

Berzelius behauptete, org. Verb. könnten niemals synthetisch dargestellt werden. Diese Ansicht wurde durch die Synthese Wöhlers, der Harnstoff, ein wichtiges Stoffwechselprodukt, aus cyansaurem Ammonium darstellte, umgestossen (1828).

Mit der Synthese von Essigsäure und Fetten verschwand der Unterschied zwischen org. und anorg. Chemie. In den 60er Jahren erfolgte die Definition dieses Zweiges als Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Man trennt org. und anorg. Chemie, weil erstere umfangreicher ist, ausserdem Kettenbildung und Isomerie zeigt. Isomerie ist, wenn auch in kleinerem Umfange, in der anorg. Chemie ebenfalls bekannt (neuerdings durch Werner: Kompl.)

Im Gegensatz dazu kennen wir z. B. in der org. Chemie von einer Verb. $C_9H_{10}O$ schon 104 Isomere. Hingegen Vereinfachung durch homologe Reihen, weiterhin durch Konst. Wertigkeit von C, H, O u. s. w. Die org. Chemie beschäftigt sich in der Hauptsache mit folgenden Fragen:

1. Aus welchen Elementen besteht die Verb.?(Qual. Anal.)
2. In welchem Gewichtsverhältnis stehen die Substanzen zueinander?(Quant. Analyse)
3. Wie gross ist die Anzahl der Teile einer Verb.?(Molek. Gew.)
4. Wie sind sie gelagert?(Struktur)

Nachweis der einzelnen Stoffe.

1. Kohlenstoff: Beim Erhitzen der Substanz mit CuO (zur Oxyd. des Kohlenstoffes) und Leiten des freiwerdenden Gases durch Barytwasser wird letzteres von auftretender CO_2 getrübt. Viele Stoffe

scheiden beim Erhitzen unter Luftabschluss C¹) ab(Methode zur Darstellung von reinem C¹), andere Schwärzen sich beim Uebergliessen mit konz. Schwefelsäure oder brennen mit russender Flamme.

2. Stickstoff: Kann bei manchen Substanzen durch Erhitzen mit Natronkalk in NH₃ übergeführt werden(Nitroverb. z.B. geben diese Reaktion nicht!), ausserdem mit H₂SO₄ in (NH₄)₂SO₄ überführbar. In vielen Fällen tritt beim Erhitzen der bekannte Geruch nach verbrannten Haaren auf.

Am zuverlässigsten und empfindlichsten ist die Lassaigne'sche Probe: Beim Erhitzen mit K (nicht Na!) entsteht KCN, das durch die Berlinerblaureaktion nachgewiesen wird. Diese Reaktion geben Alle Stickstoffverb. mit Ausnahme der Diazoverb.; Empfindlichkeit 1 mg, doch nur bei 3-5 mg sicher. Zu beachten: Reaktion muss nach dem Schmelzen stark alkalisch sein, andernfalls neuer Ansatz der Probe. Nach Zugabe von FeSO₄ abkühlen. 1 Tropfen FeCl₃; eine Minute erwärmen; ansäuern mit HCl.

3. Halogene: Mit CuO in der Bunsenflamme grüne Färbung; es entsteht nämlich Halogenkupfer (Beistein). Mit Vorsicht anwenden, genügt allei noch nicht! Alte Methode: Nachweis mit AgNO₃ oder nach Liebig (Zerstören mit CaO, Bildg. von z.B. CaCl₂).

4. Schwefel: Kann ebenfalls nach Lassaigne nachgewiesen werden. Ausserdem als BaSO₄ in der oxydierenden Schmelze. Mit Na entsteht Na₂S, nachweisbar durch Nitroprussidnatrium oder durch die Heparprobe. Manchmal erkennbar ist Schwefel beim Kochen mit alkalischer Pb-salzlösung, wobei PbS entsteht. (Eiwäss)

5. Phosphor: Substanz mit HNO₃ oxydiert. P geht in H₃PO₄ über und wird mit Ammonmolybdatlög. gefällt.

Quantitative Analyse.

Substanz muss ganz rein sein. Ausserdem sind hygroskopische Eigen-

...schaffen zu berücksichtigen.
Kohlenstoff und Wasserstoff wird nach Liebig bestimmt (vor 100 Jahren). Cu-Spirale dient zur Reduktion von NO. Schwacher Luftstrom, geht erst durch CaCl₂, dann durch KOH. Für halogenreiche Substanzen kommt die Methode nach Messinger (nur für C-Best.) zur Anwendung. Die Dennstedt-Methode, welche die Liebig'sche in vielen Fällen verdrängt hat, bewirkt die Verbrennung durch elementaren Sauerstoff unter Anwendung von Pt als Kontaksubstanz. Viel Gasersparnis, aber nicht so sicher. Für die Liebig'sche Methode liegt die günstigste Menge bei 0,1 g.
 Bei der Mikroanalyse nach Pregl können noch 0,005-0,0025 g genau bestimmt werden. Liefert genaue Resultate, doch sehr schwierig. Berechnung erfolgt auf nachstehende Weise:

0,1 g Substanz geben 0,2 g CO₂
 100 g " " 200 " "
 Molekulargew. der CO₂ = 12 + 32 = 44.
 Auf 44 g CO₂ treffen 12 g C
 " 200 g " " X g "

 X = $\frac{12 \text{ mal } 200}{44}$

Für H₂O:
 Molekulargew. des H₂O = 18
 Auf 18 g H₂O kommen 2 g H
 " 200 g " " x g 2H u.s.w.

Bestimmung von O: Noch keine direkte Methode bekannt. Aus der Differenz zu bestimmen.
Bestimmung von N: Erfolgt auf die exakteste Art nach Dumas. Die Substanz gibt beim Erhitzen mit CuO gemischt ihren Stickstoff elementar ab. Zur Zersetzung der Stickoxyde wird noch eine frisch

reduzierte Cu-Spirale eingeführt. Mit CO wird die Luft aus der Röhre vertrieben, der N über 50%iger KOH aufgefangen, um die Wasserdampftension vernachlässigen zu können.

Methode nach Kjeldahl nur beschränkt anzuwenden, doch für Eiweiss- und Harnkörpernur zu empfehlen. Substanzmenge (0,1-0,2 g) mit konz. Schwefelsäure erhitzt. Zusatz von KHSO₄ und Kupfersulfat, letzteres als Katalysator. N wird dabei in (NH₄)₂HSO₄ übergeführt. Mittels KOH wird NH₃ ausgetrieben und in einer titrierten Säure geleitet. Versagt bei Nitroverbindungen (es entsteht HNO₂), ebenso bei heterocyclischen Verbindungen.

Uebrige Elemente: Carius-Methode: S und Halogene werden durch Erhitzen mit rauchender HNO₃ in H₂SO₄ und HCl resp. HBr, HI übergeführt (Gegenwart von AgNO₃!). Liebig-Methode: Durch Erhitzen von Halogen mit CaO entsteht das Halogensalz des Ca. Nur wenig im Gebrauch.

Berechnung der Formel:

Ergebnis der Analyse:

39,78% C : 12 = M/M 3,31	}	- 1 C
6,79% H : 1 = 6,79		
46,57)	: 3,31
100 - 46,57 = 53,43 % O : 16 = 3,34		- 1 O ₂

Vorher hat man sich zu überlegen resp. zu überzeugen, dass keine anderen Verbindungsbestandteile vorliegen. Die letzten Zahlen müssen ganze Vielfache sein, sonst ist die Substanz nicht rein. Also Formel C_3H_4O . Weitere Untersuchung: a) chemisch b) physikalisch
1). Schmelzpunkt 17; rötet Lackmus; also eine Säure. Man stellt das Silbersalz dar, unterwirft es der Elementaranalyse und findet C_2H_3OAg . Vorläufige Formel: $(C_2H_3O)_x$. Wenn die Formel $C_4H_4O_4$

-5-

hiesse, müsste man 2 Ag-Salze kennen; dies trifft nicht zu, also wahrscheinliche Formel: $C_2H_4O_2$.

2) Substitutionsmethode: Elementaranalyse ergibt: $(CH)_x$.
 Man lässt Br einwirken und erhält $C_2H_4Br_2$. Also Formel: $(C_2H_4)_x$.
 Man sucht einen Körper $C_2H_4Br_2$ darzustellen; dies gelingt nicht.
 also Formel: C_2H_4 .

37. Molekulargewichtsbestimmungen: beruhen alle auf der Avogadro'schen Hypothese: 1 g H entspricht 11,2 L }
 35,5 g Cl " 11,2 L } 2 Vol. HCL.
 Treten beide in Reaktion, so erhält man

Also Molekulargewicht H und Cl. Man trachtet daher, die Substanz in Gasform überzuführen und vergleicht mit H_2 .

a) Dumas-Methode: Man verdampft die Substanz; wenn alles verdampft schmilzt man ab; zugeschmolzenen Kolben nach dem Erkalten unter Hg öffnen. Praktisch sehr durchführbar.

b) Viktor Meyer: Luftverdrängungsverfahren.

c) Osmotischer Druck: Entspricht genau den Gasgesetzen (Osmot. Druck nur wichtig für das Oxyhämoglobin zur Mol. Gew. Best.!). 1 Molekül in 22,4 l erzeugt 1 Atm. Druck. Praktisch keine Bedeutung.

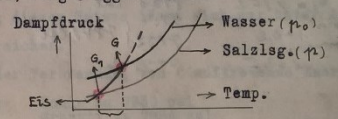
d) Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunkterhöhung (Pfeffer, van't Hoff) vergl. "Eggert" S. 232!

Erniedrigung (für 100 g Lösungsmittel):

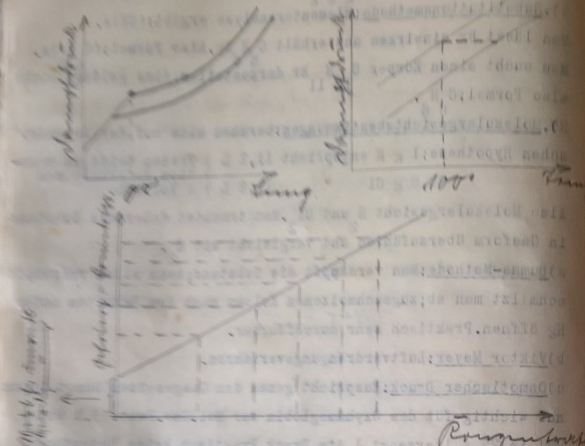
Eisessig	39	Wasser	18,4
Kampfer	400	Ameisensäure	27,7
Benzol	49	Bromoform	48

Beckmann'scher Apparat. Thermometer sehr weit unterteilt; umfasst nur 4-5° (5-10 g Lösungsmittel).

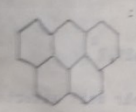
Die molekulare Depression ist konstant, z.B. für Eisessig bei



die für die verschiedenen Substanzen gelten
mit für verdünnte Lösungen



Graphit 10-11-2 7777 cal
 Kohle 2-3-4 7777 cal
 Diamant 2-3-4 7777 cal



Struktur des amorphen C

39^o gelegen. 0,5 g Phenol geben eine Depression von 0,2^o;
 $0,2 : 39 = 0,5 : M$.

Diese Gesetze gelten nur bei unendlicher Verdünnung, daher Kontrollbestimmungen!

Die Werte d.h. verschiedenen Werte müssen auf einer Geraden liegen; der Schnittpunkt der Geraden mit der Y-Achse liefert den Wert bei unendlicher Verdünnung.

Siedepunktserhöhung: Für Alkohol ausgearbeitet von Landsberger, für Chloroform von Reiber, Mikrobest. nach Pregel geht nach demselben Prinzip vor sich. Ausführung mit 4-5 mg.

Neue Bestimmung nach Raoult (kann im Schmelzpunktröhrchen durchgeführt werden; Best. des F.P. von Kampher, dann des Gemisches mit der Substanz; Mikromethode: Beruht auf der hohen Depression von Kampher (400^o), daher genügen hier die gewöhnlichen Thermometer. Alle diese Bestimmungen müssen wegen etwaiger Luftdruckschwankungen rasch durchgeführt werden.

Kohlenstoff stellt 0,2% der Erdkruste dar. Findet sich als CO₂ zu 0,03% in der Luft. Kohlenstoff nimmt auf der Erde immer mehr ab, gemäss der irreversiblen Gleichung: $CaSiO_3 + CO_2 = CaCO_3 + SiO_2$. Umkehrung dieses Satzes lässt sich nur unter Anwendung von Wärme erreichen.

Die bei der Verbrennung von C auftretende Energie berechnet sich für:

Kohle	zu 7950 cal
Graphit	zu 7854 cal
Diamant	zu 7865 cal

Graphit ist also die energieärmste und daher beständigste Form. Zur Messung der Verbrennungswärme stehen verschiedene Apparate zur Verfügung. Lavoisier und Laplace. Aus der Menge des Schmelzwassers kann ein Schluss gezogen werden auf die Wärme. Ein feinerer und exakterer Apparat stammt von Berthelot. Atongew.

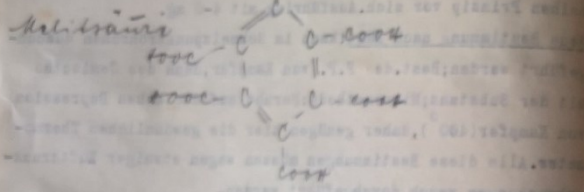
des C wurde zu 12 gefunden. Aus der Analyse des CO₂ ergibt sich das Verhältnis C : O = 3 Mol. Gew. -44, also 12 Teile C. Es fand sich keine Verb., die weniger als 12 Teile C enthält. Mol. des C ist sehr gross; geht schon aus den Verbrennungszahlen hervor:

$$C + O = CO + 29 \text{ cal}$$

$$CO + O = CO_2 + 68 \text{ cal.}$$

Die im ersten Fall geringer freierwerdende Energie erklärt sich aus der Arbeit, die notwendig ist, um das C-Molekül aufzuspalten (intermolekularer Wärmeverbrauch). Bei Oxydation der amorphen Kohle sowie des Graphits mit HNO₃ entsteht die Benzolhexakarbonensäure, auch Melitsäure genannt, deren Al-Salz als Honigstein in der Natur vorkommt. Die Erklärung dazu liegt in der bienenwabenartigen Struktur der Kohle. Letztere geht auch aus dem Abbau ringförmiger Gebilde hervor: CH₄ --C₂H₄--C₂H₂--C₆H₆-- Benzol führt zu Naphtalin und endlich zu C. Ein sicherer Beweis für obige Struktur der Kohle wurde dann durch Lane's Röntgenbilder erbracht.

Amorphe Kohle: E/1000kg Kohle geben 750 kg Koks, 28 kg Teer, 12 kg (NH₃)₂SO₄, 8 kg Benzolkohlenwasserstoffe und 300 cbm Gas. Ueber die Entstehung der Kohle ist man sich noch nicht ganz im Klaren. Nach Franz Fischer und Franz Schrader stammt die Steinkohle nicht aus Cellulose, sondern aus Lignin und dem Harz der Pflanzen, und zwar beruht ihre Bildung auf einem Gärungsvorgang, durch Mikroben bewirkt. (Vorkommen von CH₄ in Kohle) Vergl. hiesu K.A. Hofmann 284 ff. Wahrscheinlich entstand Steinkohle, nicht Braunkohle. - Künstliche Darstellung aus Acetylen (aus BaCO₃; Huber), auf elektrolytischen Wege, aus der Flamme, durch Verkohlen von Holz und Blut.



19-
 Absorption von 27 Kalorien, sehr hoher Heizwert; Wassergas,
 Generatorgas. Abwechselndes Durchleiten von Luft zur Gewinnung
 der 27. Kalorie. - Mit S entsteht CS₂; mit F schon bei gewöhnlicher
 Temperatur. CFH₄ liefert mit feinverteiltem Ni als Katalysator
 Methan und Acetylen. Verschiedene Elemente vereinigen sich
 mit C unter Bildung von Karbiden, die gegen Wasser verschieden
 widerstandsfähig sind. So werden durch H₂O zersetzt:
 Al₄C und CaC₂. Andere sind sehr widerstandsfähig, so z.B.:
 SiC, B₂C₂, CB₆, FeC₃ (Borkarbid sehr hart).
Wasserstoffverbindungen
 Diese werden in zwei Hauptgruppen eingeteilt: in die Fettreihe
 (aliphatische Reihe) und in die Aromatische Reihe; carbocyclische
 Reihe. Die aromatische Reihe zerfällt in die ^{ring}acyklischen und in die
 isocyclischen Verbindungen (andere Elemente im Ring). Zwischen den
 beiden Hauptgruppen bestehen, wie sich später noch zeigen wird, sehr
 bedeutsame Unterschiede.
Fettreihe: Allgemeine Formel: C_nH_{2n+2}
 Anfangsglied ist das Methan. Methan CH₄
 Aethan C₂H₆
 Propan C₃H₈
 Butan C₄H₁₀
 Pentan C₅H₁₂
 Differenz = CH₂
 "Homologe Reihen"

19-
 Absorption von 27 Kalorien, sehr hoher Heizwert; Wassergas,
 Generatorgas. Abwechselndes Durchleiten von Luft zur Gewinnung
 der 27. Kalorie. - Mit S entsteht CS₂; mit F schon bei gewöhnlicher
 Temperatur. CFH₄ liefert mit feinverteiltem Ni als Katalysator
 Methan und Acetylen. Verschiedene Elemente vereinigen sich
 mit C unter Bildung von Karbiden, die gegen Wasser verschieden
 widerstandsfähig sind. So werden durch H₂O zersetzt:
 Al₄C und CaC₂. Andere sind sehr widerstandsfähig, so z.B.:
 SiC, B₂C₂, CB₆, FeC₃ (Borkarbid sehr hart).
Wasserstoffverbindungen
 Diese werden in zwei Hauptgruppen eingeteilt: in die Fettreihe
 (aliphatische Reihe) und in die Aromatische Reihe; carbocyclische
 Reihe. Die aromatische Reihe zerfällt in die ^{ring}acyklischen und in die
 isocyclischen Verbindungen (andere Elemente im Ring). Zwischen den
 beiden Hauptgruppen bestehen, wie sich später noch zeigen wird, sehr
 bedeutsame Unterschiede.
Fettreihe: Allgemeine Formel: C_nH_{2n+2}
 Anfangsglied ist das Methan. Methan CH₄
 Aethan C₂H₆
 Propan C₃H₈
 Butan C₄H₁₀
 Pentan C₅H₁₂
 Differenz = CH₂
 "Homologe Reihen"

Die Grundlage dieser Körper bildet die Konstitution von
 CH₄, welche von Kekulé ermittelt wurde.
 An Synthesen zur Darstellung von Gliedern dieser Reihe sind
 zwei wichtig:
 I.) Jodmethyl mit Zn nach Frankland (Ersatz durch J geht nur
 über den Alkohol): CH₃J + Zn = CH₃ZnJ

CH₃ Jodmethyl mit Zn nach Frankland (Ersatz durch J geht nur über den Alkohol): CH₃J + Zn = CH₃ZnJ