

9.

Poč^ěetci organske kemije

Analiza organskih spojeva

1784. (Lavoisier) – spaljivanje u kisiku nad živom (C,(H))

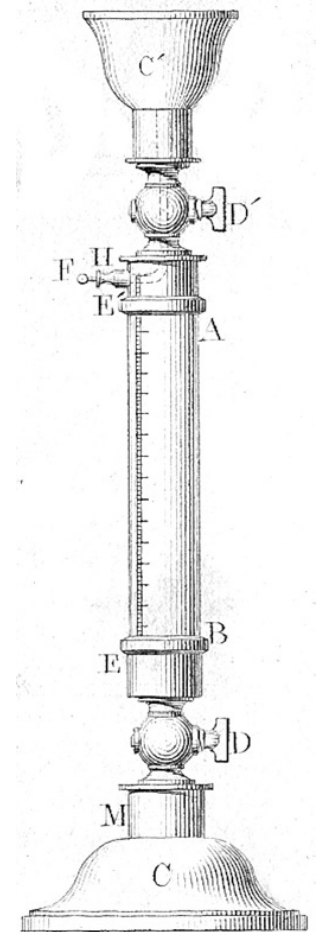
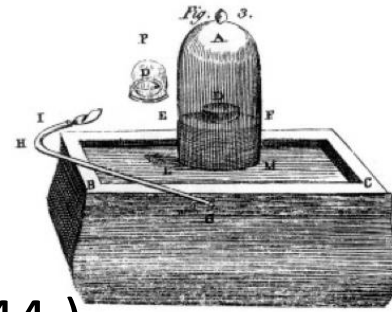
1810. (Gay-Lussac i Thenard) – žarenje smjese s kloratom (C, (H), N)

šećeri sadrže kisik i vodik u omjeru kao u vodi ('ugljikohidrati', Schmidt, 1844.);
kiseline sadrže višak kisika; ulja sadrže višak vodika; postoje organske
baze (morfin, Sertrürner, 1805,), sadrže dušik

1814.-5. (Berzelius) – smjesa klorata i klorida, klorkalcijeva cijev za sadržaj vodika,
vlažni NaOH za sadržaj ugljika (C, H, N, O)

1815./6. (Gay-Lussac/Döbereiner) – CuO kao oksidans namjesto klorata

1810.-23. (Chevreul) – talište kao kontrola čistoće, sapuni soli masnih kiselina



Louis Jacques Thénard (1777.–1857.)



Michel Eugène Chevreul (1786.–1889.)

Rane ideje o sastavu organskih spojeva (stara **teorija radikala**)

Lavoisier:

organski spojevi su spojevi kisika i 'ugljikovodičnog radikala'
mogu postojati niži (šećer) i viši oksidi (oksalna kiselina)

Berzelius (c. 1817.):

zakoni spajanja primjenjivi su i na organske spojeve
organske kiseline, baze i neutralni spojevi

*'Sve organske tvari su oksidi složenih radikala. Radikali biljnih tvari
sastoje se od u glavnom od ugljika i vodika, dok se oni životinjskih
sastoje od ugljika, vodika i dušika.'*

**u reakcijama dolazi do *rekombinacije* radikalâ, ali sami radikali ostaju
nepromijenjeni**

u anorganskim spojevima električne sile, u organskim ***vis vitalis***

[1828. Wöhler – sinteza ureje (izomer amonijevog cijanata)]

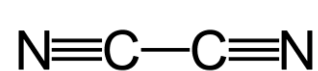
i kod organskih spojeva električne sile (radikali pozitivni ili negativni)

Pad *vitalizma* – sinteza ureje i octene kiseline

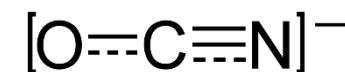
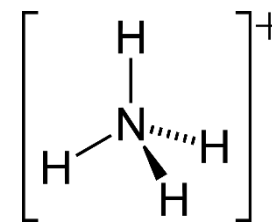
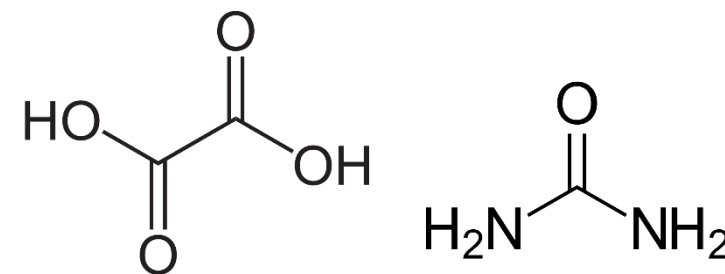


Friedrich Wöhler (1800.–1882.)

1828. urea



cijanogen + voda $\rightarrow$ oksalna kiselina + **urea**

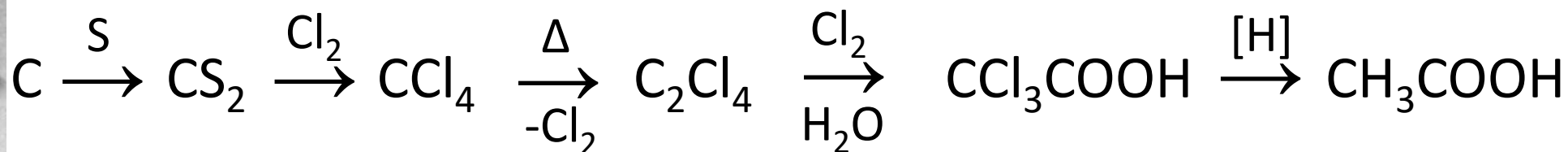


amonijeva sol + cijanatna sol

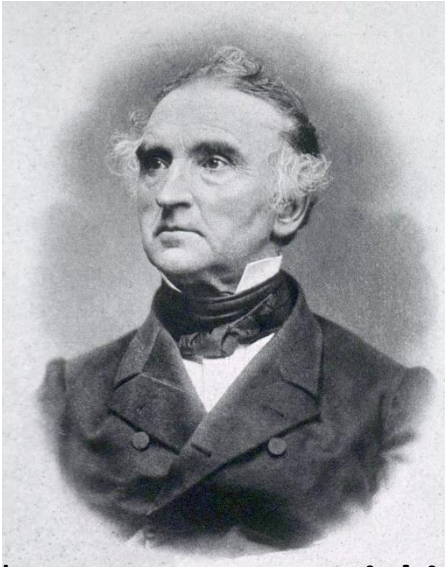


Adolph Wilhelm Hermann Kolbe (1818.–1884.)

1842.-5. sinteza octene kiseline (iz elementarnih tvari)



Teorija radikalâ (Dualistička teorija, Elektrokemijski dualizam)



barun **Justus von Liebig**
(1803.–1873.)



Eugène-Melchior Péligot (1811.–1890.)

1816. (Robiquet i Colin) – etilni ‘eteri’ anorganskih kiselina – ‘*spojevi etena i kiseline*’

($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ analogno amonijevom kloridu $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$)

1832. (Berzelius) – spojevi kiselina i ‘eterinskog radikala’

1831.-2. (Wöhler i Liebig) – *ulje gorkih badema* i njegovi derivati – svi sadrže skupinu $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ = benzolini radikal (Bz): *ulje gorkih badema* = BzH, benzojeva kiselina = BzOH, klorid = BzCl, cijanid = BzCN

1834. (Liebig) – alkohol, eter i etil-klorid sadrže C_2H_5 (etil; Et); $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{EtCl}$

1834. (Dumas i Péligot) – metilni radikal (metanol – alkoholi*j*)

Problem dualističke teorije: cijanidi

1815. (Gay-Lussac): cijanogen (C_2N_2) i 'spojevi cijanogena' (s vodikom HCN, s klorom i jodom ClCN, ICN, s metalima '*prusijati*')

- Vodik iz cijanovodika može biti zamijenjen bilo *negativnim* klorom, bilo *pozitivnim* metalom!

Dumas: 1834.– kloriranjem alkohola (C_2H_6O) nastaje kloral (C_2HCl_3O) ('6 *volumena klora zamijeni 10 volumena vodika*'); kloral s lužinom daje kloroform ($CHCl_3$ – formula u skladu s gustoćom para). Kod kloriranja terpentina za svaki atom vodika koji se zamijeni klorom nastaje po jedan ekvivalent HCl

1838. Kloriranjem octene kiseline – trikloroctena kiselina: tri vodika zamijenjena klorom, spoj i dalje vrlo sličan početnoj (octenoj) kiselini

→ radikali' su promjenjivi prema pravilima supstitucije (metalepsije)



Teorija supstitucije

1. Kada se tvar koja sadrži vodik podvrgne dehidrogenirajućem djelovanju klora, broma, joda, kisika i t.d. za svaki atom vodika koji tvar izgubi ona dobije po jedan atom klora, broma joda ili pola atoma kisika (npr. kod kloriranja octene kiseline)
2. Kada spoj sadrži kisik pravilo 1. stoji neizmjenjeno
3. Kada hidrogenizirano tijelo *sadrži vodu*, ona se gubi bez zamjene, a potom se daljnja količina vodika gubi uz zamjenu prema pravilu 1 (npr. kod kloriranja etanola)

Jean Baptiste André
Dumas (1800.–1884.)



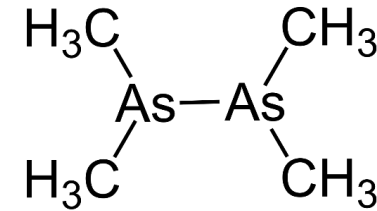
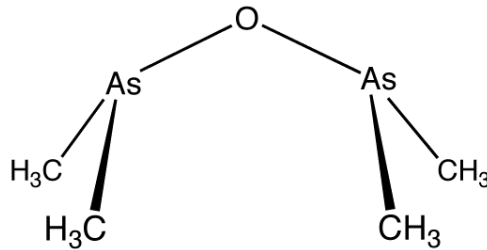
Berzelius uzvraća udarac



**Robert Wilhelm Eberhard
Bunsen** (1811.–1899.)

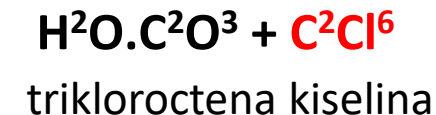
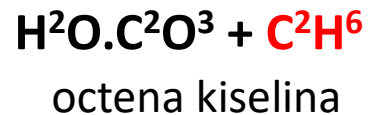
1760. (Louis Claude Cadet de Gassicourt, 1731–1799), arsenov oksid + kalijev acetat → Cadetova dimeća tekućina

1839. (Bunsen), kakodil-oksidi i **‘slobodni kakodilni radikal’**
kakodil-klorid, bromid, cijanid, kakodilna kiselina...



Berzelius Woehleru o Bunsenu: *‘trijumfalna kočija koja je pregazila i razbila Dumasove klimave teorijske barikade’*

Berzelius o triklorooctenoj kiselini: *‘hehsaklorugljikoksalna kiselina’* - primjer *‘kopuliranog spoja’*



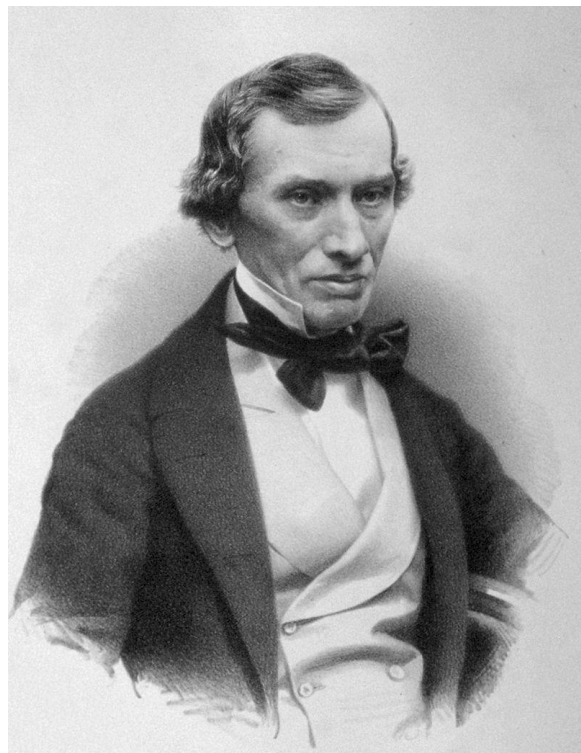
Supstitucija u anorganskoj kemiji

1833. Graham – fosforne kiseline

ako je kiselina samo oksid (nemetala) onda se natrijev hidrogenfosfat ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i natrijev pirofosfat ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) razlikuju samo u sadržaju vode – ali daju različite taloge s AgNO_3 !

→ postoje tri različite kiseline fosfora:

fosforna	–	$3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$
pirofosforna	–	$2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$
metafosforna	–	$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$



Thomas Graham (1805.–1869.)

Voda ulazi u sastav kiseline

Liebig – postoje i organske kiseline koje su polibazične: cijanurna, limunska, mekonska... sadrže po tri *atoma vode* koji se mogu supstituirati bazama

Kiseline = spojevi **vodika** u kojima se vodik može zamijeniti metalom. Neutralne soli nastaju zamjenom vodika ekvivalentnom količinom metala

Teorija tipova

1839. Dumas – „u kemiji postoje određeni tipovi koji opstaju kada se namjesto vodika koji sadrže unesu isti volumen klora, broma ili joda”.

Mehanički tipovi – analogna formula, različita svojstva

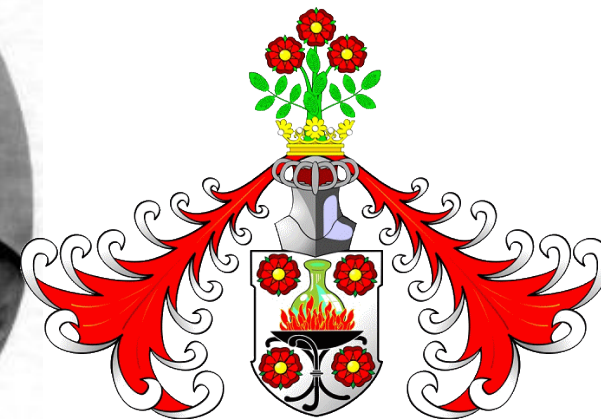
Kemijski tipovi – „tvari koje sadrže isti broj ekvivalenata spojena na isti način i s istim fundamentalnim kemijskim svojstvima”

1840. S. C. H. Windler (F. Woehler): supstitucijom jednog po jednog elementa u manganovu acetatu ($\text{MnO}, \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) klorom priređen spoj istog tipa ($\text{Cl}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}_8\text{Cl}_6\text{Cl}_6$) posve nalik manganovu acetatu. U Londonu se prodaju trajno izbijeljene tkanine od upredenog klora.

Tip amonijaka:

1849. Wurtz – etilamin i metilamin

1850. Hofmann – etil-jodid i amonijak: tri amina

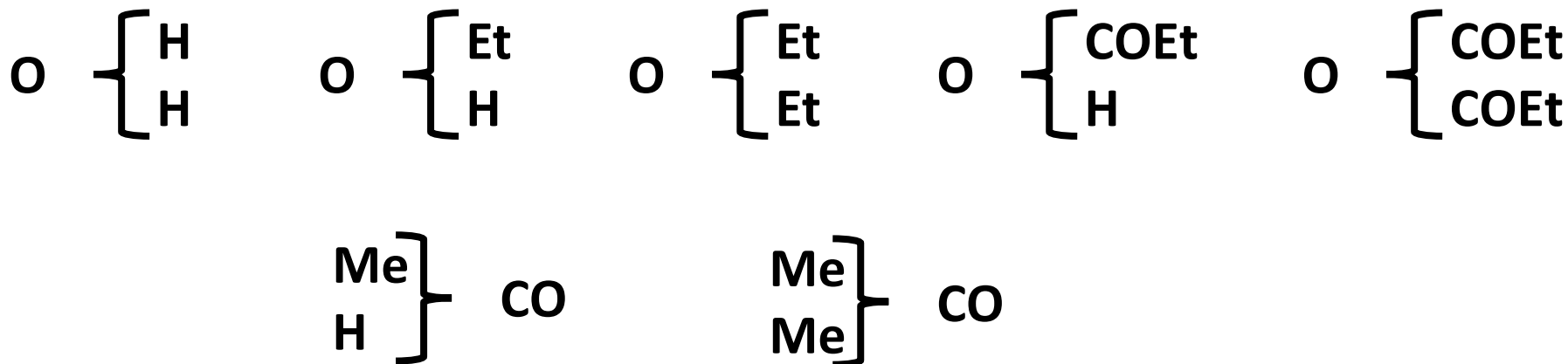


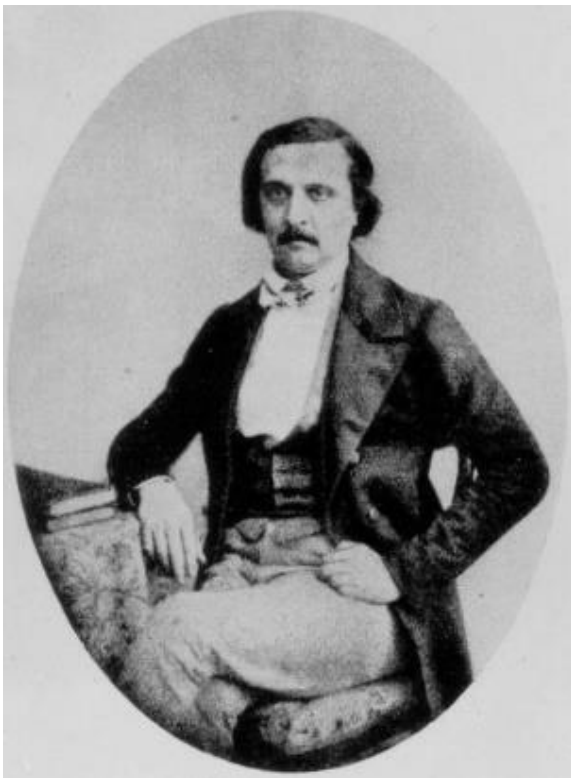
August Wilhelm von Hofmann (1818.–1892.)

Tip vode

1846. Laurent – alkohol i eter analozi vode

1852. Williamson:





Charles Frédéric Gerhardt
(1816–1856)

1853. '*Nova teorija tipova*' Gerhardt : '4 anorganska tipa':

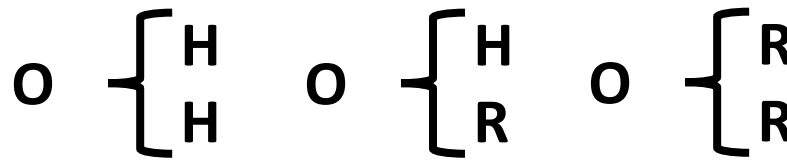
Tip vodika



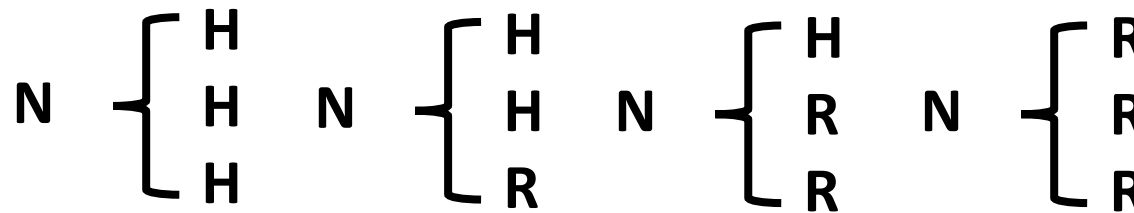
Tip korovodika



Tip vode

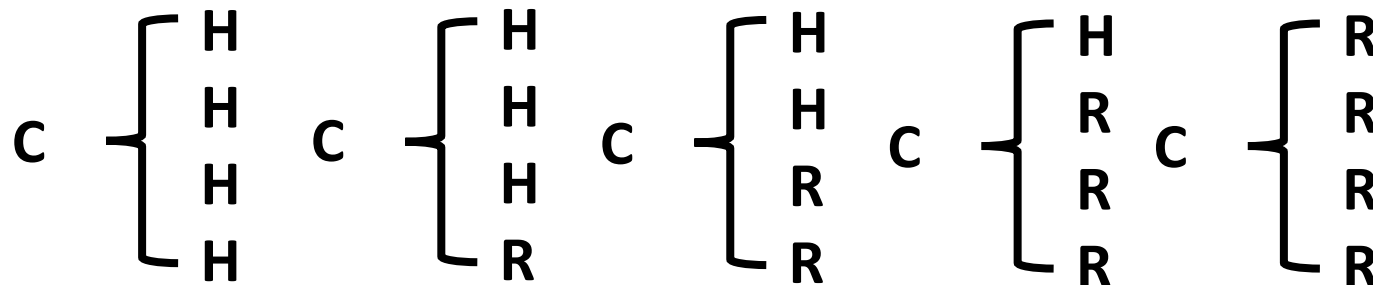


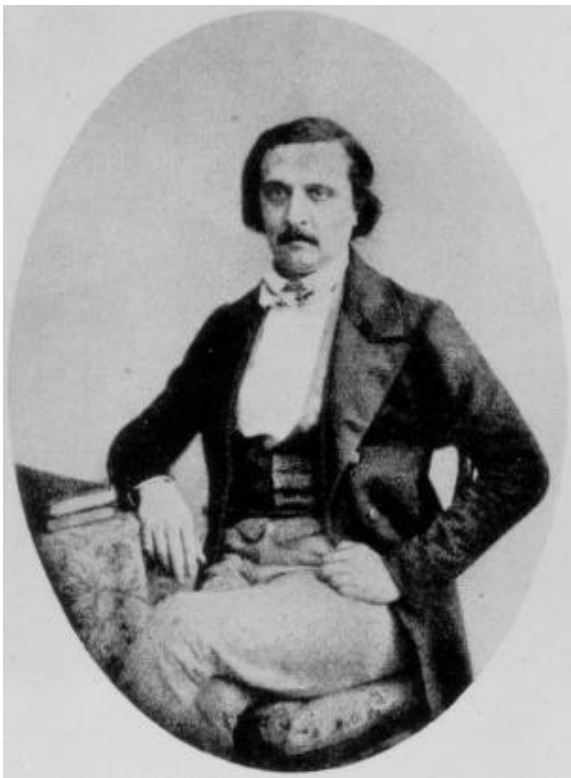
Tip amonijaka



+ 1857. Kekulé

Tip metana





Charles Frédéric Gerhardt
(1816–1856)

1853. '*Nova teorija tipova*' Gerhardt : '4 anorganska tipa':

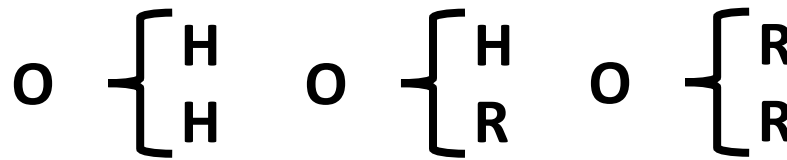
Tip vodika



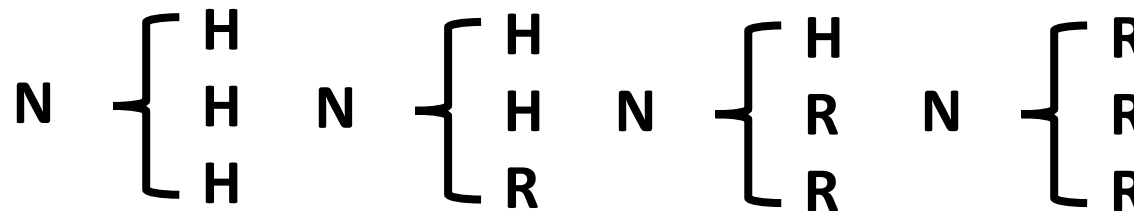
Tip korovodika



Tip vode

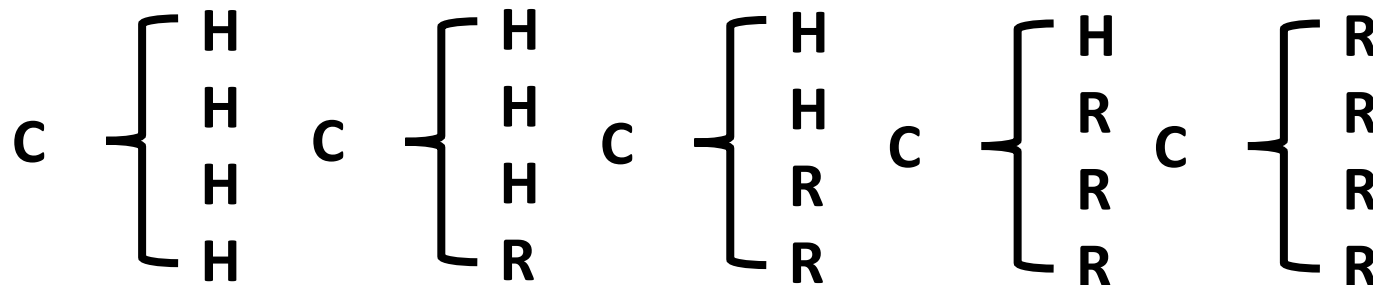


Tip amonijaka



+ 1857. Kekulé

Tip metana



Gerhardt – teorija ostataka i unitarna teorija

1839. Reakcije kopulacije (dvostruke dekompozicije)



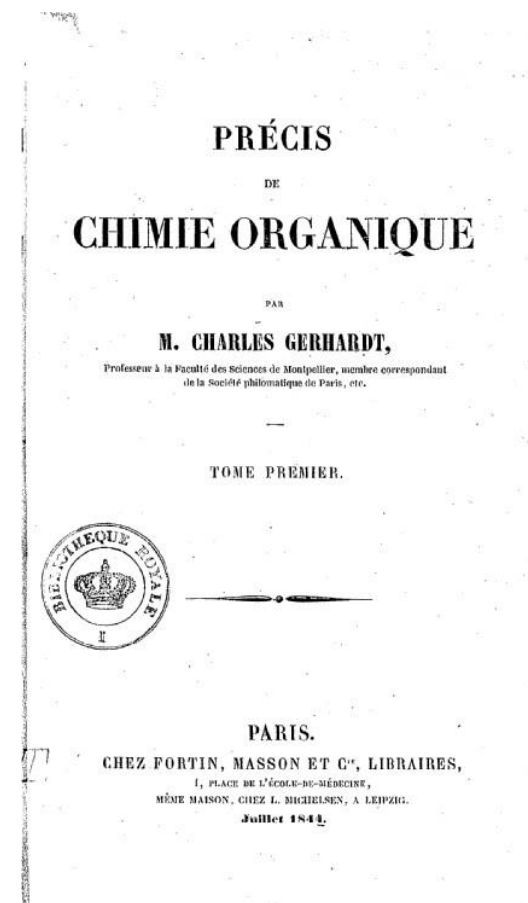
izmjenjuju se **ostatci** (*residua*) koji ne mogu postojati u čistom obliku.

1843. Ako su ispravne Berzeliusove formule H_2O , HCl , NH_3 , ispravne formule organskih spojeva temelje se na atomskim težinama $\text{C} = 12$ i $\text{O} = 16$ i koje *‘zauzimaju isti prostor kao dva volumena vodika’*

Trikloroctena kiselina je $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$, a ne $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_4$ – ne može biti voda + anhidrid ($\text{C}_4\text{Cl}_6\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); srebrov acetat ($\text{C}_2\text{AgH}_3\text{O}_2$) ne može sadržavati srebrov oksid (Ag_2O)

1845. Postoje homologni nizovi spojeva – razlikuju se u broju skupina CH_2 [$\text{CH}_4(\text{CH}_2)_n\text{O}$; $(\text{CH}_2)_n$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$...]

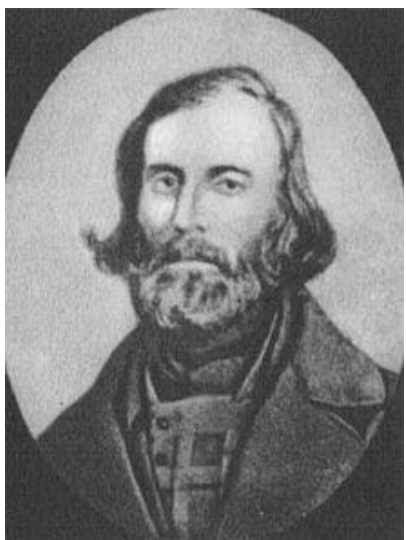
1848. „*sva se tijela smatraju jedinstvenim molekulama, atomi kojih su raspoređeni na način na koji kemijske reakcije ukazuju samo na relativan način. Svako jednostavno ili složeno tijelo smatra se građevinom, sustavom formiranim kroz slaganje atomâ. Taj se sustav zove molekulom tijela*”



Povratak dualizma?



Sir Edward Frankland,
(1825–1899)



Auguste Laurent (1807–1853)

1848. Kolbe i Frankland: etil-cijanid i elementarni kalij: razvija se '*slobodni metilni radikal*';

1848. Frankland Mel ili EtI s Zn – plinoviti '*slobodni radikali*'

1849. Kolbe – elektroliza organskih spojeva: Kalijev acetat: na katodi vodik, na anodi '*slobodni metil*'

1849. Gerhardt: gustoće para '*slobodnih radikala*' prevelike;

Hofmann i Laurent: razlike vrelišta prevelike – **dimeri**

1849.-50. Frankland – alkil-halogenidi s natrijem i cinkom + hidroliza → isti plinoviti produkti kao u pokusima iz '48. → 'čisti radikali' su zapravo **hidridi** (tip vodika)

1855. Wurtz – smjesa Mel i EtI u reakciji sa Na daje tri plinovita produkta: Me-Me, Et-Et i Me-Et

Do 1860.

Teorije: dualistička (radikali); unitarna; supstitucijska; teorija tipova (stara – Dumas, nova – Gerhardt, novija – Kolbe)...

Relativne atomske mase: H = 1, O = 100, O = 8, O = 16...

Formule: ‘dvovolumne’ i ‘četverovolumne’

Simboli elemenata – Cl ili Ch? S točom ili bez?...

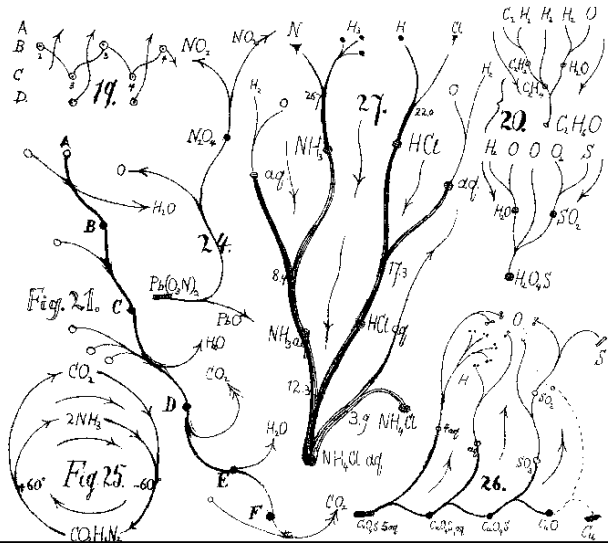
Kemijska nomenklatura

chaos le plus complet (Grignard, 1935.)

Evo tih lučbenih počelah sa njihovimi lučbenimi znamenimi (Zeichen) i s mješnimi razmjerami (Mischungsgewichte):

1. Nekovine (Ametalle).		
Kiselik (Oxygenium; ossigeno;		
Sauerstoff)	= O = 8.0	obično plinovite.
Vodik (Hydrogenium; idrogeno;		
Wasserstoff)	= H = 1.0	
Dušik (Nitrogenium; azoto;		
Stickstoff)	= N = 7.0	
Solik (Chlor; cloro).	= Cl. = 35.5	obično krute.
Jedik (Fluor; fluório).	= F = 19.0	
Tonjik (Brom; bromo).	Br. = 80.0; obiĉ. kapljevita.	
Ugljik (Carbonium; carbónio;		
Kohlenstoff)	= C = 6.0	

Ž. Vukasović, Zemljoznanstvo, 1864.



G. D. Hinrichs, *Programme der Atommechanik*, 1865.

$C_4H_4O_4$	empirische Formel.
$C_4H_3O_3 + HO$	dualistische Formel.
$C_4H_3O_4 \cdot H$	Wasserstoffsäure-Theorie.
$C_4H_4 + O_4$	Kerntheorie.
$C_4H_3O_2 + HO_2$	Longchamp's Ansicht.
$C_4H + H_3O_4$	Graham's Ansicht.
$C_4H_3O_2 \cdot O + HO$	Radicaltheorie
$C_4H_3 \cdot O_3 + HO$	Radicaltheorie.
$C_4H_3O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_2$	Gerhardt. Typentheorie.
$C_4H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} O \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_4$	Typentheorie(Schischkoff) etc.
$C_2O_3 + C_2H_3 + H O$	Berzelius' Paarlingstheorie.
$H O \cdot (C_2H_3)C_2, O_3$	Kolbe's Ansicht.
$H O \cdot (C_2H_3)C_2, O \cdot O_2$	ditto
$C_2(C_2H_3)O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_2$	Wurtz.
$C_2H_3(C_2O_2) \left\{ \begin{smallmatrix} O \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_2$	Mendius.
$C_2H_2 \cdot HO \left\{ \begin{smallmatrix} O \\ HO \end{smallmatrix} \right\} C_2O_2$	Geuther.
$C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} C_2H_3 \\ O \\ O \end{smallmatrix} \right\} O + HO$	Rochleder.
$(C_2 \frac{H_3}{CO} + CO_2) + HO$	Persoz.
$C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} C_2 \\ H \\ H \end{smallmatrix} \right\} \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	Buff.

Formule octene kiseline u uporabi 1861. (Kekule)
[A_r(H) = 1, A_r(O) = 8, A_r(C) = 6]

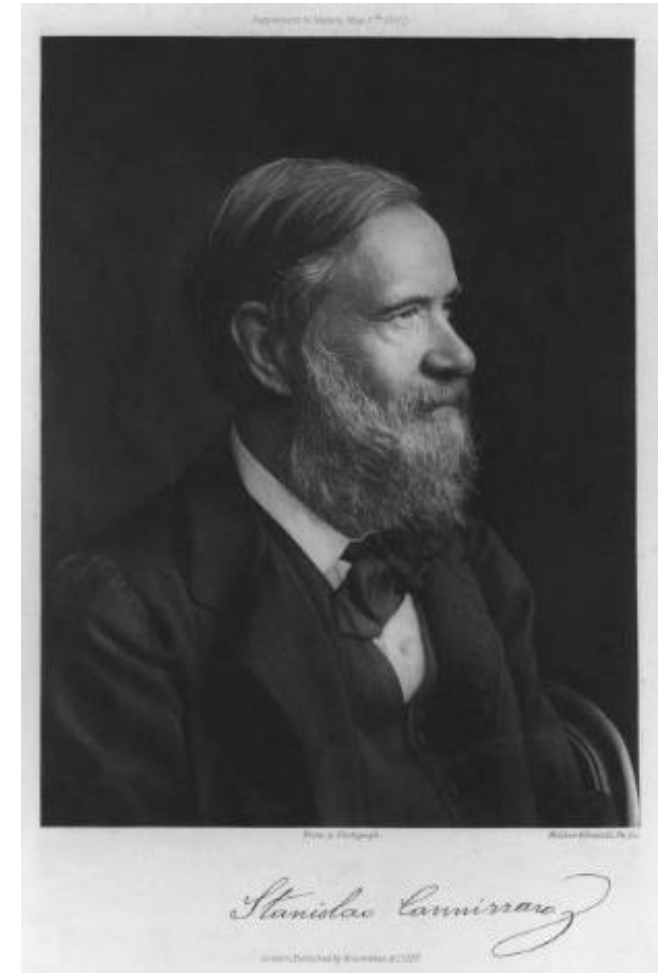
1860. Karlsruhe – Prvi međunarodni kongres kemičara

3.– 5. IX. 1860. – na inicijativu Augusta Kekuléa, Adolphea Wurtza i Karla Weltziena sastalo se 140 (126) kemičara iz 12 država kako bi raspravili pitanja

1. Kemijske nomenklature
2. Kemijske simbolike
3. Atomskih težina (i veznih omjera)

Zaključci i dogovor u glavnom su izostali...

Canizzaro: *Sunto di un corso di Filosofia chimica* (1858.)



Stanislao Cannizzaro
(1826.–1910.)

1889. (II.) Međunarodni kemijski kongres – osnovan međunarodni odbor za nomenklaturu organske kemije – potreba za konferencijom koja će se posvetiti isključivo pitanjima nomenklature organske kemije

19.–22. IV. 1892. u Ženevi: Sastanak 34 kemičara iz 9 (europskih) država – prvi međunarodni dogovor oko nomenklature organske kemije

62. članka (osnova današnje nomenklature organskih spojeva):

- Sufiks ‘-an’ za imena zasićenih ugljikovodika, ‘-en’ i ‘-in’ za spojeve s dvostrukim i trostrukim vezama
- Tradicionalna imena prva četiri (metan – butan) se zadržavaju, korjeni imena dužih lanaca tvore se od grčkih brojeva (pent-, heks-, hept-...)
- Ime razgranatih spojeva prema najdužem lancu, imena ravnolačanih se NE pišu s prefiksom ‘n-’
- Prstenasti spojevi dobijaju prefiks ‘ciklo-’
- ...



1899. Međunarodni odbor za atomske težine

Potreba za standardizacijom:

1892. ACS osniva stalni odbor za *standardne* atomske težine (predsjedavajući F. W. Clarke)

1897. GDCh postavlja tročlani odbor za atomske težine (Landolt, Ostwald, Seubert) – 1899. šalju pozive za međunarodne članove, izabrano 58 članova, od 1902. predvođeni tročlanim povjerenstvom (Landolt, Seubert, Thorpe).

1903. Objavljuje prvu *međunarodnu* tablicu relativnih atomskih masa.

1903.

Internationale Atomgewichte.

		O = 16	H = 1
Aluminium	Al	27.1	26.9
Antimon	Sb	120.2	119.3
Argon	A	39.9	39.6
Arsen	As	75.0	74.4
Baryum	Ba	137.4	136.4
Beryllium	Be	9.1	9.03

1911. Međunarodna asocijacija kemijskih društava

Od 1894. (do '912) održavani Međunarodni kongresi primijenjene kemije: naglašena potreba za standardizacijom i usuglašavanjem mjera, imena i simbola – potreba za krovnom organizacijom koja će objediniti nacionalna kemijska društva.

1911. U Parizu osnovana prva Međunarodna asocijacija kemijskih društava.

Ciljevi Asocijacije:

- Kemijska nomenklatura
- Standardizacija atomskih težina
- Standardizacija fizičkih konstanti
- Uređivanje tablica konstanti
- Razvoj kemijske dokumentacije
- Standardizacija publikacija

Tijekom I. Svjetskog rata formalno i dalje postoji, ali prestaje funkcionirati

1919. – IUPAC

Nakon I. Svjetskog rata, *Asocijacija* je formalno ukinuta i zamijenjena novom organizacijom – **Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju** (International Union of Pure and Applied Chemistry)

„to organize a permanent cooperation between the chemical associations of the adhering countries, to coordinate their scientific and technical resources, to contribute to the progress of chemistry in all aspects of its field”

Odmah po osnutku (1920.) IUPAC apsorbira Međunarodni odbor za atomske težine (od 2002. do danas pod nazivom: *IUPAC Commission of Isotopic Abundances and Atomic Weights*)

Izvorno samo 5 članica (FR, GB, BE, US, IT), brzo se širi (1921. 21 članica). Njemačkoj dopušteno pristupanje tek 1929. (ponovo izbačena '39. i nakon rata prihvaćena kao dvije članice – DBR i DDR)

Po osnutku, Unija preuzima sve osnovne ciljeve Asocijacije iz koje je proizašla i osniva komisije koje se bave postojećim problemima kao i novim područjima kemije koja se pojavljuju i sporadično objavljuje preporuke u časopisima.

1934. u organizaciji Unije održan u Madridu prvi poslijeratni međunarodni kemijski kongres, te se nakon toga stalno održavaju.

Od 1950-ih Unija započinje s masovnom kampanjom objavljivanja rezultata dotadašnjeg rada i preporukâ (nomenklature i inih); počinju se objavljivati 'Obojane' knjige, a 1960. kreće s izlaženjem i službeno glasilo – mjesečnik *Pure and Applied Chemistry*