11 wiedergegeben sind. Man sieht daraus, daß die Siedepunktskurven entweder monoton verlaufen (I und II) oder aber ein Maximum (III) bzw. ein Minimum (IV) aufweisen. In den Fällen III und IV ist — wenigstens bei konstant bleibendem Druck — das Gemisch (im Gegensatz zu I und II) durch fraktionierte Destillation nicht zu trennen. Denn aus einer Mischung wird stets der flüchtigste (niedrigst siedende) Bestandteil in größerer Menge destillieren. Der Dampf wird also reicher an A , der Rückstand reicher an B sein. Ist nun A leichter, B schwerer flüchtig als irgendeine Mischung, wie dies bei der Gestalt I und II der Siedekurve der Fall ist, so muß fortgesetzte fraktionierte Destillation zu einer praktisch vollständigen Trennung von A und B führen. Hat die Siedekurve aber ein Minimum bzw. Maximum, so sind die diesen Punkten entsprechenden Mischungen die am leichtesten bzw. am schwersten flüchtigen Bestandteile. Man wird beim

¹ Die Siedepunktskurven sind dagegen auch in solchen Fällen keine Geraden, nähern sich aber solchen um so mehr, je kleiner die Differenz zwischen den Siedepunkten der beiden Bestandteile wird.

Fraktionieren also stets eine Fraktion mit diesem höchsten bzw. niedrigsten Siedepunkt bekommen, die sich (bei konstantem Druck) nicht weiter trennen läßt. Man nennt ein solches Gemisch mit einem wenig glücklichen Ausdruck **azeotrop** (von $\alpha =$ nicht und $\zeta\acute{\epsilon}\omega =$ sieden).

Dies läßt sich in folgender Weise noch deutlicher machen. Betrachten wir zunächst wieder eine Siedekurve *I* ohne Maximum oder Minimum (Fig. 12), die also die Zusammensetzung der Flüssigkeit beim Siedepunkt repräsentiert. Da der flüchtigste Teil stets in größerer Menge in Dampfform übergeht, enthält bei jeder Mischung der Dampf, der aus der siedenden Flüssigkeit entweicht, mehr *A* als die Flüssigkeit selbst. Bei einer Zusammensetzung *b* der Mischung wird also ihr Dampf die Zusammensetzung *b'* haben. Die Dampfkurve *II* liegt deshalb ihrer ganzen Länge nach höher als die Flüssigkeitskurve (Siedekurve). Hat aber die Siedekurve ein Maximum in *b* (Fig. 13), so wird zwar auf dem Abschnitt *Ab* der Dampf reicher an *A* sein als die Flüssigkeit, aus welcher er entweicht; auf dem Abschnitt *bB* dagegen wird der Dampf reicher an *B* sein als die Flüssigkeit, denn nun ist *B* der flüchtigste (am niedrigsten siedende) Bestandteil. Daraus folgt notwendig, daß im Maximum *b* der Dampf genau dieselbe Zusammensetzung wie die Flüssigkeit haben muß, d. h. die Mischung mit dem maximalen Siedepunkt destilliert völlig konstant, wie eine einheitliche Substanz. Dasselbe läßt sich in völlig analoger Weise für Flüssigkeitsgemische mit einem Minimum-Siedepunkt zeigen. In der graphischen Darstellung trifft dementsprechend die Dampfkurve mit der Siedekurve im Maximum (bzw. Minimum) zusammen.

Die vollständige Trennung des Flüssigkeitsgemisches durch fraktionierte Destillation ist auch dann unausführbar, wenn die Siedepunkte der Bestandteile zu dicht beieinander liegen. Denn für $\alpha = 1$ (gleichen Siedepunkten entsprechen gleiche Dampfdrucke) wird $X = Y$, d. h. Dampf und Flüssigkeit unterscheiden sich nicht mehr in ihrer Zusammensetzung. Trotzdem läßt sich auch bei geringen Dampfdruck-Unterschieden noch eine erhebliche Trennung erreichen, wenn man für genügenden Rücklauf in der Kolonne sorgt. Das Verhältnis von Rücklauf zu Destillat für eine weitgehende Trennung hängt wesentlich von dem Faktor $\frac{1}{\alpha - 1}$ ab. Je

mehr sich also α der Einheit nähert, um so größer muß der Rücklauf sein. Häufig kann man auch die Unterschiede zwischen Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung durch Druckverminderung vergrößern. Aus diesem Grunde kann die fraktionierte Destillation im Vakuum von Vorteil sein.

Destillation mit Wasserdampf. Beim organischen Arbeiten hat man es häufig mit einem Rohprodukt zu tun, das durch dunkelgefärbte, teer- oder pechartige Massen verunreinigt ist. Um es zu reinigen, macht man mit großem Vorteil von der Tatsache Gebrauch, daß

viele Substanzen sich mit Wasserdampf verflüchtigen, wenn man sie im Wasserdampfstrom destilliert. Fig. 14 zeigt einen dafür geeigneten Apparat.

Man erhitzt Wasser in einem Blechtopf, durch dessen Hals ein Sicherheitsrohr geht, zum Sieden und leitet den entweichenden Dampf durch den seitlichen Ansatz auf den Boden des Kolbens, in dem sich die zu destillierende Substanz befindet.

Die Destillation im Wasserdampfstrom leistet, außer zur Reinigung überhaupt, auch sonst gute Dienste zur Trennung von Substanzen, von denen nur ein Teil mit Wasserdampf flüchtig ist. Das Destillat scheidet sich entsprechend dem Unterschied in den spezifischen Gewichten mehr oder weniger leicht in eine wäßrige und eine ölige Schicht.

Bei der Destillation mit Wasserdampf hat man es in den meisten Fällen mit zwei Flüssigkeiten (Wasser und destillierende Substanz) zu tun, die nicht in allen Verhältnissen mischbar sind. Betrachten wir den Grenzfall, daß die Flüssigkeiten ineinander völlig unlöslich sind. Dann wird die Dampfspannung der einen Flüssigkeit durch die Gegenwart der anderen nicht beeinflusst. Bringt man das Gemenge zum Sieden, so ist die Summe der Dampfspannungen der beiden Bestandteile gleich dem atmosphärischen Druck. Der Siedepunkt muß niedriger liegen als der des

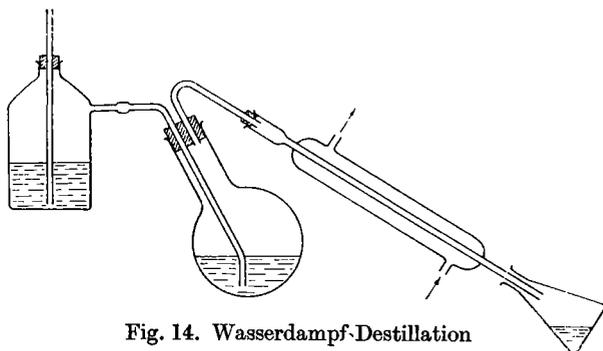


Fig. 14. Wasserdampf-Destillation

niedriger siedenden der beiden Stoffe (Wasser und organischer Stoff) unter gewöhnlichem Druck, da der Partialdruck natürlich kleiner sein muß als der Gesamtdruck, welcher gleich dem atmosphärischen Druck ist. Man erreicht daher durch die Destillation im Dampfstrom dasselbe wie durch Destillation unter vermindertem Druck, nämlich eine Verflüchtigung des Stoffes bei einer Temperatur, die niedriger ist als ihr Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck.

Man hat es also nicht mit einer spezifischen Wirkung des Wasserdampfes zu tun; die Möglichkeit einer Destillation mit Wasserdampf wird nur dadurch bedingt, daß der Stoff bei nahezu 100° bereits einen merklichen Dampfdruck besitzt. Davon ist es auch abhängig, ob der Stoff rasch oder langsam mit Wasserdampf übergeht. Es seien M_1 und M_2 die Molekulargewichte von Wasser und organischem Stoff, c_1 und c_2 die Anzahl der entsprechenden Moleküle im Dampf, so verhalten sich die Gewichte von Wasser und organischem Stoff wie $c_1 M_1 : c_2 M_2$. Nach den Gasgesetzen verhalten sich aber $c_1 : c_2 = p_1 : p_2$, wo p_1 und p_2 die entsprechenden Partialdrucke bedeuten, die in unserem Fall mit den Dampfspannungen der reinen Flüssigkeiten zu identifizieren sind. Daraus folgt für das Verhältnis von Wasser zu organischem Stoff $p_1 M_1 : p_2 M_2$.

Ein Gemisch von Nitrobenzol und Wasser z. B. siedet unter 760 mm Druck bei 99.25°. Dieser Siedepunkt bleibt der gleiche, solange noch Wasser oder Nitrobenzol in dem Gemisch vorhanden ist. Der Wasserdampf hat bei dieser Temperatur eine Spannung von 740 mm, der Dampf des Nitrobenzols eine solche von 20 mm. Da das Molekulargewicht des Wassers 18, das des Nitrobenzols 123 ist, werden sich die Mengen Wasser und Nitrobenzol, welche gleichzeitig destillieren, wie $740 \times 18 : 20 \times 123$, d. h. ungefähr wie 5 : 1 verhalten. Ungeachtet der geringen Dampfspannung von Nitrobenzol beim Siedepunkt des Gemisches destilliert diese Verbindung demnach doch ziemlich rasch mit über, weil Wasser ein kleines, Nitrobenzol ein hohes Molekulargewicht hat. Selbst wenn der organische Stoff beim Siedepunkt seines Gemisches mit Wasser nur eine Dampfspannung von 10 mm hat, läßt sich die Destillation mit Wasserdampf noch ziemlich rasch ausführen. An Hand der obigen Beziehungen kann man leicht übersehen, daß die Dampfdestillation auch zur annähernden Molekulargewichtsbestimmung dienen kann, wenn das Molekulargewicht und der Partialdruck der einen Komponente (in diesem Fall des Wassers) bei der leicht zu bestimmenden Siedetemperatur des Gemisches bekannt ist.

Zur Trennung nicht mischbarer Flüssigkeiten dient der Scheidetrichter (Fig. 15), dessen Abflußrohr mit einem Hahn versehen ist. Diesen Apparat benutzt man auch zum „Ausschütteln“, d. h. um eine in Wasser gelöste Substanz der wäßrigen Lösung durch Schütteln mit einer anderen Flüssigkeit zu entziehen, die mit Wasser nicht mischbar ist, z. B. Äther, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Zu diesem Zweck gießt man die wäßrige Lösung in den Scheidetrichter, setzt Äther, Chloroform usw. zu, verschließt den Trichter mit dem Glasstopfen und schüttelt die beiden Flüssigkeiten kräftig durch. Der in Wasser gelöste Stoff wird dabei zum Teil vom Äther aufgenommen. Darauf läßt man die ätherische Lösung nach oben steigen und trennt sie nach Entfernung des Stopfens durch Öffnen des Hahnes vom Wasser. Nunmehr wird die ätherische Lösung durch Calciumchlorid oder Natriumsulfat von aufgenommenem Wasser befreit und dann zum Schluß der Äther verdampft.

Das Ausschütteln wird schnell zum Ziel führen, wenn der der wäßrigen Lösung zu entziehende Stoff in Wasser schwer, in Äther leicht löslich ist; in diesem Fall kann man durch einige Wiederholungen der Operation mit frischem Äther die wäßrige Lösung fast ganz erschöpfen. Ist aber umgekehrt der Stoff in Wasser leicht, in Äther schwer löslich, so muß sehr oft ausgeschüttelt werden, und selbst dann bleibt die Extraktion unvollkommen.

Setzt man zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten einen Stoff zu, der in beiden löslich ist, so löst er sich in beiden Flüssigkeiten auf, und es stellt sich ein Gleichgewichtszustand nach dem Gesetz von BERTHELOT her, das besagt, daß der Stoff sich zwischen beiden Lösungsmitteln so verteilt, daß seine Konzentrationen in beiden ein konstantes Verhältnis k (Teilungskoeffizient) aufweisen. Ist die Menge x_0 des gelösten Stoffes in der Menge l des ersten Lösungsmittels (Wasser) vorhanden, wird diese Lösung mit einer Menge m des zweiten Lösungsmittels (Äther) geschüttelt, und nennen wir x_1 die Menge, die im ersten Lösungsmittel zurückbleibt, so gilt folglich die Gleichung:

$$\frac{x_1}{l} = k \cdot \frac{x_0 - x_1}{m} \quad \text{oder} \quad x_1 = x_0 \left(\frac{k l}{m + k l} \right).$$



Fig. 15.
Scheidetrichter

Zur Abkürzung führen wir ein $\frac{k l}{m + k l} = p$ und $q = 1 - p$. Ein zweites Ausschütteln mit derselben Menge m des zweiten Lösungsmittels gibt

$$\frac{x_2}{l} = k \frac{x_1 - x_2}{m}$$

oder, nach Substitution von x_1 aus der ersten Gleichung,

$$x_2 = x_0 p^2 \text{ und für das } n\text{-te Ausschütteln analog } x_n = x_0 p^n.$$

x_n , die Menge, die im ersten Lösungsmittel (Wasser) zurückbleibt, wird um so kleiner, je größer n und je kleiner p ist. Da p^n sich dem Nullwert wohl nähern, aber niemals Null werden kann, ist erschöpfendes Ausschütteln theoretisch unmöglich. Will man beim Ausschütteln mit wenigen Operationen (kleinem n) zum Ziel kommen, so muß offenbar $m/l \geq k$ erfüllt sein. Ist also $k > 1$, so werden die zum Ausschütteln benötigten Mengen Lösungsmittel unbequem groß¹. Durch n -maliges Ausschütteln mit der Menge m/n wird mehr ausgeschüttelt als durch einmaliges Schütteln mit der gesamten Menge m . Doch hat das fraktionierte Ausschütteln mit einer begrenzten Menge Lösungsmittel auch nur dann Vorteil, wenn $m/l > k$.

Eine Abart des Ausschüttelns ist die **fraktionierte Verteilung**. Bei dem als „Gegenstromverteilung“ bekannten Verfahren geht man z. B. apparativ so vor, daß man auf der Peripherie eines Kreises vertikal angeordnete Röhren in 2 Etagen genau aufeinander passend übereinanderstellt, die untere Abteilung mit dem schweren, die obere mit dem leichten Lösungsmittel füllt und in ein Röhrenpaar (Nr. 0) die Substanz gibt. Nach dem Verteilen durch Schütteln der Anordnung dreht man die obere Etage um 1 Rohr weiter, schüttelt wieder und fährt damit fort, bis das erste obere über dem letzten unteren Rohr angelangt ist. Trägt man jetzt die Konzentration in den einzelnen Röhren (oben + unten) gegen die Röhrennummer ($r = 0$ bis n) auf, so erhält man nach der binomischen Entwicklung

$$1 = \sum_{r=0}^{r=n} \frac{n!}{r!(n-r)!} p^{n-r} q^r$$

eine Verteilungskurve mit Maximum, dessen Lage von p abhängt. Die Gesamtzahl der Ausschüttlungen ist $n(n+1)/2$. Durch Aufnahme solcher Kurven und Vergleich mit den berechneten Werten kann man die Konstanz von k und die Einheitlichkeit der Substanz prüfen. Auch kann man mehrere Substanzen voneinander trennen, wenn man n und k (geeignetes Lösungsmittel) zweckmäßig wählt. Sinnreiche Apparaturen (JANTZEN, MARTIN, CRAIG) erleichtern die Ausführung der analytisch und technisch gleich wichtigen Methode₂.

Bestimmung der wichtigsten physikalischen Konstanten

Als Kennzeichen der Reinheit eines organischen Stoffes und somit des Erfolges der präparativen Arbeit dient die Konstanz seiner physikalischen Eigenschaften gegenüber fortgesetzter Reinigung. Das wichtigste Kriterium für die Reinheit fester Stoffe ist der **Schmelzpunkt**, d. h. die Temperatur, bei der die feste Substanz mit ihrer Schmelze im Gleichgewicht steht. Schon geringe Mengen von Verunreinigungen bewirken infolge des kryoskopischen Effekts eine beträchtliche Depression und unscharfes Schmelzen.

Die Schmelzpunktsbestimmung dient auch sehr oft dazu, Stoffe zu identifizieren. Hat man nämlich eine Verbindung erhalten, von der man vermutet, daß sie mit einer anderen, bereits bekannten Verbindung identisch ist, so gewinnt diese Vermutung eine starke Stütze, wenn der Schmelzpunkt jenes Stoffes mit dem der bekannten Verbindung übereinstimmt².

¹ In diesem Fall ist unter Umständen eine kontinuierliche Extraktions-Methode („Perforation“) vorzuziehen, bei der man das organische Lösungsmittel in einem getrennten Kölbchen fortlaufend abdampft. Die kondensierten Dämpfe des reinen Lösungsmittels werden dem Extraktionsgut wieder zugeführt, beladen sich hier erneut und kehren durch einen Überlauf in das Siedegefaß zurück.

² Vgl. W. UTERMARCK, Schmelzpunkt-Tabellen organischer Verbindungen (Berlin 1951).

Noch besser gelingt der Nachweis der Identität durch die **Mischprobe**; hierzu mischt man den Stoff mit demjenigen, von dem man mutmaßt, daß er identisch mit ihm ist. Ist die Vermutung richtig, so muß der Schmelzpunkt ungeändert bleiben, andernfalls wird er erheblich niedriger gefunden.

Zur Schmelzpunktsbestimmung benutzt man meist den in Fig. 16 abgebildeten Apparat. Die fein pulverisierte Substanz wird in einem 1 mm weiten Kapillarröhrchen mit Hilfe von etwas konzentrierter Schwefelsäure an die Kugel eines geprüften Normalthermometers gebracht und in einem Schwefelsäurebad langsam bis auf die Schmelztemperatur erhitzt. Im Moment des Schmelzens liest man den Stand des Thermometers ab. Der gefundene Wert ist nach den Angaben der einschlägigen Lehrbücher für den herausragenden Faden zu korrigieren. Vielfach betrachtet man als den Schmelzpunkt diejenige Temperatur, bei der die Substanz unter Meniskusbildung klar geschmolzen ist. Infolge der schlechten Wärmeübertragung zwischen der Substanz und der umgebenden Flüssigkeit findet man so aber leicht zu hohe Werte (0.5—1°). Es ist aus

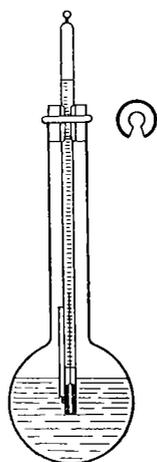


Fig. 16.
Schmelzpunktsbestimmung

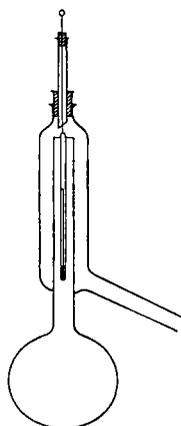


Fig. 17.
Siedekolben

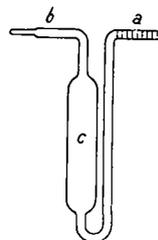


Fig. 18.
Pyknometer

diesem Grunde unbedingt erforderlich, in der Nähe des Schmelzpunktes sehr langsam zu erhitzen. Verfügt man über größere Substanzmengen (10—20 g), so erhält man genauere Werte durch Bestimmung des Erstarrungspunktes mit eingetauchtem Thermometer und kann aus dem Verlauf der Abkühlungskurve den Reinheitsgrad abschätzen. Unscharfer Schmelzpunkt kann außer durch Unreinheit auch durch Zersetzung der Substanz während des Erhitzens bedingt sein; in diesem Fall ist der Wert der Bestimmung nur beschränkt. Wegen der verfeinerten Beobachtungsmöglichkeiten gewinnt neuerdings die Bestimmung des Schmelzpunktes unter dem Mikroskop an Verbreitung (KOFLEK).

Zur genauen Bestimmung des **Siedepunktes** — der nächst dem Schmelzpunkt wichtigsten Konstante — dient ein Kolben nach BERTHELOT (Fig. 17), der durch einen vom abfließenden Dampf selbst gebildeten Dampfmantel störende Abkühlung vermeidet. Man gebraucht am besten abgekürzte Thermometer, damit der Faden seiner ganzen Länge nach dem Dampf der siedenden Flüssigkeit ausgesetzt ist. Ihre Skala beginnt bei verschiedenen hohen Temperaturen und umfaßt immer nur ein kleines Temperaturintervall (z. B. 50°). Eine Korrektur für den herausragenden Faden erübrigt sich dann. Wegen der Schwankungen des atmosphärischen Druckes ist es nötig, bei Siedepunktsbestimmungen den Barometerstand anzugeben; z. B. bedeutet Kp_{710} : 150° (korr.): der korrigierte Siedepunkt liegt unter 710 mm Druck bei 150°.

Neben der Bestimmung des Schmelz- und des Siedepunktes sind für die Unterscheidung organischer Verbindungen noch andere physikalische Konstanten, z. B. das **spezifische Gewicht**, von Bedeutung. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten benutzt man das **Pyknometer**, von dem Fig. 18 eine sehr praktische Form zeigt. Es besteht aus zwei dickwandigen Kapillaren a und b , die ein weiteres Rohr c einschließen. a trägt eine oder mehrere Marken, b läuft in eine Spitze aus. Man ermittelt zunächst den Rauminhalt des Gefäßes, indem man es einige Male mit Wasser von konstanter Temperatur bis zu der Marke füllt und wägt. Dann wird in gleicher Weise die Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht zu bestimmen ist, in das Gefäß gefüllt und abermals gewogen. Hieraus berechnet man die gesuchte Zahl.

Organische Flüssigkeiten besitzen meist einen sehr viel größeren Ausdehnungskoeffizienten als Wasser. Ihr spezifisches Gewicht nimmt also auch stark mit der Temperatur ab; im rohen Mittel beträgt die Änderung -0.001 für 1° Temperatursteigerung. Es ist deshalb nötig, die Temperatur der Flüssigkeit genau zu bestimmen (Thermostat!), und zweckmäßig, mehrere Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen zu machen.

Eine andere Konstante, die zur Charakterisierung mancher Verbindungen wichtig ist, ist die **Drehung der Polarisationsebene**.

Verschiedene Flüssigkeiten, z. B. Terpentinöl, drehen die Schwingungsebene des polarisierten Lichts nach rechts oder links. Derartige Verbindungen nennt man rechts- bzw. linksdrehend oder allgemein optisch-aktiv (s. S. 44). Eine linear polarisierte Welle kann als Überlagerung zweier entgegengesetzt zirkular polarisierter Wellen betrachtet werden. In einem optisch-aktiven Medium pflanzen sich diese beiden Wellen mit ungleicher Geschwindigkeit fort. Ihre Zusammensetzung beim Austritt ergibt daher eine linear polarisierte Welle mit gedrehter Schwingungsebene. Die Drehung ist mithin Ausdruck einer zirkularen Doppelbrechung (FRESNEL), und ihre Größe χ hängt mit den Brechungskoeffizienten n_l und n_r für links- und rechtszirkulares Licht in folgender Weise zusammen:

$$n_l - n_r = \frac{\alpha \lambda}{\pi l},$$

wobei λ die Wellenlänge, l die Dicke der durchlaufenen Schicht ausdrückt. Fig. 19 zeigt die allgemeine Einrichtung eines Polarimeters. Das durch die Kondensorlinse B fallende Licht der



Fig. 19. Polarisationsapparat

Lichtquelle L wird in dem Polarisator-Nicol P polarisiert. Sp und Sp' sind Blenden. Betrachtet man nunmehr die Lichtquelle durch das kleine Fernrohr O , so wird maximale Dunkelheit herrschen, wenn der Analysator-Nicol A gegen P um 90° bzw. 270° gedreht ist. Schaltet man nun in den Strahlengang ein Rohr R mit der optisch-aktiven Flüssigkeit ein, so tritt infolge der Drehung der Polarisationsebene wieder Aufhellung ein, und man muß A um einen bestimmten Winkel drehen, um wieder maximale Dunkelheit zu erreichen. Der so gemessene Drehungswinkel ist proportional der Rohrlänge, die daher genau bekannt sein muß (meist 1 dm). Die Meßgenauigkeit einer solchen Anordnung ist nicht erheblich, weil die Einstellung auf maximale Dunkelheit schwierig ist. Man arbeitet deshalb heute nur noch mit dem Halbschattenpolarimeter von LIPPICH. Bei diesem ist vor P ein kleiner, die Hälfte des Gesichtsfeldes bedeckender Nicol eingeschaltet, der gegen P um einen kleinen Winkel δ gedreht ist. Dann sind im allgemeinen die beiden Hälften des Gesichtsfeldes von ungleicher Helligkeit und niemals vollkommen dunkel. Bei den Stellungen $90^\circ + \frac{1}{2}\delta$ und $270^\circ + \frac{1}{2}\delta$ des Analysators sind beide Felder gleich dunkel, so daß die Trennungslinie verschwindet. Auf diesen Punkt kann man sehr genau einstellen.

Die Größe des Drehungsvermögens (der Drehungswinkel) wird auf verschiedene Weise angegeben. Den direkt am Apparat abgelesenen Winkel bezeichnet man meist mit α . Das sogenannte spezifische Drehungsvermögen wird ausgedrückt durch $[\alpha]$ und nach folgender Formel berechnet:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d},$$

wo l die Rohrlänge (in dm), α den beobachteten Drehungswinkel und d das spezifische Gewicht bedeutet. Unter der Molekularrotation $[M]$ versteht man meist den Wert $\frac{M[\alpha]}{100}$, wo M das Molekulargewicht ist.

Für Lösungen optisch-aktiver Substanzen ist

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot c} \quad \text{oder} \quad [\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot p \cdot d},$$

wo c die Anzahl Gramme gelöster Substanz in 100 ml Lösung bedeutet, p die in 100 g Lösung enthaltenen Gramme gelöster Substanz und d das spezifische Gewicht der Lösung.

Die Größe der spezifischen Drehung ist abhängig von der Wellenlänge des Lichts, in geringem Maße auch von der Temperatur, bei Lösungen ferner von der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration. Der Einfluß der Konzentration ist meist gering. In vielen Fällen wird bei der Messung gelbes Natriumlicht angewandt, dessen Wellenlänge der Linie D des Sonnenspektrums entspricht. Um dies auszudrücken, schreibt man $[\alpha]_D$.

Von großer Wichtigkeit für die organische Forschung ist auch die Bestimmung des **Brechungsvermögens** (Refraktion) von flüssigen Verbindungen. Die dazu nötigen Apparate werden in den Lehrbüchern der Physik beschrieben; für chemische Zwecke werden meist die von **ABBE** und von **PULFRICH** gebauten Apparate benutzt. Der Brechungsindex n ist abhängig von der Wellenlänge des Lichts; meist wird er für die drei Hauptlinien des Wasserstoffspektrums 656, 486 und 434 $m\mu$ (n_α , n_β , n_γ) oder für die gelbe Natriumlinie (n_D) bestimmt. Die Differenz der Brechungsindizes für verschiedene Farben heißt **Dispersion**. Ihre Kenntnis ist für organische Untersuchungen ebenfalls von Wert.

Ferner ist die Refraktion ebenso wie das spezifische Gewicht der Flüssigkeit von der Temperatur abhängig. **LORENTZ** (Leiden) und **LORENZ** (Kopenhagen) haben auf unabhängigen theoretischen Wegen gefunden, daß der Ausdruck

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d},$$

wo d das spezifische Gewicht bedeutet, unabhängig von der Temperatur sein muß. Dies ist in sehr zahlreichen Fällen experimentell bestätigt worden. Noch bedeutend besser gibt aber eine empirische Formel von **EIJKMAN**

$$\frac{n^2 - 1}{n + 0.4} \cdot \frac{1}{d}$$

die Abhängigkeit von n und d wieder. Sie zeigt fast völlige Konstanz für Temperaturbereiche von über 100°. Die Werte, die man durch Multiplikation dieser Ausdrücke mit dem Molekulargewicht M erhält, bezeichnet man als **Molekularrefraktion** R :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}; \quad \frac{n^2 - 1}{n + 0.4} \cdot \frac{M}{d}.$$

In der Praxis benutzt man ausschließlich die **LORENTZ-LORENZsche** Formel. Wir werden später sehen, in welcher Weise von dieser Größe Gebrauch gemacht wird.

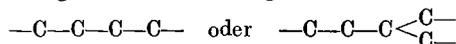
Da nach **MAXWELL** für unendlich lange Wellen die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = n^2$ ist, so folgt aus obigen Beziehungen die schon von **CLAUSIUS-MOSOTTI** abgeleitete Gleichung:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = P,$$

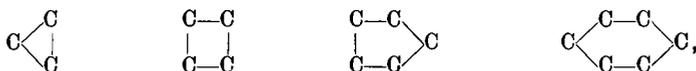
wo P eine als **Molekularpolarisation** bezeichnete Konstante ist, die vielfach temperaturunabhängig und nahe gleich der auf unendlich lange Wellen extrapolierten Molekularrefraktion R_∞ ist. (Weiteres s. S. 49.)

Einteilung der organischen Chemie

Es hat sich im Lauf der Entwicklung der organischen Chemie als zweckmäßig erwiesen, die verschiedene Art, in der sich Kohlenstoffatome miteinander verbinden können, zur Grundlage der Einteilung zu machen. Verbindungen, in denen die Kohlenstoffatome nur kettenförmig etwa in der folgenden Weise



miteinander verknüpft sind, unterscheiden sich in vielen Fällen erheblich von Verbindungen, in denen ein Kohlenstoffring, etwa der folgenden Art

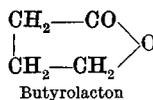
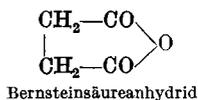


vorliegt. Man unterscheidet demgemäß „acyclische“ und „cyclische“ Verbindungen (von κύκλος = Kreis). Eine Untergruppe der cyclischen Verbindungen ergibt sich,

wenn ein Teil der Ringglieder durch mehrwertige anorganische Atome, in erster Linie O, N, S, ersetzt wird. Solche Verbindungen nennt man „heterocyclisch“ und stellt ihnen die nur Kohlenstoff als Ringglied enthaltenden Verbindungen als „isocyclische“ gegenüber. Mitunter findet man die Bezeichnung „carbocyclisch“ gleichbedeutend mit isocyclisch gebraucht; da ja aber auch die heterocyclischen Ringe noch Kohlenstoff als Ringglied enthalten, ist diese Bezeichnung unzweckmäßig.

Wichtige Vertreter der acyclischen Verbindungen sind die Fette und ihnen nahestehende Verbindungen; für sie hat sich deshalb seit A. W. v. HOFMANN die Bezeichnung „aliphatische Verbindungen“ (von ἄλειφοι = Fett) eingebürgert. Unsere Kenntnis der cyclischen Verbindungen hat von „aromatisch“ riechenden Naturstoffen (Benzoe-harz, Tolubalsam, Bittermandelöl) Ausgang genommen, und eine große Gruppe der isocyclischen Verbindungen hat deshalb auch den Namen „aromatische Verbindungen“ erhalten.

Während über die Zuweisung einer chemischen Verbindung zur Klasse der acyclischen oder isocyclischen Verbindungen selten Zweifel geherrscht hat, ist man mit der Abgrenzung der heterocyclischen Klasse nicht immer streng nach der Definition verfahren. Anhydride, Lactone, Lactame, z. B.



werden seit alters in den Lehrbüchern mit Rücksicht auf die nahe Beziehung zu den Säuren, aus denen sie gewonnen werden, bei diesen Säuren, d. h. bei den acyclischen Verbindungen abgehandelt, obwohl sie der Definition gemäß als heterocyclisch anzusehen sind. Vom streng systematischen Standpunkt betrachtet, bedeutet ein solches Verfahren eine gewisse Inkonsequenz, die indessen durch den Gewinn in didaktischer Beziehung ausgeglichen wird.

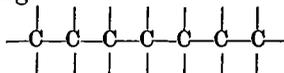
Verbindungen der Fettreihe

(Acyclische oder aliphatische Verbindungen)

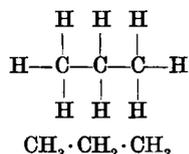
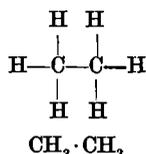
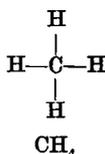
Kohlenwasserstoffe und Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe

Gesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkane, Paraffine)

Als einfachste Vertreter der acyclischen Verbindungen haben wir die **Kohlenwasserstoffe** zu betrachten, an deren Aufbau außer dem Kohlenstoff nur noch das Element Wasserstoff beteiligt ist. Wenn man sich vierwertige Kohlenstoffatome durch einfache Bindungen kettenförmig miteinander verknüpft denkt, so stehen an den Enden der Kette je 3, an allen übrigen Kohlenstoffatomen je 2 Bindungseinheiten zur Absättigung durch Wasserstoff zu Verfügung:



d. h. an n Kohlenstoffatomen insgesamt $2n + 2$ Bindungseinheiten. Diese Zahl entspricht also dem Höchstwert an Wasserstoffatomen, die von n aneinandergelinkten Kohlenstoffatomen aufgenommen werden können. Verbindungen der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} heißen deshalb gesättigte Kohlenwasserstoffe¹ oder **Grenzkohlenwasserstoffe**. Ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit 1 Kohlenstoffatom besitzt die Formel CH_4 , mit 2 Kohlenstoffatomen C_2H_6 usw. An Stelle der ausführlichen Formelbilder



bedienen wir uns im folgenden der darunterstehenden, ohne weiteres verständlichen Formeln. Bevor wir dazu übergehen, diese Verbindungen zu beschreiben und den Nachweis zu erbringen, daß ihr Aufbau dem hier erläuterten Prinzip entspricht, seien einige Bemerkungen vorausgeschickt, die sich auf die Benennung derartiger Substanzen beziehen. Dies ist auch deshalb wichtig, weil man die Kohlenwasserstoffe als sogenannte „**Stammkörper**“ der Einteilung und Benennung der organischen Verbindungen

¹ Wir werden später Fälle kennenlernen, wo Kohlenstoffatome durch eine „doppelte Bindung“ miteinander verknüpft sind und entsprechend weniger Wasserstoffatome binden, z. B. $\begin{array}{c} H \\ | \\ H > C = C < \\ | \\ H \end{array}$. Solche Kohlenwasserstoffe heißen „**ungesättigt**“. Sie lassen sich durch Addition von zwei Wasserstoffatomen leicht in gesättigte Kohlenwasserstoffe überführen, indem die Doppelbindung in eine Einfachbindung übergeht.

dungen überhaupt zugrunde zu legen pflegt. Denn jede organische Verbindung, die außer C und H noch andere Elemente enthält, läßt sich als Abkömmling („Derivat“) eines Kohlenwasserstoffs auffassen, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente oder zusammengesetzte Reste (Radikale) ersetzt („substituiert“) sind; z. B. ist CH_3Cl ein Derivat von CH_4 , $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ein Derivat von $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$.

Die Nomenklatur der gesättigten Kohlenwasserstoffe schließt geschichtlich an die Namen Methyl (vgl. S. 38), Äthyl, Propyl und Butyl für die einwertigen Kohlenwasserstoff-Radikale CH_3- , C_2H_5- , C_3H_7- und C_4H_9- an. Nach einem Vorschlage von A. W. v. HOFMANN ist man übereingekommen, die Namen der ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffe auf die Endung -an ausgehen zu lassen. Die Namen der ersten 4 Glieder sind dementsprechend:

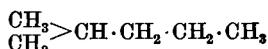
CH_4	Methan
C_2H_6	Äthan
C_3H_8	Propan
C_4H_{10}	Butan

Von C_5 an hat man der Benennung lateinische und griechische Zahlworte zugrunde gelegt:

C_5H_{12}	Pentan
C_6H_{14}	Hexan
C_7H_{16}	Heptan
C_8H_{18}	Octan
C_9H_{20}	Nonan
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Decan usw.

Die zu ihnen gehörigen einwertigen Radikale $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ bezeichnet man in ihrer Gesamtheit als **Alkyle** (abgeleitet von Alkohol), so daß sich als Klassenbezeichnung für die gesättigten Kohlenwasserstoffe auch der Name **Alkane** ergibt. Gleichbedeutend damit ist ferner die Bezeichnung **Paraffine**¹, die die chemische Trägheit dieser Verbindungen andeuten soll (parum affinis) und am besten für das Gemisch der höheren, im technischen Paraffin vorkommenden Glieder reserviert wird. Die Namen der zu den genannten Kohlenwasserstoffen gehörigen einwertigen Alkylradikale $\text{C}_6\text{H}_{13}-$, $\text{C}_7\text{H}_{15}-$ usw. erhält man, indem man -an durch -yl ersetzt: Hexyl, Heptyl, Octyl usw. Nur das Radikal $\text{C}_5\text{H}_{11}-$ nennt man meist Amyl, neuerdings auch Pentyl.

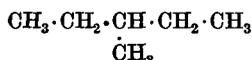
Eine Kohlenstoffkette kann **normal** oder **verzweigt** sein. In normalen Ketten ist ein Kohlenstoffatom höchstens an 2 andere direkt gebunden: $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$; in den verzweigten Ketten kommen Kohlenstoffatome vor, die mit 3 oder 4 anderen direkt verbunden sind, z. B. $-\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{matrix}$. Verbindungen mit normaler Kette werden häufig durch ein vor den Namen gestelltes n gekennzeichnet (n-Hexan). Eine verzweigte Kette kann man als eine normale betrachten, deren H-Atome teilweise durch Alkylgruppen substituiert sind. Diese Gruppen nennt man dann **Seitenketten**. Das Hexan der Formel



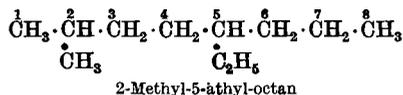
kann demnach als Methylpentan bezeichnet werden. Um den Ort des Eintritts der Methylgruppe näher anzugeben, numeriert man die C-Atome der normalen Kette

¹ Der Name „Paraffin“ wurde 1830 von Frh. v. REICHENBACH für die von ihm im Buchenholzteer aufgefundenen Grenzkohlenwasserstoffe eingeführt. Nach allem, was man heute über die Reaktionsfähigkeit der Paraffine weiß, besteht ihr Name nicht mehr zu Recht.

(„Hauptkette“) und gelangt so schließlich zu der korrekten und eindeutigen Bezeichnung 2-Methyl-pentan¹. Eine Verbindung der Struktur



wäre 3-Methyl-pentan zu nennen. Will man einen komplizierter gebauten Kohlenwasserstoff benennen, so ist es üblich, zunächst die längste in der Strukturformel enthaltene normale Kette aufzusuchen und diese darauf so zu numerieren, daß die kleinste Seitenkette eine möglichst niedrige Ziffer erhält:



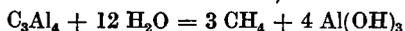
Noch einige andere Bezeichnungen mögen hier erläutert werden. Ein Kohlenstoffatom, das nur mit einem anderen Kohlenstoffatom verknüpft ist, wird als **primär** gebunden bezeichnet; ist es mit zwei anderen verbunden, so nennt man es **sekundär** gebunden; mit drei oder vier Kohlenstoffatomen verknüpft, heißt es **tertiär** bzw. **quartär** gebunden; es wird auch schlechthin primär, sekundär usw. genannt. Ein Kohlenstoffatom, das sich am Ende einer Kette befindet (und demnach primär gebunden ist), wird **endständig** genannt.

Methan und Homologe

Die Verbindungen der Fettreihe können nach den Ausführungen auf S. 22 letzten Endes sämtlich als Derivate des Methans CH_4 aufgefaßt werden. Wir beginnen daher mit dem Studium dieses Kohlenwasserstoffs.

Methan findet sich in geringer Menge in den Gasen, die den Vulkanen entströmen. In den Steinkohlengruben entweicht es beim Abbauen der Steinkohlenflöze mit dem „Wetterstrom“. Ferner ist es in den aus dem Bodenschlamm von Sümpfen und Teichen aufsteigenden Gasen enthalten. Daher stammen die veralteten Bezeichnungen **Sumpfgas** und **Grubengas**. Aus dem „Faulschlamm“ von Abwässern entsteht Methan durch einen von Mikroorganismen hervorgerufenen Gärungsprozeß. In manchen erdölreichen Gegenden (Baku; vielerorts in Amerika) entströmen überwiegend Methan enthaltende „Erdgase“ (S. 33) dem Boden in so großer Menge, daß sie für industrielle Zwecke Verwendung finden. In bedeutender Menge ist Methan in den Gasen enthalten, die bei der trocknen Destillation der Steinkohlen entstehen; Leuchtgas enthält etwa 32%, Kokereigas etwa 23—29% Methan. Aus diesen Gasen wird es stellenweise durch Kompression und Verflüssigung nach dem LINDE-Verfahren gewonnen und in Stahlflaschen in den Handel gebracht. Auch bei der Kohlehydrierung und der Crackdestillation von Erdöl (S. 33) entstehen große Mengen von Methan als Nebenprodukt.

Im Laboratorium hat man Methan früher durch Zersetzung von Aluminiumcarbid (aus Aluminium und Kohlenstoff oberhalb 1000°) mit Wasser

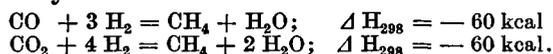


dargestellt (eine weitere Darstellung s. S. 80).

¹ Verbindungen mit verzweigter Kette werden von den normalen der gleichen Bruttoformel häufig auch durch ein vorgesetztes **Iso** unterschieden (Isohexan). Aus dem oben Gesagten erhellt aber, daß damit die Struktur noch nicht eindeutig ausgedrückt ist. Von den 5 bekannten Hexanen (S. 29) ist nur eines normal, 4 wären als Isohexane zu bezeichnen. Es ist daher, genau genommen, willkürlich, wenn man, wie es meist geschieht, unter Isohexan nur das 2-Methyl-pentan versteht. Für Kohlenwasserstoffe mit tertiären methyl-substituierten C-Atomen hat sich neuerdings die von SCHORLEMMER eingeführte Vorsilbe **Neo-** eingebürgert: Tetramethylmethan $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3$ heißt **Neopentan**, 2,2-Dimethyl-butan $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ **Neohexan**. Der Kohlenwasserstoff 2,2,3-Trimethyl-butan hat die Bezeichnung **Triptan** erhalten.

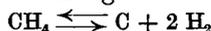
Die Synthese von Methan aus den Elementen gelingt, wenn man feinverteiltes Nickel, wie es durch Reduktion des Oxyds erhalten wird, mit einer dünnen Schicht Ruß bedeckt und nun im Wasserstoffstrom erhitzt. Auch ohne Katalysator können sich Kohlenstoff und Wasserstoff bei höheren Temperaturen direkt vereinigen. Die Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion; bei 1100° wurde das Gleichgewicht bei etwa 0.8% Methan gefunden, bei 500° bei etwa 65%.

Methan entsteht ferner in exothermer Reaktion¹ durch Reduktion von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd mit Wasserstoff:



Unter dem katalytischen Einfluß von Nickel verlaufen diese Reaktionen glatt bei 250—300°; die Reduktion des Kohlenoxyds findet in der Technik Anwendung, um Wasserstoff von Spuren von Kohlenoxyd zu befreien.

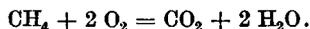
Methan ist ein farb- und geruchloses Gas. Es läßt sich zu einer Flüssigkeit vom Siedepunkt -161.5° verdichten und erstarrt bei -182.6° . Seine kritische Temperatur ist -83° , der kritische Druck beträgt 46 Atm. 1 Liter des Gases wiegt bei 0° und 760 mm 0.7168 g. In Wasser ist Methan praktisch unlöslich, etwas mehr wird von Alkohol aufgenommen. Methan ist entsprechend seiner großen Bildungswärme (S. 118) eine sehr beständige Verbindung. Aus Fig. 20 kann man ersehen, in welchem Maße Methan bei steigender Temperatur gemäß der Gleichung



zerfällt. Bei 250° wird der Zerfall in die Elemente in Gegenwart von Katalysatoren (Palladium) eben merklich, bei der hohen Temperatur des Induktionsfunken oder des elektrischen Flammenbogens wird es vollständig zerlegt. Die thermische Zersetzung von Methan bei 900—1400° wird in der Technik bei der Herstellung von Ruß verwertet. Durch thermische Zersetzung im Gleichstromlichtbogen und Abschreckung der Reaktionsgase mit Wasser erhält man neben Ruß ein Gas, das neben rund 50% Wasserstoff und einigen Prozent Äthylen bis 17% Acetylen enthält (Acetylen-Darstellung nach dem Oppauer Verfahren). Methan brennt mit schwach leuchtender Flamme. Es reagiert mit Sauerstoff bei Abwesenheit von Katalysatoren schon bei 400° nach der Gleichung:



Weder Wasserstoff noch Kohlenoxyd reagieren bei dieser Temperatur mit dem Sauerstoff weiter (BONE). Erst bei höherer Temperatur erfolgt dann die vollständige Verbrennung nach



Die unvollständige Verbrennung von Methan besitzt technisches Interesse für die Wasserstoffgewinnung. Die bedeutenden Mengen Methan, die bei der Steinkohlenhydrierung anfallen, werden zum großen Teil durch Überleiten mit Wasserdampf über Nickel bei 900° wieder in den wertvolleren Wasserstoff zurückverwandelt. Diese Reaktion stellt also eine Umkehrung der oben angeführten Kohlenoxydhydrierung dar.

¹ Über die Wärmetönung von chemischen Reaktionen vgl. S. 118. Bei Ablauf der Reaktion von links nach rechts *abgegebene* Wärmemengen werden mit *negativem* Vorzeichen versehen.

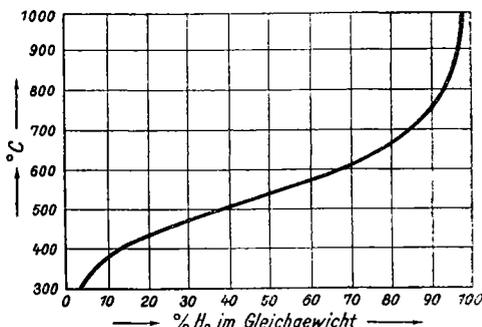
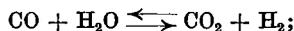


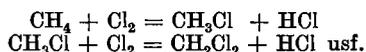
Fig. 20

Die eben erläuterten Reaktionen spielen eine Rolle bei der Verbrennung des Leuchtgases im **Bunsenbrenner**, der so konstruiert ist, daß das Leuchtgas mit einer zur vollständigen Verbrennung unzureichenden Menge Luft (etwa $\frac{1}{2}$ der erforderlichen Menge) gemischt wird¹. Im Innengegel der Bunsenflamme, der etwa 1550° C heiß ist, stellt sich das Wassergas-Gleichgewicht ein (HABER):



erst im heißen äußeren Saum der Bunsenflamme (1800° C) findet die vollständige Verbrennung zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ statt. In dem Raum zwischen Innen- und Außenkegel findet sich kein freier Sauerstoff: „in der Flamme kann nichts verbrennen“. Die Flamme ist eine stehende Explosion, die dadurch zustande kommt, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Gases die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle übertrifft. Bei zu kleiner Strömungsgeschwindigkeit oder zu starker Luftzufuhr schlägt die Flamme zurück.

Bei geeigneter Zusammensetzung der Methan-Luft-Gemische (6—12 Vol.-% CH_4) bzw. Methan-Sauerstoff-Gemische (6—55% CH_4) erfolgt die Verbrennung unter heftiger Explosion. Solche Gasgemische treten bisweilen in den Steinkohlengruben auf und sind an der Entstehung der gefürchteten „schlagenden Wetter“ beteiligt. In Gegenwart von etwa 0.1 Vol.-% NO kann Methan zwischen 500° und 600° durch Luft in schlechter Ausbeute zu Formaldehyd oxydiert werden. Mit Salpetersäure gelingt eine Nitrierung in der Gasphase bei etwa 475°. Bei der Einwirkung von Chlor auf Methan, die unter Feuererscheinung verlaufen kann, werden nacheinander sämtliche vier Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt („substituiert“):



Man erhält stets ein Gemisch der verschiedenen Chlorierungsstufen, dessen Trennung keine besonderen Schwierigkeiten bereitet. Die Reaktion verläuft langsam bei 200°, am besten bei etwa 400°, wobei man zur Vermeidung von Explosionen im allgemeinen einen Methan-Überschuß anwendet (5 : 1).

Die **Homologen des Methans** (vgl. S. 29) sind diesem in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich. Die niedrigsten Glieder, Äthan C_2H_6 , Propan C_3H_8 , Butan C_4H_{10} , sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Vom Pentan C_5H_{12} ab sind die gesättigten Kohlenwasserstoffe flüssig, etwa vom Pentadecan $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ ab sind sie fest. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe riechen petroleumartig, die festen dagegen sind (auf Grund ihres sehr geringen Dampfdrucks) geruchlos. In Wasser sind sie sämtlich unlöslich. Gegenüber Oxydationsmitteln, konz. Salpetersäure und einer Reihe anderer Stoffe sind sie wesentlich reaktionsfreudiger, als man früher angenommen hat. Oxydation und Sulfochlorierung (S. 61) der flüssigen Kohlenwasserstoffe sowie ihre Nitrierung in der Gasphase sind heute ganz geläufige Reaktionen. Der Name „Paraffine“ hat insofern seine Berechtigung verloren. Bei der Einwirkung von Halogenen tauschen sie ihre Wasserstoffatome teilweise oder ganz gegen Halogen aus. Von dem natürlichen Vorkommen dieser Kohlenwasserstoffe im Erdöl wird weiter unten die Rede sein. Vorher wollen wir uns jedoch über Konstitution und Darstellungsweise dieser Verbindungen Rechenschaft ablegen. Wir beschränken uns dabei zunächst auf das Grundsätzliche. Wichtige Bildungsprinzipien, insbesondere verzweigter und hochmolekularer Paraffine, werden uns in der Folge bei der Besprechung der Olefine begegnen, auf die hier verwiesen sei.

Struktur der Grenzkohlenwasserstoffe: Erscheinung der Isomerie

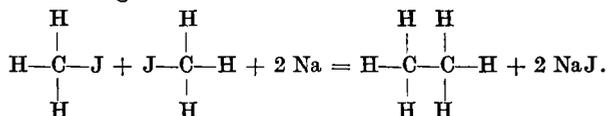
Von der Formel CH_4 ist nur eine Verbindung bekannt, und zwar das Methan. Ebenso kennt man nur eine Verbindung von der Formel C_2H_6 und nur eine, die durch

¹ Der Gasverbrauch eines gewöhnlichen Bunsenbrenners beläuft sich bei einem Gasdruck von 7—11 mm Quecksilber auf etwa 250—300 Liter pro Stunde.

die Formel C_3H_8 ausgedrückt wird. Zwei Verbindungen sind bekannt, welche die Formel C_4H_{10} besitzen, drei von der Formel C_5H_{12} , fünf von der Formel C_6H_{14} usw. Die Erscheinung, daß quantitativ gleich zusammengesetzte Verbindungen dennoch ein verschiedenes physikalisches und chemisches Verhalten zeigen, wird **Isomerie** (von ισος = gleich und μέρος = Teil) genannt (BERZELIUS 1830). Diese Erscheinung hat den älteren Chemikern viel Kopfzerbrechen gemacht, da man wohl die Existenz gewisser Radikale in organischen Verbindungen erkannt hatte, aber über die Verknüpfungsart der zahlreichen C-Atome unter sich weitgehend im Unklaren blieb. Als dann, vornehmlich durch FRANKLAND, der Begriff der mehrwertigen Elemente geschaffen war, erkannten 1857 fast gleichzeitig KEKULÉ¹ und COUPER die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs. Sie zeigten, daß man die Zusammensetzung der organischen Verbindungen befriedigend deuten kann, wenn man annimmt, daß Kohlenstoffatome sich untereinander in der gleichen Weise wie mit anderen Elementen verbinden können, und legten mit dieser nachmals als „**Strukturtheorie**“ bekannten Hypothese den Grund zu den uns heute geläufigen Strukturformeln. Diese Formeln, deren wir uns schon auf S. 22 bedient haben, lassen nun ohne weiteres erkennen, daß für die Kohlenwasserstoffe CH_4 bis C_5H_8 nur eine einzige Atomanordnung möglich ist. Darüber hinaus setzen sie uns aber in den Stand, diese Konstitution durch Synthese zu beweisen. Methyljodid CH_3J kann nach den obigen Annahmen nur Formel I besitzen:

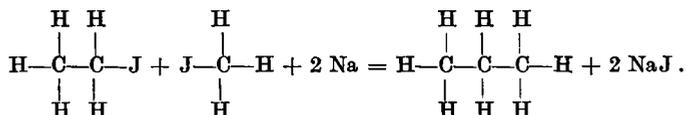


Nimmt man nun aus 2 Molekülen Methyljodid mit Hilfe von Natrium das Jod heraus², so vereinigen sich die frei gewordenen Kohlenwasserstoffreste zu Äthan:



(Würtzsche Synthese)

Aus der Formel des Äthans folgt weiterhin für Äthyljodid die Formel II. Aus Äthyljodid und Methyljodid läßt sich durch erneute WÜRTZSCHE Synthese Propan aufbauen:

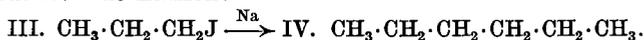


Wir besitzen also in dieser Reaktion ein Mittel, um ausgehend vom Methan zahlreiche höhere Kohlenwasserstoffe synthetisch aufzubauen. Die Betrachtung der Reaktionsgleichungen lehrt uns aber ferner, daß wir in vielen Fällen kein einheitliches Reaktionsprodukt zu erwarten haben, z. B. werden bei der Bildung von Propan gleichzeitig Äthan $CH_3 \cdot CH_3$ und Butan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ entstehen, weil ein Teil des Methyljodids und ebenso des Äthyljodids für sich mit Natrium reagieren kann. Die Erfahrung bestätigt diese Annahme und liefert damit eine starke Stütze für die Richtigkeit der Strukturtheorie.

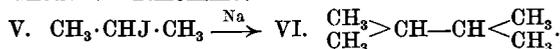
¹ Geboren 1829 in Darmstadt, gestorben 1896 in Bonn; lehrte 1858—1865 in Gent, danach in Bonn. Seine Lehren von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und von der Konstitution des Benzols bilden die Fundamente der organischen Chemie. Vgl. seine Biographie von R. ANSCHÜTZ (Berlin 1929).

² Über den Verlauf der hier nur schematisch wiedergegebenen WÜRTZSCHEN Reaktion s. den Abschnitt Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Am folgenden Beispiel sei nunmehr gezeigt, wie Isomerie durch Verschiedenheit der Struktur erklärt werden kann. Unter den fünf bekannten Hexanen C_6H_{14} gibt es ein Hexan vom Siedep. 69° und dem spezifischen Gewicht 0.658 bei 21° , sowie ein zweites Hexan, das bei 58° siedet und das spezifische Gewicht 0.667 bei gleicher Temperatur besitzt. Das erste erhält man durch Einwirkung von Natrium auf Propyljodid, dessen Struktur III auf anderem Wege bewiesen ist. Diesem Hexan muß man also die Struktur IV zuerkennen:



Nun ist aber außer Propyljodid noch ein isomeres Jodid, das den Namen Isopropyljodid führt, bekannt. Durch Ersatz von J durch H sind beide Jodide leicht in Propan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ überzuführen. Nimmt man an, daß die Isomerie durch verschiedene Anordnung der Atome im Molekül verursacht wird, so kann die Isomerie von Propyljodid und Isopropyljodid nur auf der Verschiedenheit der Stellung beruhen, die das Jod im Molekül einnimmt. Isopropyljodid kann also nur die Strukturformel V haben, wenn Propyljodid die Struktur III besitzt. Läßt man auf Isopropyljodid Natrium wirken, so wird das Hexan vom Siedepunkt 58° gebildet. Hieraus darf man schließen, daß diesem die Struktur VI zukommt:



Die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der beiden Hexane sind damit auf einfache Weise durch Strukturisomerie erklärt.

Die in der angegebenen Weise ermittelten Strukturformeln geben uns bereits einen weitgehenden und in den meisten Fällen völlig ausreichenden Einblick in den Aufbau der organischen Verbindungen. Wir erfahren aus ihnen, in welcher Reihenfolge die Atome im Molekül miteinander verknüpft sind. Die Erfahrung hat aber gezeigt, daß auch Verbindungen identischer Struktur sich noch durch die feinere räumliche Gruppierung der Atome im Molekül voneinander zu unterscheiden vermögen (vgl. Weinsäure, Maleinsäure). Solche Isomeren, die man als Stereoisomeren bezeichnet, können nach den oben geschilderten Methoden nicht erkannt werden. Dadurch ist die Lösung des Isomerieproblems längere Zeit verzögert worden, da man natürlich anfänglich diese beiden Fälle (Strukturisomerie und Stereoisomerie) nicht voneinander zu scheiden wußte.

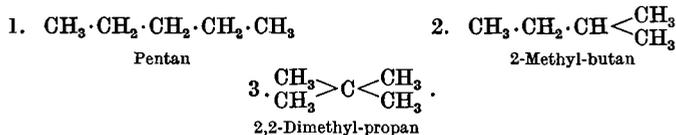
Die Synthese, wie wir sie oben an einigen einfachen Beispielen erläutert haben, ist der sicherste Konstitutionsbeweis, den die organische Chemie kennt. Daneben hat man aber noch zahlreiche andere chemische Umwandlungen der Konstitutionsermittlung dienstbar gemacht.

Die Methode des Abbaus, der vielfach der Synthese vorangeht, steht ihr an Wichtigkeit kaum nach. Beim Abbau zerschlägt man das Molekül in kleinere Bestandteile, deren Konstitution bereits bekannt ist, und baut daraus rückwärts die gesuchte Konstitutionsformel auf.

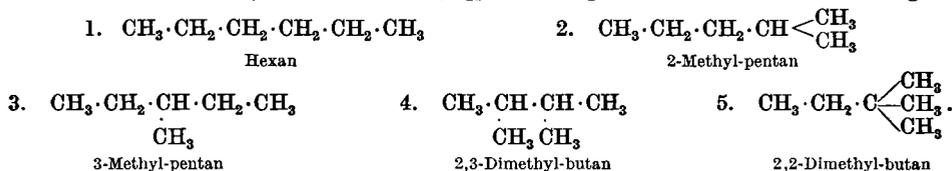
Beispiele für derartige Reaktionen werden wir bei anderer Gelegenheit kennen lernen. Hier sei nur betont, daß die Methode des Konstitutionsbeweises, wie sie soeben geschildert wurde, im allgemeinen nicht so einfach ist, wie es zunächst erscheinen möchte. Ein vorsichtiger Experimentator wird sich nicht mit einer einzigen Umsetzung begnügen, sondern versuchen, die fragliche Konstitution eines Stoffes noch durch weitere Umsetzungen sicherzustellen. Führen diese zu dem gleichen Resultat, so kann die Konstitution als bewiesen gelten. Mitunter gelangt man indessen auf diesem Wege zu widerspruchsvollen Resultaten. Dann muß angenommen werden, daß ein Teil der Reaktionen nicht in „normaler“ Weise, sondern unter gleichzeitiger Atomverschiebung verlaufen ist, und es ist festzustellen, bei welcher der fraglichen Reaktionen dies der Fall ist.

Zahl der möglichen Isomeren

Geht man von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und der Annahme von Atomketten aus, so vermag man nicht nur die bestehenden Isomeren zu erklären, sondern auch die Zahl der überhaupt möglichen Isomeren vorauszusehen. Für eine Verbindung C_4H_{10} z. B. kann man sich sowohl die Struktur $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Butan) als auch $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix} \cdot CH_3$ (2-Methyl-propan) denken. Mehr Möglichkeiten gibt es hier nicht. Für eine Verbindung der Formel C_5H_{12} sind drei Strukturformeln möglich:



Für eine Verbindung der Formel C_6H_{14} sind folgende fünf Strukturen möglich:



Die Zahl der von der Theorie geforderten Isomeren ist in zahlreichen Fällen wirklich erhalten worden, andererseits ist es niemals gelungen, mehr Isomere darzustellen als die Theorie angibt. Die eingangs genannten Voraussetzungen müssen deshalb als sicher begründet gelten.

In sehr vielen Fällen ist die Zahl der wirklich dargestellten Isomeren viel geringer als die Zahl der theoretisch möglichen. Denn ihre Zahl nimmt mit der Zahl der Kohlenstoffatome sehr rasch zu. So hat man ausgerechnet, daß von C_7H_{16} 9 Isomere möglich sind, von C_8H_{18} 18, von C_9H_{20} 35, von $C_{10}H_{22}$ 75, von $C_{11}H_{24}$ 159, von $C_{12}H_{26}$ 355, von $C_{13}H_{28}$ 802, von $C_{20}H_{42}$ 366319. Zwar hat man sich nicht damit abgegeben, alle 802 Isomeren der Formel $C_{13}H_{28}$ darzustellen, da wichtigere Fragen der Beantwortung harren. An der Möglichkeit, sämtliche Isomeren darzustellen, zweifelt man jedoch nicht, da man die Methoden zu ihrem Aufbau kennt und demnach bei den Versuchen keine prinzipiellen, wohl aber vielleicht experimentelle Schwierigkeiten zu erwarten hätte. Eine Berechnung der Isomerenzahl aus der C-Zahl ist nur auf kompliziertem Wege mit Hilfe von Rekursionsformeln möglich. Eine einfache generelle Formel dafür gibt es nicht; doch kann man graphisch extrapolieren.

Die Grenzkohlenwasserstoffe als Beispiel einer homologen Reihe

Wie aus der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} ersichtlich ist, unterscheiden sich aufeinanderfolgende Glieder der gesättigten Kohlenwasserstoffe um 1 CH_2 voneinander. Die chemischen Eigenschaften beeinflusst diese Differenz nur sehr wenig. Organische Verbindungen, die große Ähnlichkeit in ihren chemischen Eigenschaften aufweisen, aber um 1 CH_2 oder ein Vielfaches davon in der Zusammensetzung ihrer Kohlenstoffkette voneinander abweichen, nennt man homolog (von $\delta\mu\lambda\omicron\gamma\omicron\varsigma$ = übereinstimmend). Solche Verbindungen lassen sich in regelmäßig von niedriger zu immer höherer Kohlenstoffanzahl aufsteigende Reihen ordnen, die als homologe Reihen¹ bezeichnet werden.

Durch die Aufstellung der homologen Reihen erfährt das Studium der organischen Chemie eine große Vereinfachung. Man ist nicht genötigt, die **chemischen Eigenschaften**

¹ Allgemein kommen homologe Verbindungen zustande, wenn man sich eine Atomfolge aus C einerseits und einem anderen Element (C, H, O, N) andererseits durch Einschieben von CH_2 verlängert denkt. $CH_3 \cdot NH_2$ ist also homolog mit $C_2H_5 \cdot NH_2$, nicht dagegen mit $CH_3 \cdot NH \cdot CH_3$. Sofern funktionelle Gruppen (S. 36) vorhanden sind, besteht demnach Homologie nur bei Gleichheit der funktionellen Gruppen.

jeder Verbindung zu studieren, vielmehr genügt bei einer homologen Reihe die Kenntnis eines oder weniger Glieder, um die Eigenschaften aller Verbindungen dieser Reihe vor auszusehen. Natürlich gilt dies nur in erster Näherung; denn jedes Glied besitzt abgesehen von den Eigenschaften, die auch die anderen Glieder zeigen, noch seine individuellen Eigenschaften. In unserem Buch werden wir uns jedoch nur in Ausnahmefällen bei diesen letzteren aufhalten, weil sie nur bei einem eingehenden Studium der organischen Chemie berücksichtigt zu werden brauchen. Der Monotonie im chemischen Verhalten einer homologen Reihe stehen gesetzmäßige Änderungen der physikalischen Eigenschaften der einzelnen Glieder gegenüber, die ein Gegenstand häufigen Studiums gewesen sind.

Die physikalischen Eigenschaften der Glieder einer homologen Reihe ändern sich im allgemeinen regelmäßig¹ mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome. Dies gilt z. B. für die Schmelzpunkte und die Siedepunkte, das spezifische Gewicht, die Löslichkeit usw. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Schmelz- und Siedepunkte um so höher werden, je höher man in der homologen Reihe emporsteigt.

Als Beispiel seien im folgenden einige physikalische Konstanten einer Anzahl von normalen Gliedern der Grenzkohlenwasserstoffe angeführt.

Formel	Name	F.	Kp.	Spez. Gew. D ₄
CH ₄	Methan	— 182.6 ⁰	— 161.5 ⁰	0.424 (bei — 161.6 ⁰)
C ₂ H ₆	Äthan	— 172.0	— 88.6	0.546 („ — 88.6 ⁰)
C ₃ H ₈	Propan	— 187.1	— 42.1	0.585 („ — 42.2)
C ₄ H ₁₀	Butan	— 138.3	— 0.5	0.600 („ — 0.5 ⁰)
C ₅ H ₁₂	Pentan	— 129.7	+ 36.1	0.626 („ 20 ⁰)
C ₆ H ₁₄	Hexan	— 95.3	68.7	0.659 („ 20 ⁰)
C ₇ H ₁₆	Heptan	— 90.6	98.4	0.684 („ 20 ⁰)
C ₈ H ₁₈	Octan	— 56.8	125.7	0.703 („ 20 ⁰)
C ₉ H ₂₀	Nonan	— 53.7	150.8	0.718 („ 20 ⁰)
C ₁₀ H ₂₂	Decan	— 29.7	174.1	0.730 („ 20 ⁰)
C ₁₁ H ₂₄	Undecan	— 25.6	195.8	0.740 („ 20 ⁰)
C ₁₂ H ₂₆	Dodecan	— 9.6	216.3	0.749 („ 20 ⁰)
C ₁₄ H ₃₀	Tetradecan	+ 5.5	253	0.763 („ 20 ⁰)
C ₁₆ H ₃₄	Hexadecan	18.1	286.5	0.773 („ 20 ⁰)
C ₂₀ H ₄₂	Eikosan	36	208 ²	0.778 (beim Schmelzpunkt)
C ₂₃ H ₄₄	Heneikosan	40	219	0.778 („ „ „)
C ₂₃ H ₄₈	Trikosan	48	240	0.779 („ „ „)
C ₃₅ H ₆₆	Dotriakontan	70	320	0.783 („ „ „)
C ₃₅ H ₇₂	Pentatriakontan	75	344	0.782 („ „ „)
C ₆₀ H ₁₂₂	Hexakontan	98.9	—	0.752 („ „ „)

Allgemein nimmt man bei homologen Reihen wahr, daß die Differenz der Siedepunkte der aufeinanderfolgenden Glieder mit wachsender Anzahl der Kohlenstoffatome abnimmt. Zwischen den Siedepunkten von Homologen bestehen gesetzmäßige Beziehungen, die für Berechnungen nützlich sein können. Nach RAMSAY und YOUNG gilt für die Siedepunkte von zwei homologen Substanzen A und B unter verschiedenem Druck die Gleichung

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{T'_A}{T'_B},$$

wenn T und T' die absoluten Siedepunkte dieser Substanzen bei zwei beliebigen, für beide gleichen Drucken darstellen; durch eine einfache Umformung erhält man hieraus die von DÜHRING empirisch gefundene Regel

$$\frac{T_A - T'_A}{T_B - T'_B} = \text{konst.}$$

¹ Über eine Einschränkung dieses Prinzips s. S. 31, 76, 162.

² Bei 15 mm, ebenso die folgenden Glieder.

Nach dieser Beziehung hat man mit Hilfe der gut bekannten Siedepunktkurven des Wassers und des normalen Hexans die Siedepunktkurven einer großen Zahl organischer Verbindungen mit großer Genauigkeit berechnen können.

Homologe Reihen haben häufig als Versuchsmaterial für den Nachweis der „Additivität“ physikalischer Eigenschaften gedient. Additiv nennt man eine physikalische Eigenschaft einer chemischen Verbindung, wenn sich ihr Zahlenwert aus den Werten für die Elemente durch Addition zusammensetzen läßt. Eine streng additive Eigenschaft ist z. B. das Molekulargewicht. Die Bestimmung der Molekularrefraktion der Kohlenwasserstoffe und vieler anderer homologer Reihen hat ergeben, daß die Differenz der Werte für aufeinanderfolgende Glieder, die man also als die Molekularrefraktion der Gruppe CH_2 auffassen kann, zwar für die niederen Glieder nicht konstant ist, dagegen schon vom dritten oder vierten Glied an weitgehend konstant wird. Für die α -Linie des Wasserstoffspektrums beträgt diese Differenz bei Anwendung der LORENTZschen Formel 4,598. In ähnlicher Weise wie für die CH_2 -Gruppe kann man auch für andere Gruppen und Atome sogenannte Gruppen- bzw. Atomrefraktionen ableiten, deren Addition die „berechnete“ Molekularrefraktion für eine Verbindung bekannter Bruttoformel ergibt. Obwohl der Einfluß der Konstitution auf die Refraktion nur gering ist, geben die Abweichungen von der reinen Additivität doch in zahlreichen Fällen wertvolle Hinweise für die Beurteilung der Struktur (S. 124, 132, 265, 300). Man bezeichnete die Forschungsrichtung, die sich mit dem Aufsuchen der Zusammenhänge zwischen Refraktion und Konstitution beschäftigt, als Spektrochemie. Mit dem Aufkommen wirkungsvollerer physikalischer Untersuchungsmethoden ist ihre Bedeutung erheblich zurückgegangen. Zu den physikalischen Eigenschaften überwiegend additiven Charakters gehören ferner z. B. das Molekularvolumen und die Verbrennungswärme.

Physikalische Eigenschaften isomerer Verbindungen

Wie bereits oben erwähnt wurde, sind einzelne physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen, wie die Dichte, das Brechungsvermögen, die Verbrennungswärme, überwiegend additiven Charakters. Besonderheiten der Struktur prägen sich in ihnen also nur wenig aus, z. B. beträgt die Verbrennungswärme verschiedener isomerer Octane bei konstantem Druck 1302—1309 kcal/Mol, die größten Unterschiede betragen also noch nicht 1%. Dagegen sind Schmelzpunkt und Siedepunkt Eigenschaften ausgesprochen konstitutiven Charakters. Sie werden deshalb zur Identifizierung organischer Verbindungen in erster Linie herangezogen. Die nachstehende Tabelle enthält die Schmelzpunkte und Siedepunkte einiger isomerer Octane unter 760 mm Druck.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
n-Octan	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CH}_3$	— 56·8°	125·7°
2-Methyl-heptan	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH}_3$	— 109·2°	117·6°
3-Methyl-heptan	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3$	— 120·6°	118·9°
2,2-Dimethyl-hexan	$(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3$	— 121·2°	106·8°
2,5-Dimethyl-hexan	$(\text{CH}_3) \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	— 91·4°	109·1°
2,2,4-Trimethyl-pentan („Isooctan“)	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	— 107·6°	99·1°
2,2,3,3-Tetramethyl-butan .	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	+ 100·7°	106·3°

Von den verschiedenen Isomeren hat, wie sich durch zahlreiche andere Beispiele belegen läßt, die normale Verbindung den höchsten Siedepunkt. Die Differenz zwischen den äußersten Werten beträgt annähernd 20°. Hieraus folgt sofort, daß die bereits erörterte regelmäßige Zunahme der Siedepunkte innerhalb homologer Reihen (S. 30) nur dann in Erscheinung tritt, wenn man Verbindungen von analoger Struktur mit-

einander vergleicht, also z. B. nur die Reihe der normalen Kohlenwasserstoffe. Im Gegensatz zum Siedepunkt ist der Schmelzpunkt oft am höchsten für dasjenige Isomere, das die meistverzweigte Kohlenstoffkette hat.

Vorkommen gesättigter Kohlenwasserstoffe in der Natur: Erdöl

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} kommen in außerordentlicher Menge in der Natur als **Erdöl** (Petroleum) vor. Die größten Erdöllager der Welt finden sich in der Reihenfolge ihrer Erzeugung in den Vereinigten Staaten, Rußland, Venezuela, Iran, Niederländisch-Indien und Rumänien. Deutschland besitzt kleine Erdöllager namentlich in Hannover. Alle Erdöle sind außerordentlich komplexe Gemenge, deren Zusammensetzung erst teilweise entwirrt ist. Über die oberhalb 200° siedenden Bestandteile weiß man noch sehr wenig. Die Hauptmenge des Erdöls wird stets von Grenzkohlenwasserstoffen und den cyclischen „Naphthenen“ (S. 292 ff.) gebildet, während aromatische Kohlenwasserstoffe meist nur in kleineren Mengen vorhanden sind (Ausnahme Rumänien, Borneo). Die Tatsache, daß auch bei gleichem Standort die Zusammensetzung der Erdöle mit den Höhenlagen („Horizonten“) stark zu wechseln pflegt, beschränkt den Wert aller Aussagen über die Zusammensetzung der Öle in Abhängigkeit vom Fundort. Immerhin überwiegen im ostamerikanischen Erdöl die (normalen und verzweigten) Paraffine (Öle aus Pennsylvanien und Michigan sind nach ROSSINI besonders reich an normalen Verbindungen). Größeren Naphthengehalt weisen die Öle der Golfküste und Kaliforniens, namentlich aber die russischen Erdöle (z. B. Baku) auf. Das Erdöl macht mit der Zeit einen Entwicklungsprozeß in Richtung auf größere thermodynamische Stabilität durch; die geologisch ältesten Öle sind deshalb am reichsten an gesättigten Kohlenwasserstoffen. Bemerkenswert ist der bei allen Erdölen sehr niedrige Gehalt an Olefinen (wenige Prozent). N- und S-haltige Bestandteile finden sich nur in geringer Menge. Das rohe Erdöl, das als solches nicht verwendbar ist, wird durch fraktionierte Destillation meist in vier Fraktionen zerlegt, die zum Zwecke weiterer Reinigung noch mit Säuren und Alkalien behandelt werden¹. Die flüchtigeren Anteile führen die Namen **Petroläther** oder **Gasolin**² (Kp: $40\text{--}70^\circ$), **Leichtbenzin** (Kp: $60\text{--}110^\circ$), **Schwerbenzin** (Kp: $100\text{--}150^\circ$) und **Ligroin** oder **Lackbenzin** (Kp: $100\text{--}180^\circ$); sie enthalten unter anderem die Kohlenwasserstoffe C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} . Benzin findet ausgedehnte Verwendung als Betriebsstoff für Motorwagen und Flugzeuge. Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Fette, Öle und Harze; es dient deshalb im größten Maßstabe zum Entfetten von Knochen, ölhaltigen Samen sowie als Fleckwasser zum Reinigen von Kleidungsstücken (chemische Wäscherei).

Was zwischen 150° und 300° destilliert, ist das **Petroleum** im engeren Sinn (Kerosin, Leuchtöl), von dem große Mengen für Beleuchtungs- und Heizzwecke verbraucht werden, wenn auch naturgemäß dieses Verwendungsgebiet heute stark im Rückgang begriffen ist. Die zwischen 300° und 350° siedenden Fraktionen des Erdöls werden als **Gasöl** oder **Treiböl** unter anderem zum Betrieb von Dieselmotoren, Lokomotiven usw. verwendet.

Überaus wertvoll als Schmiermittel sind schließlich die oberhalb 350° destillierenden Rückstände der Rohöl-Destillation (**Schmieröl**, **Paraffinöl**). Man destilliert sie, um Zersetzung zu vermeiden, im Vakuum mit überhitztem Wasserdampf und scheidet die festen Kohlenwasserstoffe (**Paraffin**) durch Abkühlen aus. Diese Schmieröle, deren Eigenschaften man durch Extraktion unerwünschter Bestandteile mit Lösungsmitteln noch verbessert, scheinen vorwiegend aus Naphthenen zu bestehen. Gegenüber den

¹ Hierbei werden unter anderem $0,1\text{--}2\%$ **Naphthensäuren** entfernt. Man versteht darunter hydroaromatische Carbonsäuren, deren Konstitution in den Grundzügen durch v. BRAUN aufgeklärt worden ist und die mannigfache technische Anwendung finden.

² In Amerika bezeichnet man die Fraktion $70\text{--}200^\circ$ als **Gasolin** oder **Naphtha**.

früher als Schmiermittel verwendeten fetten Ölen (Rüböl) besitzen sie den Vorzug, säurefrei zu sein und deshalb Maschinenteile nicht anzugreifen. Das als Paraffin bezeichnete, meist zwischen 48° und 62° schmelzende Gemenge der festen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (z. B. $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$, $C_{28}H_{58}$) kommt in einigen Erdölen, z. B. im javanischen und galizischen, in beträchtlicher Menge (8—12%) vor, während das amerikanische und russische Petroleum nur geringe Mengen enthält. Fast 90% der Welterzeugung an Paraffin stammen aus Erdöl; in Deutschland und Schottland werden bedeutende Mengen von Paraffin aus Braunkohlenteer und Schieferteer gewonnen. Das Braunkohlenparaffin besteht aus normalen Kohlenwasserstoffen. Durch Abkühlung pennsylvanischer Schmieröle unter Benzinzusatz erhält man breiartige Auscheidungen von Paraffinen und Öl. Die teilweise entölten Produkte haben schmierige Konsistenz und finden als Vaseline vielfache Anwendung; bei weitgehender Entölung erhält man das höherschmelzende sogenannte **Petrolatum**. Ein sehr ähnliches Produkt wie das Petrolatum ist auch das **Erdwachs** oder **Ozokerit**, das in Galizien und Rußland bergmännisch gewonnen wird. Gereinigtes Ozokerit schmilzt bei etwa 70—80°. Man nimmt an, daß die Paraffine der Vaseline und des Ozokerits verzweigte Kohlenwasserstoffe mit etwa 35—50 Kohlenstoffatomen sind.

Asphalt¹ ist ein Gemenge hochmolekularer Kohlenwasserstoffe und enthält auch geringe Mengen von Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Er findet sich auf Trinidad in dem berühmten Asphaltsee, ferner z. B. im Toten Meer. Asphalt-haltige Gesteine und Erdölrückstände werden in vielen Teilen der Welt technisch ausgebeutet.

Erdgas (Naturgas) ist ein häufiger Begleiter von Erdölvorkommen. Es besteht überwiegend (meist zu 90%) aus Methan. In Amerika, das besonders reich an Erdgasquellen ist, entzieht man dem Gas durch Absorption mittels aktiver Kohle oder Schwerölen niedrig siedende Benzine (z. B. Pentan).

Crack-Benzin. Infolge des außerordentlichen Anwachsens der Automobil- und Flugzeugindustrie in den letzten Jahrzehnten hat die Benzinproduktion der Nachfrage bei weitem nicht mehr zu genügen vermocht. Man ist deshalb zuerst in Amerika dazu übergegangen, die heute weniger wertvollen hochsiedenden Öle durch Zersetzungsdestillation („cracking“) in niedermolekulare, benzinähnliche Produkte aufzuspalten². Auch fahrtechnisch weniger günstigen Benzin können durch derartige Operationen („reforming“) bessere Eigenschaften verliehen werden. Die Zahl der bekannten Verfahren, unter denen der DUBBS-Prozeß einer der ältesten ist, ist außerordentlich groß. Bei der thermischen Vercrackung strömt das Öl unter 30—50 Atm. durch Heizschlangen, die auf 500—510° erhitzt sind, in eine Reaktionskammer, in der es unter gleichen Bedingungen längere Zeit verbleibt, dann in eine Entspannungskammer, in dem sich die leichter siedenden Öle von den hochsiedenden kokshaltigen Rückständen trennen. Die Rückstände werden verfeuert. Die so in einer Ausbeute von 50% gewonnenen Benzine enthalten viele ungesättigte Bestandteile, deren völlige Entfernung nicht angestrebt wird, weil sie das bei gesättigten Normalparaffinen so lästige „Klopfen“ der Motoren verhindern. Heute wird ein ständig wachsender Teil des Crack-Benzins auf katalytischem Weg, z. B. unter Verwendung von Aluminiumsilicat-Kontakten, hergestellt.

Kohlehydrirung. Ein noch wichtigeres Problem bedeutet die Umwandlung von Steinkohle und Braunkohle in Benzin, da der Weltvorrat an Kohle die vorhandenen Erdölmengen bei weitem übertrifft, so daß nach der einmal zu erwartenden Erschöpfung des Erdöls Motortreibmittel aus Kohle dargestellt werden müssen. Für Staaten, die wie Deutschland nicht über große eigene Erdölvorräte verfügen, ist hiermit auch ein bedeutendes nationalwirtschaftliches Interesse verknüpft. Die technische Lösung dieser Aufgabe ist auf zwei grundsätzlich verschiedenen Wegen angestrebt worden. Nach BERGIUS teigt man feinverteilte Braunkohle mit einem Mineralöl an und erhitzt dieses Gemenge unter 200 Atmosphären Wasserstoffdruck auf 450°; auf diese Weise wird eine direkte „Verflüssigung“ der Kohle erreicht. Technisch durchführbar wurde das Verfahren erst durch die Ausbildung von Katalysatoren, die durch Schwefelverbindungen nicht vergiftet werden,

¹ Man leitet das Wort Asphalt meist von dem griechischen ἀσφαλτος = unveränderlich, starr ab. Doch ist die schon bei HERODOT vorkommende Bezeichnung ebenso wie „Naphtha“ vermutlich ein Lehnwort aus dem Babylonischen.

² Fast 50% der Welterzeugung an Benzin sind Crack-Benzin.

z. B. Molybdänsulfid, Zinnverbindungen. Die Kohlehydrierung wurde von der IG.-Farbenindustrie seit 1927 in größtem Maßstab mit Steinkohle, Braunkohle und Teerölen als Ausgangsmaterial durchgeführt, wobei ein mit Natriumsulfid aktivierter Eisenkontakt den Katalysator bildete. Gearbeitet wird bei etwa 450^o und Drucken bis zu 700 Atm. Bemerkenswert ist die völlige Verflüssigung der Kohle bis auf einen Rückstand von wenigen Prozenten. Im Gegensatz hierzu dient bei der Kohlenoxyd-Hydrierung von FRANZ FISCHER und TROPSCH (technisch von 1934 an) nicht Steinkohle unmittelbar, sondern ein modifiziertes Wassergas $\text{CO} + 2\text{H}_2$ als Ausgangsmaterial. Dieses verwandelt sich unter dem Einfluß von kobalthaltigen Mischkatalysatoren bei etwa 200^o und gewöhnlichem oder schwach erhöhtem Druck in flüssige Kohlenwasserstoffe. Sie enthalten beim Normaldruckverfahren etwa 20%, beim Mitteldruckverfahren (10 Atm.) bis zu 30% Olefine und sind in den niederen Gliedern (bis etwa C_{10}) zu 85%, in den höheren Anteilen etwa zu 75–80% unverzweigt. Aus den höheren Fraktionen erhält man neben Dieselöl über 100^o schmelzendes, sehr wertvolles Hartparaffin, durch ein besonderes Extraktionsverfahren sogar solches vom Schmelzpunkt bis 125^o. Ein Teil der höheren Paraffine, etwa C_{16} bis C_{28} (Paraffin-Gatsch), wird durch Oxydation in künstliche Fettsäuren verwandelt. Von den außer Kobalt in Frage kommenden Katalysatoren Ni, Ru, Fe hat nach dem zweiten Weltkrieg das letztere ausschließliche Anwendung gefunden, weil es weniger stark hydrierend wirkt und sehr vielfältige Abwandlungen des Verfahrens gestattet. Es gelingt so, den Olefingehalt bis auf 70% zu steigern, was sowohl für die Verwendung als Treibstoff wie für die weitere chemische Verarbeitung von Vorteil ist. Die Fischer-Tropsch-Synthese ist ein stark exothermer Prozeß, der sorgfältige Wärmeabfuhr erfordert. In neuerer Zeit sind in USA Versuche zur Durchführung des Verfahrens mit aufgewirbeltem statt fest angeordnetem Katalysator gemacht worden (Wirbelschicht-Verfahren, fluidized catalyst bed). Die über 300^o gelegene Reaktionstemperatur hat u. a. eine vermehrte Methanbildung zur Folge.

Bei allen Hydrierungsverfahren entstehen größere Mengen gasförmiger Grenzkohlenwasserstoffe (Methan bis Butan), deren Verwertung aus wirtschaftlichen Gründen nötig ist. Methan dient unter anderem zur Wasserstoffdarstellung. Propan und Butan werden katalytisch in ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergeführt, die sich an phosphorsäurehaltigen Kontakten bei Temperaturen unter 300^o und 100 Atmosphären zu Benzin polymerisieren („Polymerbenzin“). Propan und Butan finden auch als Heiz- und Treibgase Verwendung. Eine weitere Verwendungsmöglichkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bildet ihre später zu erörternde Fähigkeit, sich unter dem Einfluß bestimmter Katalysatoren (Schwefelsäure, wasserfreier Fluorwasserstoff) mit verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffen zu verzweigten Paraffinen zusammenzulagern. Dieser in der Technik als „Alkylierung“ bekannte Prozeß ist deshalb so wichtig, weil die hochverzweigten Paraffine sehr „klopffest“ sind und höhere Kompressionen im Motor gestatten. Das Prototyp solcher Verbindungen ist das 2.2.4-Trimethyl-pentan (sog. „Isooctan“) $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Man benutzt es im Gemisch mit n-Heptan, um das Klopfverhalten von Treibstoffen zu kennzeichnen. Man schreibt einem Treibstoff die „Octanzahl“ 70 zu, wenn sein Klopfverhalten das gleiche ist wie das einer Mischung aus 70% Isooctan und 30% n-Heptan. Ein dem reinen Isooctan gleichender Treibstoff hat die Octanzahl 100. In dem Maße, wie man bessere Treibstoffe gefunden hat, hat man diese Skala über 100 hinaus fortsetzen müssen. Über Bleitetraäthyl als Antiklopfmittel s. S. 71.

Die treibstofftechnisch wertlosen geradkettigen Paraffine kann man über Chromoxydkatalysatoren bei 400^o zu aromatischen Verbindungen cyclisieren, ein Verfahren, das während des zweiten Weltkrieges ungeheure Bedeutung erlangt hat. Man gewinnt so aus n-Heptan Toluol, aus n-Octan hauptsächlich o-Xylol. Die obige, bei weitem nicht erschöpfende Übersicht zeigt, welch außerordentliche Bedeutung die Petroleumchemie zur Herstellung von Lösungsmitteln, Kunststoffen, Kautschuk usw. erlangt hat. Sie hat heute den Steinkohlenteer aus seiner früher beherrschenden Stellung gänzlich verdrängt. Sie hat damit freilich auch das Problem der Erschöpfbarkeit der heutigen Lagerstätten aufgeworfen. Zu berücksichtigen ist dabei, daß in den amerikanischen Erdgasquellen ein ebenbürtiges Reservoir für die Kohlenwasserstoffchemie vorhanden ist.

Entstehung des Erdöls. Petroleum ist im Innern der Erde in typischen Sedimentgesteinen, Sanden, Sandstein und Kalkstein, abgelagert. Hier wird es in Tiefen bis zu 4000 m und mehr erbohrt. Es ist in diesen Tiefen Drucken von einigen hundert Atmosphären und Temperaturen bis zu 100^o und darüber ausgesetzt. Die älteren Vorstellungen, wonach das Erdöl durch Einwirkung von Wasserdampf auf Eisencarbide entstanden wäre (MENDELEJEV 1876, MOISSAN 1896), sind heute verlassen, weil sie unter anderem die optische Aktivität des Erdöls nicht zu erklären vermögen. ENGLER und HÖFER haben Fette, insbesondere das Fett abgestorbener Seetiere, als Ausgangsmaterial in Betracht gezogen. Diese Annahme schien durch Versuche von ENGLER gestützt zu werden, der durch Zersetzungsdestillation von Fischtran unter Druck bei 300–400^o erdölähnliche Produkte gewonnen hatte. Neuerdings hat nun TREIBS die

interessante Feststellung gemacht, daß Erdöl kleine Mengen von Chlorophyllabkömmlingen und in geringerer Menge auch Häminderivate enthält. Dies sowie andere Beobachtungen läßt auf eine ganz überwiegend pflanzliche Herkunft des Erdöls und auf eine Bildungstemperatur von höchstens 150° schließen. Auch geologische Gründe sprechen gegen eine so hohe Bildungstemperatur, wie ENGLER sie angenommen hatte. Die größte Wahrscheinlichkeit besitzt heute die Hypothese des Geologen H. POTONIE, wonach das Ausgangsmaterial in dem fettreichen pflanzlichen und tierischen Mikroplankton abgeschlossener Seen zu suchen wäre, das im abgestorbenen Zustand in großen Mengen zu Boden sinkt und sich dort unter Luftabschluß zu „Faulschlamm“ (Sapropelium) zersetzt. Wieweit Eiweißstoffe an diesen Umsetzungen beteiligt sind, ist noch unbekannt. Daß erhebliche Teile des Erdöls durch Einwirkung anaerober Bakterien auf Fettsäuren entstanden sind, ist kaum zu bezweifeln. Für die Möglichkeit einer solchen rein biologischen Bildung spricht auch das vereinzelt Vorkommen von Grenzkohlenwasserstoffen in Pflanzen (z. B. n-Heptan in Pinus sabiniana). Kleine Mengen höherer Paraffine sind häufig in pflanzlichen Wachsen gefunden worden. ♣

Gesättigte Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe: Alkohole (Alkanole)

Nomenklatur. Als Alkohole bezeichnet man Verbindungen, welche die einwertige Hydroxylgruppe —OH an Kohlenstoff gebunden enthalten. Man kann sie sich also aus Kohlenwasserstoffen durch Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl entstanden denken.

Die Alkohole der homologen Reihe $C_nH_{2n+1}\cdot OH$ werden entweder nach den darin enthaltenen Alkylgruppen benannt: Methyl-, Äthyl-, Propyl- usw. -alkohol, oder man charakterisiert sie durch Anhängen der Endung -ol an den Namen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe: Methanol, Äthanol, Propanol usw. Eine veraltete Bezeichnung des Methylalkohols $CH_3\cdot OH$ ist „Carbinol“; davon abgeleitete Namen sind noch gebräuchlich: Diäthylcarbinol $C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$.

Häufig hat man auch den Rest $R\ O-$ zu benennen, der nach Wegnahme des H-Atoms der Hydroxylgruppe zurückbleibt, also gewissermaßen die alkylierte Oxy-Gruppe (Alkoxy-Gruppe). $CH_3\cdot O-$ heißt Methoxy-, $C_2H_5\cdot O-$ Äthoxy-, $C_3H_7\cdot O-$ Propyloxy-, $C_4H_9\cdot O-$ Butyloxy.

Alkohole, deren Hydroxylgruppe an ein primäres Kohlenstoffatom (S. 24) gebunden ist, nennt man primäre Alkohole. Ist die Hydroxylgruppe mit einem sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom verknüpft, so spricht man von sekundären bzw. tertiären Alkoholen. Primäre Alkohole werden also durch die allgemeine Formel $R\cdot CH_2\cdot OH$ dargestellt, sekundäre durch $R\cdot CH(OH)\cdot R_1$, tertiäre durch $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \rangle C(OH)\cdot R_2$, wobei unter R , R_1 und R_2 beliebige einwertige Kohlenwasserstoffradikale zu verstehen sind. Isomerie ist also bei den Alkoholen nicht nur durch Kohlenstoffverzweigung, sondern auch durch verschiedene Stellung des Hydroxyls möglich. Die dadurch bedingten charakteristischen Unterschiede im chemischen Verhalten werden später am Beispiel der Propyl- und Butylalkohole erläutert werden.

Es gibt auch Alkohole, die mehrere Hydroxylgruppen im Molekül enthalten, so das später zu besprechende Glykol $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ und das Glycerin $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. Man unterscheidet sie als mehrwertige (zwei-, drei- usw. wertige) Alkohole von den hier behandelten einwertigen Alkoholen.

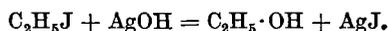
Struktur. Der gewöhnliche Alkohol oder Äthylalkohol, von dem sich der Name der Verbindungsklasse herleitet, entspricht der Zusammensetzung C_2H_6O . Daß man über seine Konstitution jahrzehntelang im Unklaren war und ihn z. B. für ein Hydrat des Äthylens $C_2H_4 + H_2O$ mit vorgebildetem Wasser halten konnte, ist heute nur noch schwer vorstellbar. Seitdem wir im Licht der Strukturtheorie gewohnt sind, alle Verbindungen als Verknüpfungen von Atomen bestimmter Wertigkeit durch Hauptvalenzen aufzufassen, sind für eine Verbindung der Formel C_2H_6O nur mehr zwei Strukturformeln I und II denkbar:



Von ihnen enthält I ein ausgezeichnetes, an Sauerstoff gebundenes H-Atom, während in II alle H-Atome gleichartig gebunden sind. Im Alkohol läßt sich nun ein ausgezeichnetes H-Atom nachweisen, indem aus 1 Grammolekül durch Natrium 1 Gramm-atom Wasserstoff und nicht mehr frei gemacht wird, wobei gleichzeitig „Natriumalkoholat“ $C_2H_5 \cdot ONa$ entsteht, das durch Wasser zu Alkohol und NaOH zersetzt wird. Auch das Verhalten von Alkohol gegen Phosphorhalogenide, die in der organischen Chemie häufig zum Austausch von Sauerstoff gegen Halogen verwandt werden, spricht für die besondere Bindung eines H-Atoms. Bei der Einwirkung von Phosphortrioxid entsteht Äthyljodid



d. h. es wird dem Alkohol gleichzeitig mit dem Sauerstoff wiederum 1 H-Atom entzogen. Schließlich läßt sich Äthyljodid durch Behandlung mit Alkalien, am besten mit Silberhydroxyd (feuchtem Silberoxyd), wieder in Alkohol verwandeln:



Alle diese Umsetzungen würden in der Formel II keine Erklärung finden, während sie mit I in gutem Einklang stehen. Wir haben damit die Strukturformel des Alkohols als einer Hydroxylverbindung aus seinen Eigenschaften abgeleitet. Umgekehrt lassen sich alle chemischen Eigenschaften einer Verbindung, wie sich in zahllosen Fällen bestätigt hat, aus ihrer Strukturformel entnehmen. Man kann danach ermessen, welche Bedeutung die Aufstellung einer Strukturformel hat.

Die charakteristischen Eigenschaften der Alkohole, ihre Bildung von Halogeniden und Estern mit anorganischen und organischen Säuren, ihre Wasserabspaltung zu Kohlenwasserstoffen und Äthern und ihre Oxydation wird uns weiter unten beschäftigen. Sie beruhen sämtlich auf der Gegenwart der Hydroxylgruppe, die im Gegensatz zu der chemisch trägeren C—H-Bindung den mannigfachsten Umsetzungen zugänglich ist. Die Hydroxylgruppe bestimmt die „chemische Funktion“ der Alkohole und wird deshalb eine funktionelle Gruppe genannt. Andere funktionelle Gruppen sind z. B. die Carboxylgruppe $—CO_2H$, die Sulfogruppe $—SO_3H$ und die Aminogruppe $—NH_2$.

Die oben erwähnte allgemeine Darstellung der Alkohole aus Alkylhalogeniden wird an Wichtigkeit von anderen, auf biochemische Umsetzungen, Hydratisierung und Hydrierung gegründeten Verfahren übertroffen, die wir in Kürze kennenlernen werden (S. 90, 98, 99, 115).

Physikalische Eigenschaften der Alkohole

Einige physikalische Eigenschaften ersieht man aus der nachstehenden Tabelle, in die nur normale primäre Verbindungen aufgenommen sind.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spez. Gew.	
				D_4^0	D_4^{20}
Methylalkohol, Methanol	$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	— 97°	64·7°	0·810	—
Äthylalkohol, Äthanol	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	— 114	78·3	0·806	—
Propylalkohol, Propanol-(1)	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$	— 127	97·2	0·819	—
Butylalkohol, Butanol-(1)	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$	— 90	118·0	0·825	0·799
Amylalkohol, Pentanol-(1)	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$	— 79	138·3	0·829	0·804
Hexylalkohol, Hexanol-(1)	$\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{OH}$	— 52	157	—	0·808
Heptylalkohol, Heptanol-(1) ...	$\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{OH}$	— 35	176	—	0·812
Octylalkohol, Octanol-(1)	$\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{OH}$	— 16	195	—	0·815
Nonylalkohol, Nonanol-(1)	$\text{C}_9\text{H}_{19} \cdot \text{OH}$	— 5	213	—	0·817

Im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen sinkt hier die Siedepunktdifferenz zweier Homologen mit steigendem Molekulargewicht verhältnismäßig langsam ($\Delta = \text{etwa } 20^\circ$), wenn man von den beiden ersten Gliedern der Reihe absieht. Die Alkohole teilen dieses Verhalten mit anderen „assozierten“ Flüssigkeiten, z. B. Ketonen, Säuren und Nitrilen.

Unter Assoziation versteht man eine durch schwache Kräfte, z. B. Dipol- oder Dispersionskräfte (VAN DER WAALSSche Kräfte), bewirkte Zusammenlagerung von Molekülen zu Doppelmolekülen, Dreifachmolekülen usw. Unter den üblichen Bedingungen einer Molekulargewichtsbestimmung in hinreichend verdünnten Lösungen oder Dämpfen machen sich solche Erscheinungen im allgemeinen nicht bemerkbar, da man ja durch die Verdünnung eine Kraftwirkung der Moleküle aufeinander sorgfältig auszuschließen bemüht ist. Anders liegt natürlich der Fall bei homogenen Flüssigkeiten, wo die Moleküle wegen ihrer räumlichen Nähe gegenseitigen Einwirkungen unterliegen müssen. Obwohl nun hier die üblichen Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung unanwendbar sind, so ist man doch in der Lage, den Molekularzustand der Flüssigkeiten durch eine Reihe empirischer Beziehungen zu beurteilen. Solche vielfach benutzten Beziehungen sind die **TROUTONSche Regel** (nach dem englischen Physiker F. T. TROUTON)

$$\frac{M L}{T} = 21$$

M Molekulargewicht, L spezifische Verdampfungswärme in cal/g, T absolute Siedetemperatur), wonach die Verdampfungsentropie konstant wäre, und die **EÖRVÖSSche Regel**

$$\gamma v^{2/3} = k (t_k - t)$$

(γ Oberflächenspannung, v Molekularvolumen bei der Temperatur t , t_k kritische Temperatur k oft = 2). Beide Beziehungen lassen sich aus der reduzierten VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung auch theoretisch verständlich machen. Doch ist ihr Wert aus vielen Gründen nur recht beschränkt, weshalb auch die so ermittelten Assoziationsgrade bestenfalls unsichere Schätzungen darstellen. Weitergehende Aufschlüsse gibt z. B. das Studium der Dipolmomente (S. 49).

Die Alkohole erscheinen im homogenen Zustand als assoziiert, da sie die TROUTONSche und EÖRVÖSSche Regel nicht befolgen. Ihre Assoziationsneigung ist sogar groß genug, um auch bei der Dampfdichtebestimmung und der kryoskopischen Methode noch deutlich in Erscheinung zu treten. Wie man aus Fig. 21 ersieht, wächst der (durchschnittliche) Assoziationsgrad von Äthylalkohol in Benzol als Lösungsmittel nahezu linear mit der Konzentration. Lösungen von 0·12 Mol Alkohol in 100 g Benzol zeigen im Durchschnitt 3faches Molekulargewicht. Die Ursache dieser Assoziation wird später bei der Besprechung des Dipolcharakters der Alkohole (S. 50) deutlich werden.

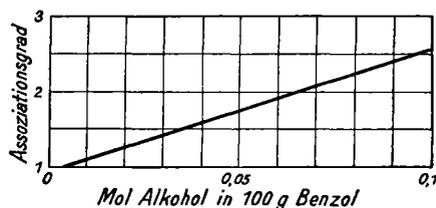


Fig. 21

Die niederen Alkohole C_1 bis C_4 sind bewegliche Flüssigkeiten, die mittleren C_5 bis C_{11} sind mehr ölig, die höheren bei Zimmertemperatur fest. Wie bei den Kohlenwasserstoffen besitzt auch hier die normale Verbindung den höchsten Siedepunkt. Während die ersten Glieder C_1 bis C_3 in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar sind, nimmt die Löslichkeit mit wachsender Anzahl der C-Atome rasch ab, indem die Kohlenwasserstoffkette den Einfluß der Hydroxylgruppe mehr und mehr zurückdrängt. Die niederen Glieder besitzen einen weingeistartigen, die mittleren unangenehmen Geruch; die festen Alkohole sind geruchlos.

Methylalkohol (Methanol) $CH_3 \cdot OH$

Diese früher auch Holzgeist¹ genannte Verbindung wird im großen durch langsame trockne Destillation von Buchenholz in eisernen Retorten gewonnen und entstammt den im Holz enthaltenen Methoxygruppen (S. 256). Das Produkt der Destillation besteht neben entweichenden Gasen (hauptsächlich Methan und Wasserstoff) aus wäßriger Flüssigkeit und Holzteer. Die wäßrige Flüssigkeit (roher Holzessig) enthält Methylalkohol in einer Menge von 1—2% (bezogen auf das Gewicht des Holzes), daneben noch viele andere Stoffe, vor allem Essigsäure (5—6%) und Aceton (0,2%). Zur Entfernung der Essigsäure neutralisiert man die Destillationsprodukte mit Kalk und destilliert; die Trennung von Aceton, dessen Siedepunkt dem des Methylalkohols sehr nahe liegt, ist nur durch sorgfältige fraktionierte Destillation in Kolonnenapparaten (S. 40) zu erreichen. Sehr reinen Methylalkohol erhält man durch Veresterung mit Oxalsäure (vgl. S. 165) und Verseifung des durch Kristallisation gereinigten Esters. Weitaus die größte Menge des Methylalkohols wird jetzt synthetisch aus Wassergas bei etwa 400° unter mindestens 200 Atmosphären Druck in Gegenwart von katalytisch wirkenden Metalloxydgemischen ($ZnO + Cr_2O_3$) dargestellt:



In welchem Maße hoher Druck das Gleichgewicht zugunsten der Methanolbildung verschiebt, beleuchtet die Ausbeute an Methanol bei 350° und 10 Atmosphären; sie beträgt nur 0,04%! Wenn man diese Reaktion mit der Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methan (S. 25) und zu flüssigen Grenzkohlenwasserstoffen nach FISCHER-TROPSCH (S. 34) vergleicht, so erkennt man den bemerkenswerten Einfluß der Katalysatoren auf die Reaktionslenkung. Als Nebenprodukte entstehen bei der Methanolsynthese außer Dimethyläther (S. 56) durch weitere Kondensation auch in geringer Menge höhere Alkohole (z. B. Propylalkohol, Isobutylalkohol). Ihre Bildung kann man begünstigen, indem man den Katalysatoren Alkali zusetzt. Eisenverbindungen, namentlich Eisen-carbonyl, wirken sehr schädlich, weil das aus ihnen entstehende fein verteilte Eisen die Reaktion in Richtung der Kohlenwasserstoffbildung ablenkt. Die Reaktionsgefäße dürfen daher an den heißen Teilen kein Eisen enthalten. Man ist deshalb auf Anfertigung der betreffenden Teile aus Kupfer oder Manganbronze oder Ummantelung mit Kupfer angewiesen.

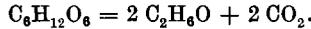
Methylalkohol brennt mit blaßblauer Flamme. Beim Mischen mit Wasser findet Volumverminderung (Kontraktion) und Wärmeentwicklung statt. Als dem Wasser besonders nahestehender Alkohol zeigt Methylalkohol in mancher Hinsicht ein etwas geringeres Lösungsvermögen gegenüber organischen Verbindungen als sein Homologes, der Äthylalkohol; z. B. sind Hexan und Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur mit Methylalkohol nicht vollkommen mischbar; wasserlösliche Verbindungen werden von ihm häufig besser gelöst als von Äthylalkohol.

Methylalkohol findet technische Verwendung bei der Darstellung von Anilinfarbstoffen, von Formaldehyd, zum Denaturieren des Alkohols (S. 41) und als Treibstoffzusatz. Er ist sehr giftig; schon nach dem Genuß von 8—10 g treten schwere Verdauungsstörungen, häufig Erblindung und Tod ein.

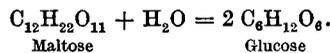
¹ Methyl ist von μέθυ = Wein und ὕλη = Holz abgeleitet.

Äthylalkohol (Äthanol) $C_2H_5 \cdot OH$

Äthylalkohol ist der gewöhnliche Alkohol des Handels (Weingeist), der in großen Mengen durch Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten hergestellt wird. Die Darstellung beruht darauf, daß Glucose, der wichtigste Zucker der Formel $C_6H_{12}O_6$ (vgl. S. 229), durch Hefepilze (Saccharomyceten) zu Alkohol und Kohlendioxyd vergoren¹ wird:



Für die technische Herstellung des Alkohols würde reine Glucose als Ausgangsmaterial zu teuer sein. Man geht deshalb entweder von Rüben- oder Zuckerrohrmelasse oder aber von Materialien aus, die reich an Stärke sind, z. B. Kartoffeln oder den Samenkörnern der Getreidearten. Das Stärkemehl läßt sich unter der katalytischen Wirkung eines Enzyms (S. 245, 252) in Maltose überführen, die ihrerseits enzymatisch durch Aufnahme von 1 Molekül Wasser in 2 Moleküle Glucose gespalten wird:



Das Enzym, das die Überführung der Stärke in Maltose („Verzuckerung“) bewirkt, heißt Diastase (Amylase); es wird aus dem durch künstliche Keimung der Gerstenkörner hergestellten Malz gewonnen. In der Technik bezeichnet man die diastatische Verzuckerung als „Maischen“, das gewonnene Produkt nennt man Maische. Der Arbeitsgang vollzieht sich bei Kartoffeln folgendermaßen: Durch Behandlung mit gespanntem Wasserdampf von 140—150° werden die Kartoffeln in einen dünnen homogenen Brei verwandelt. Diesem setzt man Diastase in Form von Ma'z zu. Bei einer Temperatur von 60—62° kann die Umsetzung in Maltose bereits in 20 Minuten vollzogen sein. Nunmehr läßt man die Maltoselösung bei 20—30° mit Hefe stehen, die zunächst die Hydrolyse zu Glucose und weiter deren Übergang in Alkohol bewirkt.

Aus der vergorenen Maische, deren Alkoholgehalt meist bei 10% liegt und 18% nicht überschreitet (Hemmung der Enzymwirkung durch den Alkohol), wird nunmehr durch Rektifikation etwa 94%iger Alkohol dargestellt. Die Destillation erfolgt in Kolonnenapparaten der in Fig. 22 schematisch wiedergegebenen Gestalt. Die Maische wird unter Heizung mit direktem Dampf zunächst in der Maischesäule vollkommen von Alkohol befreit. Das entweichende Wasser-Alkoholgemisch mit einem Alkoholgehalt von etwa 30 Gewichtsprozent wird demjenigen „Boden“ einer Rektifikations-säule zugeführt, dessen Destillat mit dieser Mischung bei kontinuierlichem Betrieb im Gleichgewicht steht. Aus dem oberen Teil der Rektifikations-säule, der „Verstärkungssäule“, entweicht konzentrierter Alkoholdampf, während aus der unteren „Luttersäule“ „Lutterwasser“ abfließt. Die Konstruktion der Kolonnenböden geht aus Fig. 23 hervor. Jeder Boden besitzt einen mit einer zentralen Prellkappe bedeckten Dampf-stutzen, der den Dampf zum Durchtritt durch das Kondensat zwingt, das durch das Überlaufrohr auf den nächstniedrigen Boden abfließt. Die unten aus der Maische-säule abfließende konzentrierte *Schlempe* wird als Futtermittel sehr geschätzt, da sie noch einen großen Teil der durch Gärung nicht veränderten Nährstoffe, namentlich die Eiweißstoffe von Kartoffeln und Getreide, enthält.

Der erhaltene „Rohspiritus“ wird erforderlichenfalls aufs neue einer sorgfältigen Rektifikation unterworfen, wodurch man nach einem geringen, Acetaldehyd enthaltenden Vorlauf Alkohol von 96 Volumprozent erhält. Die höher siedenden, vornehmlich im Lutterwasser angereicherten Fraktionen bilden eine ölige, unangenehm riechende Flüssigkeit, das Fuselöl; sie bestehen in der Hauptsache aus Amylalkoholen und höheren Homologen, die ihren Ursprung der Gärung der in den Rohmaterialien enthaltenen Aminosäuren (S. 272) verdanken.

¹ Unter „Gärung“ versteht man im allgemeinen durch Mikroorganismen hervorgerufene chemische Prozesse, die unter Gasentwicklung verlaufen.

Über 96 Volumprozent hinaus läßt sich Alkohol durch Destillation allein nicht konzentrieren, da er mit Wasser eine konstant siedende Mischung (aus 95·57 Gewichtsprozent Alkohol und 4·43% Wasser) liefert, die bei 78·15° siedet, während reiner Alkohol erst bei 78·3° siedet. Durch Destillation über gebranntem Kalk kann man einen 99·8%igen Alkohol gewinnen. Die letzten Wasserspuren entfernt man durch Destillation über Calcium oder Natrium.

Technisch wird absoluter Alkohol aus wasserhaltigem nach YOUNG durch Destillation unter Zusatz von Benzol (Siedepunkt 80·4°) dargestellt. Wasser-Alkohol-Benzol bildet ein ternäres Gemisch mit einem Minimumsiedepunkt von 64·9°, das die Zusammensetzung 7·4% H_2O , 18·5% C_6H_6O und 74·1% C_6H_6 hat. Ein Gemisch von Alkohol und Benzol hat bei der Zusammensetzung 67·6% Benzol und 32·4% Alkohol einen Minimumsiedepunkt von 68·2°. Beim Destillieren eines Gemisches der drei Substanzen geht erst das ternäre Gemisch vom Siedepunkt

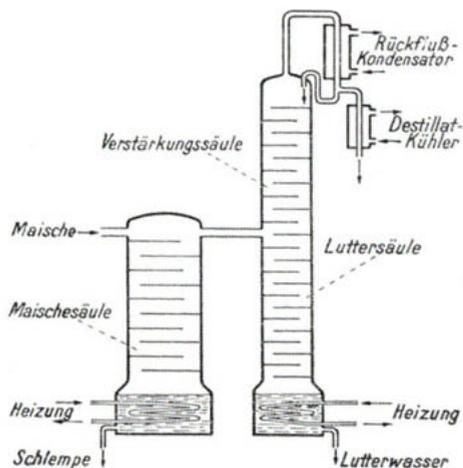


Fig. 22

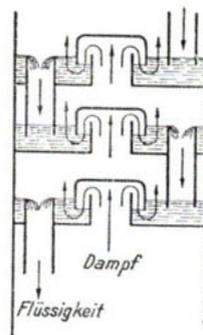


Fig. 23

64·9° über, bis alles Wasser entfernt ist. Danach destilliert das binäre Gemisch vom Siedepunkt 68·2°. In der Destillierblase bleibt dann absoluter Alkohol zurück. An Stelle von Benzol kann auch Trichloräthylen verwendet werden. Es gibt auch andere technisch ausgeübte Verfahren zur kontinuierlichen Alkoholentwässerung, so die Behandlung von Alkohol im Gegenstrom mit einem Gemisch von Kaliumacetat und Natriumacetat, das durch etwas absoluten Alkohol flüssig erhalten wird, oder die Einwirkung von Gips auf Alkoholdämpfe.

Absoluter Alkohol ist eine leicht entzündliche, wasserhelle Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Er siedet bei 78·3°. Bei starker Abkühlung wird er zunächst sirupös und erstarrt dann zu einem Glas, das beim Ansteigen der Temperatur in Kristalle vom Schmelzpunkt -114° übergeht. Er verbrennt mit blaßblauer, schwach leuchtender Flamme; wasserhaltiger Alkohol brennt bis zu etwa 50% Alkoholgehalt. Alkohol ist hygroskopisch und mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis unter Kontraktion (Volumverminderung) und Wärmeentwicklung. Das Maximum der Kontraktion tritt ein, wenn auf 52 Volumen Alkohol 48 Volumen Wasser kommen. Das Volumen beträgt nach der Mischung bei 20° an Stelle von 100 nur 96·3. Der Wassergehalt von Alkohol-Wasser-Gemischen wird am genauesten durch Bestimmung des spezifischen Gewichts ermittelt.

Da der Staat und die Industrie an der Bestimmung des Alkoholgehaltes wäßriger Flüssigkeiten ein großes Interesse besitzen, haben sich seit über einem Jahrhundert zahlreiche Gelehrte (GILPIN und BLAGDEN 1790, TRALLES 1811, GAY-LUSSAC 1824) mit der Ausarbeitung von Tabellen befaßt, in denen das spezifische Gewicht in Abhängigkeit vom Alkoholgehalt und der Temperatur verzeichnet ist. Als beste Werte

gelten heute die Zahlen von MENDELEJEW (1869) und vom Bureau of Standards in Washington (1913).

Im Handel und in der Technik wird der Alkoholgehalt meist in **Volumprozenten** angegeben, d. h. es wird die Anzahl Liter absoluten Alkohols angegeben, die in 100 Litern des wasserhaltigen enthalten sind. Für wissenschaftliche Zwecke gibt man meist **Gewichtsprozente** an, d. h. die Anzahl Gramme absoluten Alkohols, die in 100 g wasserhaltigem Alkohol enthalten sind. In Gewichtsprozenten ausgedrückt ist der Gehalt eines Alkohols niedriger als in Volumprozenten.

Ein erheblicher Teil des Alkohols wird in Form geistiger Getränke verbraucht¹. Alkohol wirkt in kleinen Quantitäten zunächst anregend, dann narkotisch, in großen Mengen ist er giftig. Er wird im Organismus fast vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Seine größere oder geringere Schädlichkeit ist unter anderem auch durch den Grad seiner Reinheit, namentlich etwaigen Gehalt an Fuselölen, bedingt.

Man teilt die **alkoholischen Getränke** in destillierte und nicht destillierte ein. Zu den ersteren gehören Branntwein, Genever (Alkohol destilliert mit Wacholderbeeren), Kognak (durch Destillation von Wein erhalten) usw., mit einem Alkoholgehalt von 40—50%; zu den letzteren Bier mit 3—6%, Wein mit 8·5—10%, Champagner mit 8—9%; Madeira, Porto, Sherry mit maximal 21% verdanken ihren hohen Alkoholgehalt einem nachträglichen Zusatz von absolutem Alkohol.

Neben die gärungstechnische Darstellung von Alkohol ist neuerdings die Gewinnung aus Äthylen (S. 55) getreten. Zur Gewinnung aus Acetaldehyd (Carbid-Sprit) s. S. 107. Alkohol wird zur Herstellung von Butadien für künstlichen Kautschuk (S. 132), zur Bereitung von Lacken und Firnissen, bei der Darstellung von Teerfarbstoffen und pharmazeutischen Präparaten (Chloroform, Chloral, Jodoform usw.) und als Lösungsmittel verwendet; mit Benzin gemischt dient er als Motortreibmittel; ferner wird er zur Konservierung anatomischer Präparate gebraucht. Als ausgezeichnetes Lösungsmittel für zahlreiche organische Verbindungen findet Alkohol auch im Laboratorium ausgedehnte Anwendung. Der für gewerbliche Zwecke bestimmte Alkohol wird ungenießbar gemacht (denaturiert) und ist dann steuerfrei.

Zur **Denaturierung** ist in Deutschland ein Zusatz von Methylalkohol und Pyridin vorgeschrieben; doch sind für besondere Zwecke der Technik auch andere Denaturierungsmittel gestattet.

Als Reaktion auf Äthylalkohol kann die Bildung von Jodoform dienen, das beim Zusatz von Jod und Kalilauge entsteht (S. 149). Zur Bestimmung von Alkohol im Blut nach WIDMARK wird er abdestilliert und in vorgelegter Dichromat-Schwefelsäure oxydiert. Das überschüssige Dichromat wird mit Kaliumjodid und Thiosulfat zurücktitriert.

Propylalkohole (Propanole) C₃H₈O

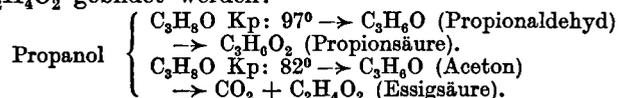
Die isomeren Alkohole C₃ bis C₅ sind in der Tabelle auf S. 42 mit ihren Strukturformeln und wichtigsten Eigenschaften zusammengestellt.

Nach der Strukturtheorie kann es nur zwei Propanole geben, nämlich:



Es fragt sich nun, wie die Verteilung dieser Formeln auf die beiden S. 42 aufgeführten Isomeren vom Siedepunkt 97° und 82° vorgenommen werden kann.

Eine Antwort darauf liefert uns das Resultat der Oxydation. Die Oxydationsprodukte der beiden Alkohole besitzen nämlich zwar die gleiche Zusammensetzung C₃H₆O, sind aber im übrigen verschieden, denn bei weiterer Oxydation gibt die Verbindung C₃H₆O (Propionaldehyd) aus dem höher siedenden Alkohol eine Säure C₃H₆O₂ (Propionsäure), während aus der anderen Verbindung C₃H₆O (Aceton) Kohlendioxyd und Essigsäure C₂H₄O₂ gebildet werden:



¹ In Deutschland wurden 1937 aus Kartoffeln und Melasse 300 000 t erzeugt. Der Verbrauch verteilte sich zu 52% auf Motortreibstoffe, 16% Trinkbranntwein, 14% Industriezwecke, 13% Brennspiritus, 3% Essigherstellung, 2% medizinische und kosmetische Zwecke. In USA werden jährlich etwa je 300 000 t Alkohol aus Melasse und Äthylen gewonnen.

Name	Formel	Siede- punkt	Schmelz- punkt	D_4^{20}	D_4^{25}
Propylalkohole, C_3H_8O					
1. Normaler, Propanol-(1)	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	97.2°	— 127°	0.819	0.800
2. Iso-, Propanol-(2)	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$	82.4	— 90	0.801	0.781
Butylalkohole, $C_4H_{10}O$					
1. n-prim., Butanol-(1)	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	118	— 90	0.825	0.806
2. n-sek., Butanol-(2)	$CH_3 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$	99.5	—	0.823	0.802
3. Iso-, 2-Methyl-propanol-(1)	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot OH$	108	—	0.817	0.798
4. tert., 2-Methyl-propanol-(2)	$(CH_3)_3C \cdot OH$	82.5	+ 25.6	—	0.781
Amylalkohole, $C_5H_{12}O$					
1. n-prim., Pentanol-(1)	$CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$	138.3	— 79	0.830	0.811
2. Methylpropylcarbinol, Pentanol-(2)	$CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$	119.9	—	0.825	0.805
3. Diäthylcarbinol, Penta- nol-(3)	$C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$	116.1	—	0.837	0.816
4. Isobutylcarbinol, 2-Me- thyl-butanol-(4)	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	132	— 117	0.824	0.806
5. Methylisopropylcarbinol, 2-Methyl-butanol-(3)	$(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$	113	—	—	0.814
6. Dimethyläthylcarbinol, 2-Methyl-butanol-(2)	$(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$	102.4	— 8.6	0.827	0.804
7. sek.-Butyl-carbinol, 2-Methyl-butanol-(1)	$CH_3 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$	128	—	—	—
8. tert.-Butyl-carbinol, 2,2-Dimethyl-propanol-(1)	$(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot OH$	114	+ 53	—	—

Propionsäure besitzt die Struktur $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$, Aceton die Struktur $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$; dies wird später bewiesen werden. Man sieht ein, daß nur der primäre Propylalkohol beim Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch ein Sauerstoffatom in eine Verbindung von der Struktur der Propionsäure übergehen kann. Andererseits kann die Wegnahme zweier Wasserstoffatome aus C_3H_8O nur bei einer Strukturformel wie der des sekundären Isopropylalkohols zu einer Verbindung von der Struktur des Acetons führen. Der höher siedende Alkohol muß also die Struktur des primären Propylalkohols haben, der niedriger siedende muß Isopropylalkohol sein.

Durch das Verhalten bei der Oxydation unterscheiden sich allgemein primäre und sekundäre Alkohole. Denn nach den S. 35 angeführten allgemeinen Formeln enthalten alle primären Alkohole die Gruppe $—CH_2 \cdot OH$, die durch Oxydation in die für Säuren charakteristische Gruppe $—C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$ (die Carboxylgruppe) übergehen kann; sekundäre

Alkohole sind durch die Gruppe $>C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$ charakterisiert, die durch Abspalten zweier Wasserstoffatome die Gruppe $>C = O$ (Carbonylgruppe) liefert, die charakteristisch für die Ketone (die Homologen des Acetons) ist.

Die primären Alkohole geben also bei der Oxydation *Säuren* mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen, die sekundären dagegen *Ketone* mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Zugleich lehren uns die mitgeteilten Tatsachen noch etwas anderes. Beim Übergang von Propylalkohol in Propionsäure und auch bei der Bildung von Aceton aus Isopropylalkohol hat die Oxydation an dem Kohlenstoffatom angegriffen, an das bereits Sauerstoff gebunden war. Dies ist fast immer der Fall; als allgemeine Regel kann man aufstellen: Wenn eine organische Verbindung der Oxydation

unterworfen wird, so wird das Molekül vorzugsweise an derjenigen Stelle angegriffen, an der sich bereits Sauerstoff befindet.

Propylalkohol ist im Fuselöl enthalten und kann daraus durch Fraktionieren gewonnen werden. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. **Isopropylalkohol** ist ebenfalls flüssig, kommt jedoch nicht im Fuselöl vor. Er kann durch Reduktion von Aceton erhalten werden. Neuerdings wird jedoch umgekehrt Aceton durch katalytische Dehydrierung von Isopropylalkohol gewonnen, den man aus Propylen durch Wasseranlagerung bei Gegenwart starker Mineralsäuren in größtem Maßstab herstellt. Beide Alkohole sind giftiger als Äthylalkohol und finden auch als Lösungsmittel Verwendung.

Butylalkohole (Butanole) $C_4H_{10}O$

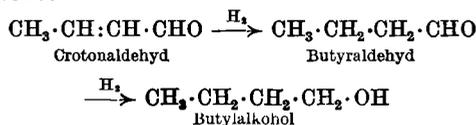
Die vier nach der Strukturtheorie möglichen Butylalkohole sind sämtlich bekannt:

1. n-Butylalkohol, Butanol-(1) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ Kp: 118°
2. sek.-Butylalkohol, Butanol-(2) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ Kp: 100°
3. Isobutylalkohol, 2-Methyl-propanol-(1) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot OH$ Kp: 108°
4. tert.-Butylalkohol, 2-Methyl-propanol-(2) $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_3$ Kp: 83°

Zwei dieser Alkohole, nämlich die vom Siedepunkt 118° und 108°, lassen sich zu Säuren von gleicher Kohlenstoffzahl (Buttersäure und Isobuttersäure) oxydieren. Sie müssen also den Formeln 1 und 3 mit der primären Alkoholgruppe entsprechen; die Struktur der beiden Säuren wird später bewiesen werden (S. 80). Den bei 100° siedenden Alkohol kann man in ein Keton von gleicher Kohlenstoffzahl verwandeln. Ihm muß also die Struktur 2 eines sekundären Alkohols zukommen. Für den vierten, bei 25° schmelzenden und bei 83° siedenden Alkohol bleibt somit nur die Formel 4 übrig. Sie steht auch mit seinem chemischen Verhalten im Einklang. tert.-Butylalkohol läßt sich nämlich nur schwer oxydieren und wird dabei sofort in Moleküle von kleinerer Kohlenstoffzahl gespalten (Aceton, Kohlensäure u. a.). Dies ist ohne weiteres verständlich, wenn die Oxydation auch hier an dem C-Atom angreift, an das bereits Sauerstoff gebunden ist. Säuren und Ketone können dann nur durch Zerfall des Moleküls entstehen.

Die Oxydation eines tertiären Alkohols liefert also in jedem Fall ausschließlich Spaltstücke von geringerer Kohlenstoffzahl.

n-Butylalkohol wird in der Technik durch katalytische Hydrierung von Crotonaldehyd (S. 143) dargestellt:



In Ländern, die über billige Kohlenhydrate verfügen, namentlich in den Vereinigten Staaten, gewinnt man n-Butylalkohol durch Vergärung von Stärkemaischen (namentlich Maisstärke) durch den Mikroorganismus *Bacillus amylobacter*. Hierbei entstehen aus 100 kg Stärke etwa 22 kg Butylalkohol neben 11 kg Aceton und Wasserstoff. Über den Mechanismus der Aceton-Butylalkohol-Gärung ist wenig Sicheres bekannt. Da unter abgeänderten Gärungsbedingungen an Stelle von Butylalkohol Buttersäure entstehen kann und die Gärungsorganismen Buttersäure zu Butylalkohol reduzieren, betrachtet man, allerdings ohne sichere Beweise, Buttersäure als Zwischenstadium. Auch hinsichtlich der Entstehungsweise des Acetons ist man über Vermutungen nicht hinausgekommen. n-Butylalkohol löst sich in etwa 12 Teilen Wasser von Zimmertemperatur und ist als Lösungsmittel für Harze sehr geschätzt. Sein Essigsäureester (**Butylacetat**) wird in größtem Maßstab als Lösungsmittel für Nitrocellulose-Lacke

verwendet. **Isobutylalkohol** ist ein Bestandteil des Fuselöls. Er bildet den Hauptbestandteil der höher siedenden Alkohole der Methanol-Synthese und wird so gewonnen (S. 38). **Butanol-(2)** wird durch Wasseranlagerung an n-Butylen oder durch Hydrierung von Methyläthylketon erhalten. **tert.-Butylalkohol**, durch Wasseranlagerung an Isobutylen zugänglich, ist für viele Reaktionen ein brauchbares Lösungsmittel, weil er als tertiärer Alkohol gegen Oxydationsmittel einigermaßen beständig ist.

Amylalkohole (Pentane) $C_5H_{12}O$

Die acht auf S. 42 verzeichneten Alkohole $C_5H_{12}O$ werden Amylalkohole genannt. **Isomylalkohol** ist ein wichtiger Bestandteil des Fuselöls. Er riecht unangenehm, reizt zum Husten und findet mannigfache technische Verwendung. Er ist im Fuselöl von einer geringen Menge n-Amylalkohol und von sek.-Butylcarbinol begleitet.

Bei sek.-Butylcarbinol hat man einen sehr bemerkenswerten Fall von Isomerie beobachtet. Die früher gegebenen Beispiele haben uns gezeigt, daß man bei sorgfältigem Studium der Eigenschaften einer Verbindung imstande ist, für sie eine bestimmte Strukturformel aufzustellen unter Ausschluß aller anderen, die mit der gefundenen Elementarzusammensetzung verträglich sein würden. Umgekehrt wird eine gegebene Strukturformel auch nur für eine einzige Verbindung gültig sein können. Denn sie ist nichts anderes als der Ausdruck für einen bestimmten Komplex experimentell gefundener Eigenschaften; sind diese für zwei Verbindungen ungleich, so muß dies aus ihren Strukturformeln ersichtlich sein.

Vom sek.-Butylcarbinol sind jedoch 3 verschiedene Isomere bekannt, denen man nach sorgfältigem Studium ein und dieselbe Strukturformel I



zuerkennen mußte. Ebenso existiert die aus sek.-Butylcarbinol durch Oxydation erhaltene Methyläthyllessigsäure (II) in drei isomeren Formen. Die drei sek.-Butylcarbinole haben nun zwar gleiche chemische Eigenschaften; auch ihre physikalischen Konstanten sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Aber in bezug auf *eine* physikalische Eigenschaft unterscheiden sie sich scharf voneinander; wenn nämlich ein geradlinig polarisierter Lichtstrahl durch eine Schicht dieser Alkohole hindurchgeht, so wird seine Schwingungsebene durch das eine Isomere nach links, durch das zweite um denselben Betrag nach rechts gedreht, während ihre Lage durch das dritte nicht verändert wird. Zwei der Isomeren sind also **optisch-aktiv**.

Da die Verschiedenheit dieser optisch-aktiven Verbindungen hier und in ähnlichen Fällen nur eine physikalische Konstante betrifft, während die chemischen Eigenschaften gleich sind, so kann zunächst die Frage gestellt werden, ob man es nicht mit einem rein physikalischen Unterschied zu tun hat, der durch verschiedene Anordnung der Moleküle bedingt ist, wie man dies z. B. für polymorphe Substanzen (Kalkspat, Aragonit; Quarz, Tridymit) annehmen muß. Dagegen sprechen jedoch zwei Gründe. Zunächst einmal ist nämlich verschiedene Anordnung der Moleküle nur bei festen Stoffen wahrscheinlich, weil nur in diesen die Moleküle eine feste Lage gegeneinander einnehmen können, während die Moleküle von Flüssigkeiten und Gasen sich frei bewegen. In der Tat zeigen nun nicht nur Flüssigkeiten und Lösungen, sondern sogar Dämpfe organischer Verbindungen bei normaler Dampfdichte optische Aktivität, wie zuerst Biot gezeigt hat. Hier kann aber von einer verschiedenen Anordnung der Moleküle keine Rede mehr sein, da in einem Dampf von normaler Dichte sich jedes Molekül einzeln bewegt.

Ferner bleibt die optische Aktivität auch bei Derivaten aktiver Stoffe erhalten. Dies ist die zweite Tatsache, die mit der Annahme bloßer Polymorphie unvereinbar ist.

Hieraus folgt der wichtige Schluß, daß die Drehung der Polarisationssebene durch flüssige und gelöste Stoffe ihre Ursache in dem Bau des Moleküls selbst haben muß.

Die richtige Deutung der Erscheinung fand im wesentlichen schon PASTEUR¹ (1848), als er der Meinung Ausdruck gab, daß die optisch-aktiven Moleküle einen **asymmetrischen Bau** besitzen müssen. Dann sind, wie z. B. bei einer Rechtsschraube und einer Linksschraube, zwei Konfigurationen (d. h. räumliche Anordnungen) möglich, die sich nicht miteinander zur Deckung bringen lassen, sondern Spiegelbilder darstellen. Auch die rechte und die linke Hand sind Beispiele solcher Konfigurationen. In der allgemeinen Symmetrielehre wird gezeigt, daß ein Körper sich immer dann mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung bringen läßt, wenn er keine Spiegelebene besitzt, d. h. wenn man ihn nicht durch eine Ebene in zwei Hälften zerlegen kann, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten.

PASTEURS Idee konnte jedoch nicht fruchtbar werden, solange man sich über die Anordnung der Atome im Molekül noch nicht im klaren war; dies änderte sich erst nach der Einführung der Strukturlehre durch KEKULÉ. 1874 entdeckten gleichzeitig VAN'T HOFF² und LE BEL³, daß allgemein in optisch-aktiven Verbindungen mindestens ein „asymmetrisches“ Kohlenstoffatom vorkommt, d. h. ein solches, das mit vier ungleichen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist. Verschwindet dieses asymmetrische C-Atom dadurch, daß zwei daran gebundene Gruppen gleich werden, so geht auch die optische Aktivität verloren, wie sich aus folgendem Beispiel ergibt.

Der linksdrehende Amylalkohol I wurde durch Behandlung mit Jodwasserstoff in Amyljodid II übergeführt. Dieses erwies sich als optisch-aktiv. Behandelt man dieses Amyljodid mit naszierendem Wasserstoff, so wird Jod durch Wasserstoff ersetzt, und es entsteht 2-Methyl-butan (III). Diese Verbindung ist optisch-inaktiv. Wird dagegen das Amyljodid mit Äthyljodid in Gegenwart von Natrium umgesetzt, so entsteht 3-Methyl-hexan (IV), das sich wiederum als optisch-aktiv erweist.



VAN'T HOFF machte nun die Annahme, daß die 4 Bindungseinheiten eines C-Atoms nicht in einer Ebene liegen, sondern nach den 4 Ecken *a* eines Tetraeders gerichtet sind, in dessen Mittelpunkt sich das Kohlenstoffatom C befindet (Fig. 24). Sind jetzt an die Ecken eines solchen Kohlenstofftetraeders vier verschiedene Radikale *a*, *b*, *c*, *d* gebunden, so erhält man zwei spiegelbildlich gleiche Formen (Fig. 25 und 26), die sich nicht miteinander zur Deckung bringen lassen. In der Tat fehlt auch einem solchen Molekül die Spiegelebene, von der oben die Rede war. Macht man aber z. B. *a* und *d* gleich, so kann man durch C, *b* und *c* eine Ebene legen, die das Molekül in zwei spiegelbildliche Hälften teilt. Hier verschwindet also die Asymmetrie und damit auch entsprechend dem Prinzip von PASTEUR die optische Aktivität.

¹ Geb. 27. 12. 1822 zu Dôle (Dep. Jura), gest. 28. 9. 1895 zu Paris. Lehrte seit 1849 in Straßburg, 1854 in Lille, seit 1857 in Paris. Siehe den von E. FISCHER verfaßten Nekrolog (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 2336).

² Geb. 30. 8. 1852 zu Rotterdam, gest. 1. 3. 1911. Lehrte seit 1878 in Amsterdam, seit 1896 in Berlin. Vgl. den Nachruf von C. LIEBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 2217).

³ Geb. 21. 1. 1847 zu Pechelbronn (Elsaß), gest. 6. 8. 1930 in Paris. Vgl. E. COHEN in Naturwissenschaften 1925, 284 und E. WEDEKIND, Ztschr. f. angew. Chemie 43, 985 (1930).

Es soll besonders darauf hingewiesen werden, daß unsere Überlegungen auf die spezielle Form des Tetraeders nicht den geringsten Rückschluß zulassen. Sie sind auf ein unregelmäßiges Tetraeder in gleicher Weise wie auf ein reguläres, von kongruenten Dreiecken begrenztes Tetraeder anwendbar. Nur muß man natürlich die Annahme machen, daß gleichen Substituenten gleiche Entfernungen vom zentralen C-Atom zukommen. Daß beim Ersatz eines Substituenten durch einen anderen (s. z. B. oben: Amylalkohol \rightarrow Amyljodid) der Atomabstand, d. h. die Form des Tetraeders sich ändert, steht nach röntgenographischen Abstandsmessungen außer Frage. Der Winkel zwischen den Valenzrichtungen beträgt im regulären Tetraeder, das wir der Einfachheit halber allen unseren Betrachtungen zugrunde legen, $109^{\circ} 28'$. Die bei verschiedenen Verbindungen beobachteten Abweichungen von diesem Winkel sind meist sehr gering.

Von den optisch-aktiven Amylalkoholen dreht das eine Isomere gerade soviel nach rechts wie das andere nach links. Dies ist leicht zu verstehen, wenn die Anordnung der Atomgruppen um das asymmetrische Kohlenstoffatom die Drehung der Polarisations-ebene bewirkt. Denn wenn die Gruppierung von Fig. 25 Rechtsdrehung hervorruft, so wird die entgegengesetzte Anordnung (Fig. 26) notwendig die gleiche, aber entgegengesetzte Drehung hervorbringen müssen. Man bezeichnet solche Substanzen als optische **Antipoden** oder **Enantiostereoisomere** und unterscheidet sie durch die Zeichen *d* (von dexter = rechts) und *l* (von laevus = links) als *d*-Amylalkohol und *l*-Amylalkohol.

Das dritte Isomere des Amylalkohols, von dem oben die Rede war, ist optisch-inaktiv und stellt, was man in zahlreichen analogen Fällen auf analytischem und syn-

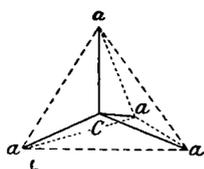


Fig. 24

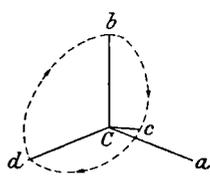


Fig. 25

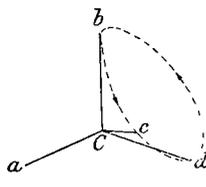


Fig. 26

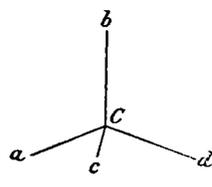


Fig. 27

thetischem Wege bewiesen hat, ein Gemenge gleicher Teile der rechts- und linksdrehenden Verbindung dar. Man nennt eine solche Verbindung nach der Traubensäure (acidum racemicum), an der dieses Verhalten zuerst beobachtet wurde, auch **Racem-Verbindung**. In den beiden durch die Fig. 25 und 26 dargestellten Antipoden *cabcd* sind die relativen Entfernungen entsprechender Atome voneinander vollkommen gleich ($ab = a'b'$ usw.). Man muß deshalb erwarten, daß nicht nur ihre chemischen Eigenschaften, sondern auch alle physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, Brechung, Löslichkeit) mit Ausnahme der wenigen von der Symmetrie abhängigen vollkommen identisch sind. Dies steht mit der Erfahrung im Einklang.

Man bezeichnet die hier besprochene Isomerie als **Raumisomerie** oder **Stereoisomerie**. Sie wird durch die gewöhnlichen, in einer Ebene geschriebenen Strukturformeln natürlich nicht ausgedrückt. Die VAN'T HOFFSche Theorie von der „Lagerung der Atome im Raume“ läßt also das früher entwickelte wichtige Prinzip unberührt, daß die Isomerie auf der verschiedenen Anordnung der Atome im Molekül beruht.

Die optische Aktivität des Amylalkohols gibt uns auch ein einfaches Mittel an die Hand, um die **Stabilität der tetraedrischen Gruppierung** zu prüfen. Stellt man sich nämlich vor, daß die Substituenten *a*, *b*, *c* *d* in Fig. 26 Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen können, so könnte bei hinreichender Amplitude die Konfiguration von Fig. 27 erreicht werden, indem *c* nach vorn durchschwingt, während gleichzeitig *a* und *d* nach hinten gelangen. Fig. 27 ist aber, wie man am Modell leicht erkennt, mit Fig. 25 identisch. Es wäre also eine Umwandlung der einen Modifikation in ihren Antipoden eingetreten. Eine solche Racemisierungsreaktion wäre leicht daran zu erkennen, daß die Drehung mehr oder minder rasch auf 0 abfallen müßte. Für