ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XCI. Bandes drittes Heft.

Zur Theorie der Constitution organischer Verbindungen; von *Heinrich Will.*

In dem gegenwärtigen Augenblick, wo die Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen in bestimmteren Umrissen sich zu gestalten beginnen und wo das in fast überquellenden Massen angehäuften thatsächlichen Material zu einer sorgfältigen Sichtung nach einem bestimmten System drängt, mag es nicht ungerechtfertigt erscheinen, wenn in den nachstehenden Zeilen der Versuch gewagt wird, diejenigen Punkte, in welchen die verschiedenen Auffassungsweisen über die Lagerung oder Stellung der Moleküle in einer organischen Verbindung auseinanderlaufen und die man als die Richtpunkte für ein zu wählendes System bezeichnen kann, einer näheren Besprechung zu unterwerfen.

Die Ansichten, man kann jetzt wohl sagen sämtlicher Chemiker, sind in dem wichtigen Punkte übereinstimmend, daß in den organischen Verbindungen zwei oder mehrere Elemente zu Atomcomplexen inniger vereinigt vorhanden sind, welche Atomcomplexe in der Verbindung fungiren wie ein Element, welche sich aus einer Verbindung in eine andere

übertragen lassen, welche Elemente in Verbindungen ersetzen und vertreten nach Aequivalenten, nach bestimmten Gewichts- wie Raumverhältnissen. Man ist übereingekommen, diese Atomcomplexe Radicale zu nennen, man könnte sie auch als zusammengesetzte Elemente bezeichnen, sie sind es in der That. Ihre Existenz ist als erwiesen zu betrachten, selbst wenn es nie gelingen sollte, diese Atomcomplexe aus einer Verbindung abzuscheiden, begabt mit den physikalischen oder chemischen Eigenschaften, welche man ihnen zuschreiben muß, so lange sie *Bestandtheile* einer Verbindung sind; abgeschieden aus einer Verbindung können sie selbst wieder als Verbindungen sich verhalten. Der Ausspruch Liebig's, daß die organische Chemie die „Chemie der zusammengesetzten Radicale“ sey, ist zur Wahrheit geworden, unbezweifelt jetzt selbst von den Chemikern, welche diesen Satz am hartnäckigsten bekämpften.

Wir müssen von diesen Radicalen annehmen — als eben so wichtige Function, wie die ihrer Fähigkeit der Vertretung eines einfachen Elements nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, daß sie, in eine Verbindung eingeführt, das ersetzte einfache Element auch nach bestimmten Raumverhältnissen vertreten, daß sie in der Verbindung auch den äquivalenten Raum desjenigen Elementes einnehmen, welches gleichsam ihr Vorbild ist.

Wenn wir sehen, daß sich das Radical Cyan, gerade so wie die Elemente Chlor, Brom oder Jod, mit Wasserstoff Volum für Volum ohne Verdichtung vereinigt und daß diesen Verbindungen das Cyan, wie das Chlor, Brom oder Jod wieder entzogen werden kann, mit Rücklassung des Wasserstoffs, welcher nun nur das halbe Volum der Verbindung einnimmt, so müssen wir schliessen, daß das Cyan in der Wasserstoffverbindung auch den nämlichen Raum einnimmt, wie das Chlor u. s. w. in ihren entsprechenden Ver-

bindungen. Ein Aequivalent Chlor-, Brom-, Jod- oder Cyanäthyl nimmt in Dampfgestalt genau denselben Raum ein, wie ein Aequivalent der Wasserstoffverbindungen dieser Haloide; wir müssen annehmen, daß der Raum, welchen das Alkoholradical in diesen flüchtigen Verbindungen erfüllt, derselbe ist, welchen der Wasserstoff, das Vorbild der Alkoholradicale, in den Wasserstoffsäuren erfüllt.

Ameisensäure und ihre Wiederholungen von der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n}O_4$ erfüllen als Dämpfe bei äquivalenten Mengen gleiche Räume; wir wissen, daß das höhere Glied dieser Säurereihe sich von dem unmittelbar vorhergehenden in der Constitution einfach nur darin unterscheidet, daß ein Theil des Wasserstoffs des Anfangsgliedes substituirt ist durch ein um eine Stufe höheres Alkoholradical. Da das Volum der Verbindung in Dampfform sich nicht ändert mit dem durch das eintretende Radical veränderten Atomgewicht, so sind wir berechtigt, zu schliessen, daß dieses Radical in der neuen Verbindung auch genau denselben Raum erfüllt, den der Wasserstoff inne hatte, dessen Stellvertreter im eigentlichen Sinne des Worts das Radical geworden ist. Die gleiche Anschauungsweise gilt für homologe Reihen von Kohlenwasserstoffen, für die Alkohole, für die Aldehyde, die Acetone, so wie auch für homologe flüchtige Basen; für die Aether und die Gerhardt'schen wasserfreien Säuren ist die Gültigkeit derselben allein noch streitig.

Dem gleichen Verhältniß in Betreff der Raumerfüllung begegnen wir, wie bei den Muttersubstanzen, so auch bei den substituirtten Modificationen. Das Benzol, $C_{12}H_6$, nimmt in Dampfform den gleichen Raum ein, wie das Aequivalent des Nitrobenzols $\left. \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ NO_4 \end{matrix} \right\}$; Essigsäure und Chloressigsäure zeigen gleiche Condensation ihrer constituirenden Elemente, und welche Stellung der Atome in diesen beiden Säuren man

auch annehmen mag, die Thatsache, dafs durch das Eintreten des Chlors weder physikalisch noch chemisch die wesentlichen Eigenschaften der Muttersubstanz geändert wurden, und dafs unter Rückbildung von Essigsäure das Chlor wieder durch Wasserstoff ersetzt werden kann, diese Thatsache ist beweisend, dafs Chlor und der durch dasselbe vertretbare Wasserstoff in der Verbindung gleiche Räume erfüllen und gleiche Stellung einnehmen müssen. Die Substitution in diesem Sinn wird wohl kaum mehr in Abrede gestellt; nur über die *ursprüngliche* Stellung oder Anordnung der Moleküle herrschen verschiedene Ansichten.

Wirft man einen Blick auf die Formeln der Tausende von organischen Verbindungen, welche man als genauer untersuchte bezeichnen kann und über deren Aequivalent namentlich kein Zweifel mehr herrscht, so wird man darunter keine einzige finden, welche in ihrem Aequivalent eine unpaare Anzahl von Kohlenstoffatomen ($C = 6$ oder $O = 8$) enthält; bei jeder erneuten Untersuchung solcher Verbindungen, welchen man bis jetzt Formeln mit einer unpaaren Anzahl von Kohlenstoffatomen beilegte, verwandelte sich diese Zahl in eine paare *).

Wir müssen hierin, ohne Rücksicht auf die Ursache, eine Regelmäßigkeit, ein empirisches Gesetz erkennen, dessen unmittelbarer und einfachster Ausdruck der ist, dafs bei Bildung oder Zersetzung organischer Verbindungen auf natürlichem oder künstlichem Wege stets eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen in Bewegung gesetzt werden, wenn man das Atomgewicht des Kohlenstoffs $= 6$, also $O = 8$ setzt. Es ist nur eine andere Form des Ausdrucks für dieses Gesetz, dafs die zur Bildung der organischen Verbindungen in der Pflanze verwendete, oder die bei der Zersetzung von

*) Ich erinnere nur an das Salicin, Chinon, Harmalin, Coniin, Thebain, Narcein u. s. w., u. s. w.

organischen Verbindungen, sey es im thierischen Organismus oder außerhalb desselben, auftretende Kohlensäure stets in einer der Formel $C_2O_4 = 44$ entsprechenden Gewichtsmenge oder einem Multiplum derselben entsprechen muß, und nicht dem gewöhnlich angenommenen Aequivalent der Kohlensäure $CO_2 = 22$. Das Statthaben dieser Regelmäßigkeit ist gegenwärtig so allgemein anerkannt, daß eine weitere Begründung unnöthig erscheint; man weiß, daß die Ausnahmen von dieser Regelmäßigkeit, wie man sie etwa in den Formeln der Gallussäure, Krokonsäure, Citraconsäure und ähnlicher erkennen möchte, sich durch die mehrbasische Natur dieser Verbindungen als nur scheinbare gestaltet haben.

So wie man es nun als eine Regelmäßigkeit, als eine Thatsache betrachten muß, daß eine jede organische Verbindung in ihrem Aequivalent eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält und daß folglich bei ihrem Entstehen aus Kohlensäure oder ihrem Zerfallen in Kohlensäure die letztere stets mit dem Wirkungswerth $= 44$ auftritt, so muß man es auch als eine Regelmäßigkeit betrachten, daß, wenn eine organische Verbindung Sauerstoff (oder Schwefel) z. B. in der Form ihrer Wasserstoffverbindung verliert oder assimiliert, diese Wasserstoffverbindung dabei nicht mit einem Wirkungswerth auftritt, welcher ausdrückbar ist durch das bis jetzt gebräuchliche Aequivalent ($HO = 9$, $HS = 17$), sondern durch das doppelte ($H_2O_2 = 18$, $H_2S_2 = 34$), oder durch ein Multiplum dieser letzteren.

Da das Statthaben dieser Regelmäßigkeit weniger allgemein angenommen ist und gerade die Familien organischer Verbindungen von streitiger Constitution als dieser Regelmäßigkeit nicht folgend betrachtet werden, so mag eine nähere Begründung durch Beispiele nicht überflüssig erscheinen.

Alle Alkohole nehmen bei ihrem Uebergang in einen Aldehyd 2 Moleküle Sauerstoff ($O = 8$) auf; das austretende

Wasser hat den Wirkungswerth $\text{H}_2\text{O}_2 = 18$. Ebenso nehmen alle Aldehyde bei ihrem Uebergang in eine (einbasische) Säure 2 Moleküle Sauerstoff auf.

Alle Alkohole gehen durch Entziehung ihres Sauerstoffs in einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n}$ über, der gleiches Volum wie das ausgeschiedene Wasser hat :

Bei der Verwandlung aller Alkohole in einen zusammengesetzten Aether durch eine einbasische Säure tritt H_2O_2 aus :

Das nämliche Verhältniß findet statt bei dem Uebergang eines Alkohols in die Chlor-, Bröm-Jod-Verbindung des Alkoholradicals :

Alle einbasischen organischen Säuren zerfallen, mit einem Ueberschuß alkalischer Base erhitzt, in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff :

Die nämlichen Säuren liefern, in den neutralen Salzen erhitzt, ein Aceton (Keton) Wasser und Kohlensäure :

Das Amid einer einbasischen Säure unterscheidet sich von dem neutralen Ammoniumsalz der nämlichen Säure durch einen Mindergehalt von H_2O_2 , das Nitril durch einen Mindergehalt von H_4O_4 :

Eine mehrbasische organische Säure verliert beim Erhitzen stets C_2O_4 oder C_4O_8 oder H_2O_2 , H_4O_4 , H_6O_6 . Derselben Regelmäßigkeit in dem Wirkungswerth der austretenden Wassermoleküle begegnen wir beim Uebergang einer mehrbasischen Säure in eine Aethersäure oder einen neutralen Aether, in eine Aminsäure, ein Amid oder ein Imid; oder bei der Spaltung des Zuckers wie jeder anderen gährungsfähigen organischen Verbindung durch ein Ferment. Bei der Bildung eines Fetts aus einer Säure und dem mehrbasischen Alkohol Glycerin werden stets 2, 4 oder 6 Aeq. Wasser abgeschieden, bei der Verseifung wieder aufgenommen. Es liegt auf der Hand, daß dieses Verhältniß kein anderes seyn kann, wenn man es als Regelmäßigkeit anerkennt, daß in dem Aequivalent einer organischen Verbindung keine unpaare Anzahl von Sauerstoffatomen ($\text{O} = 8$) vorhanden ist, wenn man mit anderen Worten dem Sauerstoffmolekül, wie es in organischen Verbindungen auftritt, den relativen Wirkungswerth = 16 und dem Kohlenstoffmolekül den relativen Wirkungswerth = 12 giebt.

Was für den Sauerstoff gilt, muß auch für den Schwefel (Selen und Tellur) gelten; wir kennen keine organische Verbindung von sicher ermitteltem Aequivalent mit unpaarer Zahl von Schwefelatomen.

Die den Alkoholen, den Aldehyden und einbasischen Säuren correspondirenden Verbindungen enthalten an der

Stelle von 2 At. Sauerstoff 2 At. Schwefel; das Schwefelmolekül ($S_2 = 32$) ist eben so untheilbar als das Sauerstoffmolekül ($O = 16$).

Senföl spaltet sich bei Gegenwart von Wasser und einem Metalloxyd in Sinapolin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff:

Thiosinamin zerfällt in Sinamin und Schwefelwasserstoff:

Es ist gewifs keine Zufälligkeit, dafs in dem letzteren Fall, wo nur Schwefel und Wasserstoff von der Verbindung sich trennt, das Aequivalent der Verbindung in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt auf derselben Stufe bleibt, während im ersteren Fall, wo Schwefel und Kohlenstoff im Verhältnifs von $\text{C}_2 : \text{S}_4$ austreten, das Aequivalent der Verbindung auf C_{14} , auf eine paare Zahl von Kohlenstoffatomen sich erhöht. Man mufs es eben so als eine in der Untheilbarkeit des Kohlenstoff- und Sauerstoffmoleküls begründete Nothwendigkeit erklären, wenn aus 2 At. einer Säure $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n}\text{O}_4$ ein Keton $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n}\text{O}_2$ entsteht.

Wer die Formeln organischer Verbindungen, wie sie insbesondere aus den in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen hervorgegangen sind, in dieser Hinsicht einer näheren und unbefangenen Betrachtung unterwirft, dem wird es nicht verborgen bleiben, wie nach und nach die Zahl der Fälle, welche sich dieser Regelmäfsigkeit nicht unterordnen, stets kleiner und kleiner wird; sie werden vollkommen verschwinden, und keinem Chemiker kann es entgangen seyn, wie das Festhalten an dieser, von Gerhardt und Laurent zuerst erkannten Regelmäfsigkeit in den Händen dieser beiden Chemiker und in denen Strecker's ein Instrument von grofser Tragweite war, mit dessen Hülfe die Möglichkeit ge-

geben war, die organischen Verbindungen systematisch zu ordnen.

So wenig man nun die Existenz dieser Regelmäßigkeiten in dem *Gewicht* der Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Schwefeltheilchen, welche bei Bildung oder Zersetzung organischer Verbindungen Antheil nehmen, in Zweifel ziehen kann, so wenig darf man das geistige Auge vor den Consequenzen schliessen, welche sich unmittelbar in Beziehung auf das Volum der vorhandenen oder entstehenden Verbindungen daraus ergeben.

Der Heerd der Bildung organischer Verbindungen ist die Pflanzenzelle; in ihr entstehen aus drei überall in leicht beweglicher Form verbreiteten, neutral, sauer und alkalisch reagirenden, alle nothwendigen Elemente enthaltenden Verbindungen — dem Wasser, der Kohlensäure und dem Ammoniak — die zahlreichen organischen Verbindungen, welchen wir in der Pflanze begegnen und welche ihrerseits das Material abgeben zur Hervorbringung einer noch gröfseren Anzahl derselben. Wenn die Zahl der natürlich vorkommenden organischen Verbindungen sich unter den Händen des Chemikers um viele hundertmale vergrößert hat, so sehen wir jetzt im Geiste die Möglichkeit ihrer Vermehrung um viele tausendmal voraus.

Die eben hervorgehobene Regelmäßigkeit in dem *Gewicht* der Kohlenstoff- und Sauerstofftheilchen in den organischen Verbindungen macht es, wie schon erwähnt, gleichsam zur Bedingung, dafs zur Bildung dieser letzteren ein Gewicht Kohlensäure und ein Gewicht Wasser beitragen mufs, welches mindestens der Formel $C_2O_4 = 44$ oder $H_2O_2 = 18$ entspricht. Gleichgültig nun, ob man annimmt, es seyen diese Gewichte die einfachen Äquivalente, oder sie drückten zwei Äquivalente Kohlensäure ($2 CO_2$), zwei Äquivalente Wasser ($2 HO$) aus, die Thatsache springt vor Allem in die Augen,

die *Räume*, welche von äquivalenten Gewichten beider Verbindungen in Gasform erfüllt werden, sind *gleich*, und in dem Wirkungswerth nach Gewichten, in welchem sie zur Bildung organischer Verbindungen beitragen müssen, sind diese Räume auch gleich mit dem Raum, welchen ein Aequivalent Ammoniak erfüllt. Sagen wir für einen Augenblick, das Aequivalent der Kohlensäure sey $C_2O_4 = 44$, das des Wassers sey $H_2O_2 = 18$, das des Ammoniaks sey $NH_3 = 17$, so erfüllen gleiche Aequivalente dieser 3 Factoren, aus welchen die Natur die organischen Verbindungen schafft, auch gleiche Räume, und diese Räume sind viermal so groß, als der, welchen 1 Aeq. Sauerstoff ($O = 8$) erfüllt, oder noch einmal so groß als der, welcher von 1 Aeq. Wasserstoff ($H = 1$), oder von einem untheilbaren Sauerstoffmolekül ($O = 16$) eingenommen wird. Bei den beiden Sauerstoffverbindungen (Wasser und Kohlensäure) ist das Condensationsverhältniß der Elemente von $6 : 4$ (oder von $3 : 2$), bei dem Ammoniak findet Verdichtung von $8 : 4$ (oder von $4 : 2$) statt. In dem letzteren Fall kann man annehmen, die Verdichtung (Zusammenziehung) finde gleichmäßig für jedes Volum der beiden Elemente, Stickstoff und Wasserstoff, statt, deren Aequivalente auch im unverbundenen Zustande gleiche Räume erfüllen. Bei der Vereinigung von 4 Vol. Wasserstoff ($= 2$ Aeq.) und 2 Vol. Sauerstoff ($=$ einem untheilbaren Molekül) ist es wahrscheinlich, daß sich die Verdichtung lediglich auf den Wasserstoff erstreckt, der dann für sich die nämliche Zusammenziehung, wie beim Ammoniak — auf die Hälfte seines ursprünglichen Volums nämlich — erleidet. Da die atomistische Theorie nur eine Nebeneinanderlagerung der kleinsten Theilchen gestattet, und da durch unmittelbare Beobachtung die Lagerungsweise derselben nie wird ermittelt werden können, so ist es gewiß erlaubt, sich mit Rücksicht auf die Volumverhältnisse dieser Verbindungen — die mit den

organischen Verbindungen genetisch in so naher Beziehung stehen, daß man sie wohl als deren Muttersubstanzen, als deren Vorbilder betrachten darf — die Anordnung der kleinsten Theilchen anschaulich zu versinnlichen, um so mehr, als unsere gewöhnlichen Formeln nur Bilder sind von der Anordnung der kleinsten Theilchen mit Rücksicht lediglich auf die Gewichtsverhältnisse. Für das Wasser, das Ammoniak und die Kohlensäure ergibt sich nachstehender Ausdruck, welcher wenigstens das für sich hat, daß er — in seiner Anwendung auf die organische Chemie — eine Erklärung der Bildungs- und Zersetzungserscheinung organischer Verbindungen nach der Radicaltheorie räumlich wie gewichtlich zuläßt.

Condens. 6 : 4.

8 : 4.

6 : 4.

Es ist gewiß eine Thatsache von großer, und vom Standpunkt der Radicaltheorie nicht zu verkennender Bedeutung, daß die ursprünglichen Materialien zum Aufbau der organischen Verbindungen in Gasform gleiche Räume erfüllen, daß ihre elementaren Atome, die räumlich wie gewichtlich ungleichen Wirkungswerth haben, sich auf ein gleiches Volum bei der Nebeneinanderlagerung zusammenzogen; diese Bedeutung wird erhöht, wenn wir sehen, daß alle flüchtigen organischen Verbindungen *), mit vielen oder nur wenigen Elementen, von niedrigem oder hohem Atomgewicht, von neutralem, saurem oder basischem Character, im Dampfzustand

*) Nur die wenigen, unten genannten, machen eine scheinbare Ausnahme.

bei äquivalenten Gewichten gleiche Räume erfüllen, Räume, welche gerade so groß sind, als diejenigen, welche das Wasser, das Ammoniak und die Kohlensäure einnehmen. Man erkennt sogleich, daß diese Regelmäßigkeit in der räumlichen Function von Verbindungen, welche *zusammengesetzte* Elemente enthalten, im nächsten Zusammenhang steht mit der Regelmäßigkeit in der räumlichen Function der Verbindungen, welche ich oben als die Muttersubstanzen bezeichnet habe und welche im gleichen Raum die *einfachen* Elemente enthalten. Die räumliche Regelmäßigkeit bedingt die gewichtliche — oder umgekehrt; man sieht, daß eine organische Verbindung (wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 setzt) nicht weniger als 2 At. Kohlenstoff oder 2 At. Sauerstoff im Aequivalent enthalten kann.

Die flüchtigen organischen Verbindungen, welche sich diesen Regelmäßigkeiten in den Volum- und Gewichtsverhältnissen nicht fügen, wenn die ihr bisheriges Aequivalent ausdrückende Formel beibehalten wird, sind die Aether, $C_{2n}H_{2n+1}O$, und einige ihrer Verwandten, in gleicher Weise ist das Aequivalent der von Gerhardt entdeckten wasserfreien organischen Säuren streitig *). Bei Feststellung des Aequivalents, wie der rationellen chemischen Formel einer organischen Verbindung, dienen uns gegenwärtig, und man kann sagen oft

*) Es ist ohne Einfluß auf die Entscheidung der Frage, um welche es sich hier handelt, ob man die Verbindungen, die man neben dem Kohlenoxyd und Cyan für isolirte Radicale (Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w.) halten kann, für Verbindungen hält, welche 2 oder 4 Vol. entsprechen. Sind es die wirklichen Radicale, die wirklichen zusammengesetzten Elemente, so läge darin kein Widerspruch, wenn sie, wie ihr Vorbild, der Wasserstoff, 2 Vol. entsprechen; betrachtet man sie dagegen als polymere Modificationen, wofür die beobachtete Siedepunktdifferenz spricht, so erfüllen sie auch in Dampfform denselben Raum wie jede flüchtige organische Verbindung.

mit entscheidendem Stimmrecht, eben so wohl die physikalischen Eigenschaften derselben als Führer, wie die chemischen, denn wir wissen, daß die physikalischen Eigenschaften wie die chemischen in einem bestimmten Zusammenhang stehen wie zur Qualität und Quantität der constituirenden Elemente, so auch zu der Art und Weise, wie dieselben neben einander in einem bestimmten Raum gelagert sind.

Alle Glieder solcher Familien von organischen Verbindungen, in welchen die Lagerungsweise eine einfachere ist, welche gleichsam nur einen einzigen, aus einfachen wie zusammengesetzten Elementen bestehenden Atomcomplex enthalten, sind ohne Zersetzung flüchtig; ihre Elemente werden durch die chemische Anziehung zu einem geschlossenen Ganzen zusammengehalten, selbst unter dem Einfluß der die Moleküle von einander entfernenden Wärme. Verbindungen, welche aus mehreren solchen Atomcomplexen bestehen, sind in der Regel nicht flüchtig; wie überall in der Natur finden wir hier die Uebergänge bildenden Zwischenglieder, Verbindungen, welche beim Erhitzen theilweise zerfallen, theilweise unzersetzt eine andere physikalische Beschaffenheit annehmen. Die physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen liegen in der Mitte zwischen den physikalischen Eigenschaften der sie constituirenden Elemente, Kohlenstoff einerseits, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff anderseits. So wenig wir eine organische Verbindung kennen, welche bleibend den physikalischen Zustand der drei letztgenannten Elemente zeigt, welche nicht durch Druck oder Entziehung von Wärme in den tropfbarflüssigen oder festen Zustand übergeführt werden kann, so wenig wird man eine organische Verbindung finden, welche den physikalischen Zustand der Kohle behauptet, welche nicht durch Zufuhr von Wärme wenigstens theilweise verflüssigt oder theilweise vergast werden könnte. Der Punkt der Aenderung des physikalischen Zustandes einer organischen

Verbindung durch die Wärme, die durch das Thermometer meßbare Temperatur, — bei welcher eine organische Verbindung aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, oder bei welchem sie, als noch geschlossenes Ganzes, unter einem bestimmten Druck bleibende elastisch-flüssige Form annimmt — sie hängen ab einerseits von der Anzahl und dem relativen Verhältniß der elementaren Atome, welche in einem bestimmten Raum neben einander liegen, und anderseits auch von der Stellung dieser Atome zu einander. Man weiß, daß der Schmelzpunkt wie der Siedepunkt einer organischen Verbindung in einer bestimmten Beziehung steht zu der Zusammensetzung, eine Beziehung, die seit den schönen Entdeckungen von Kopp über die Siedepunktsgesetzmäßigkeiten als eben so unwandelbar betrachtet werden muß, als die Gewichts- und Raumverhältnisse, nach welchen sich die Körper mit einander verbinden. Wenn diese Beziehungen zwischen Siedepunkt und Zusammensetzung in einzelnen Fällen sich zu widersprechen scheinen oder noch nicht klar vorliegen, so darf man defswegen ihr thatsächliches Vorhandenseyn nicht in Zweifel ziehen, oder ihnen in Fällen, wo die Richtigkeit der Beobachtung keinen Zweifel läßt, das Stimmrecht ganz versagen. Das Gesetzmäßige in den Gewichts- oder Raumverhältnissen, nach welchen die Körper sich vereinigen, war für uns nichts a priori Gegebenes, wir erschließen das Vorhandenseyn einer solchen Regelmäßigkeit aus einer Reihe sorgfältig angestellter Beobachtungen, und gegenwärtig, wo eine so ungeheuere Zahl von Untersuchungen, die für die Regelmäßigkeit sprechen, einer fast verschwindenden Zahl von Versuchen gegenüberstehen, welche etwa in einem anderen Sinne gedeutet werden könnten, wird es keinem Chemiker mehr in den Sinn kommen, die Existenz des Gesetzes der multiplen Proportionen in Zweifel zu ziehen. Wie man leicht wahrnimmt, ist das Erkennen einer Regelmäßigkeit und

das Festhalten an derselben nicht blofs abhängig von der Richtigkeit der Beobachtungen, sondern auch von der Zahl derselben.

So wissen wir nun bestimmt, dafs Regelmäßigkeiten in den Siedepunktsdifferenzen bei solchen organischen Verbindungen statt haben, in welchen wir allen Grund haben eine gleiche Lagerungsweise der einfachen wie der zusammengesetzten Elemente anzunehmen. Wir wissen auch, dafs der Siedepunkt des gewöhnlichen Aethers eben so sicher bestimmt ist, als der des gewöhnlichen Alkohols. An der annähernden Richtigkeit der beobachteten Siedepunkte dieser beiden verwandten organischen Verbindungen kann so wenig gezweifelt werden, als an einem thatsächlichen Zusammenhang dieser Siedepunkte mit der Constitution derselben.

Den Siedepunkt des Aethers findet man öfters als Argument für die Ansicht aufgeführt, dafs die Formel desselben durch C_4H_5O und nicht durch $C_8H_{10}O_2$ ausgedrückt werde, da es sich ja als Regelmäßigkeit zeige, dafs Verbindungen von höherem Atomgewicht einen höheren Siedepunkt hätten; der Aether müsse dann (da $C_4H_5O_2$ [Alkohol] von $C_8H_{10}O_2$ [Aether] um $2 C_2H_2$ differire) einen bei $116^{\circ},5$ ($78^{\circ},5 + 2 \times 19$) liegenden Siedepunkt haben, während er doch bei $35^{\circ},5$ siede. Es läfst sich kaum ein Einwurf finden, der haltloser und leichter zu beseitigen wäre, und es spricht kaum eine Eigenschaft des Aethers entschiedener für die Verdoppelung seiner Formel, als die physikalische des Siedepunkts. Die Siedepunktsregelmäßigkeiten nach dem von Kopp aufgefundenen Gesetz finden sich, wie sich aus dem Nachstehenden ergeben wird, nur bei solchen homologen Reihen, in welchen das die Differenz um C_2H_2 hervorrufende Radical *gewichtlich* aber nicht *räumlich* den Wirkungswerth eines und desselben ursprünglichen *Radicals* ändert, und in

diesem Sinne sind Alkohol und Aether nicht homolog. Die Räume, welche äquivalente Gewichte der verschiedenen Glieder der Alkoholfamilie, oder der Familie der einbasischen Säuren u. s. w. einnehmen, sind dieselben, aber die Siedepunkte der Glieder differiren. Die Höhe des Siedepunkts ist eine dem Individuum, die Dampfdichte (Raumerfüllung nach Aequivalenten) ist eine der Familie angehörige physikalische Eigenschaft; der Wechsel der ersteren ist abhängig gleichsam von der Stetigkeit und Unveränderlichkeit der letzteren. Die letzte Ursache, warum der Alkohol oder der Aether bei niedrigeren Temperaturen sieden, als das Wasser, wird uns stets verborgen bleiben; wenn aber das Statthaben einer Regelmäßigkeit, eines Gesetzes, welches abgeleitet ist aus dem Vergleich einer Reihe zuverlässiger Beobachtungen, überhaupt zur Erklärung einer Naturerscheinung dienen kann, so läßt sich auch die nächste Ursache angeben, warum der Alkohol oder der Aether einen niedrigeren Siedepunkt hat, als das Wasser.

Nimmt man, wie dieß schon so vielfältig geschehen ist, als Ausgangspunkt der Vergleichung des Wassers mit den Alkoholen, Säuren, Aethern u. s. w., nicht das gewöhnliche Aequivalent des ersteren, sondern die Gewichtsmenge, welche in Dampfform in dem nämlichen Raum enthalten ist, den ein Aequivalent der genannten organischen Verbindungen erfüllt, so entspricht diese der Formel H_2O_2 . Man mag den Alkohol nun als $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$, HO oder als $\text{C}_4\text{H}_5 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$ betrachten, es ist ersichtlich, daß ein Aequivalent Aethyl an die Stelle von einem Aequivalent Wasserstoff getreten ist.

Vergleichen wir nun die Siedepunkte des Wassers und der Alkohole :

	Formel	Siedepunkt	Differenz
Wasser	H_2O_2	100°	
Methylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O}_2 \end{smallmatrix}\right.$	60°	— 40°
Aethylalkohol	$\text{C}_4\text{H}_9\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O}_2 \end{smallmatrix}\right.$	78°,5	— 21°,5
Propylalkohol	$\text{C}_6\text{H}_{11}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O}_2 \end{smallmatrix}\right.$	96°,5	— 3°,5
Butylalkohol	$\text{C}_8\text{H}_{17}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O}_2 \end{smallmatrix}\right.$	112°	+ 12°
Amylalkohol	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O}_2 \end{smallmatrix}\right.$	132°	+ 32°.

Wie man sieht, erniedrigt ein Aequivalent Methyl (C_2H_5), welches, ohne Aenderung des Raums der ganzen Verbindung, an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff tritt, den Siedepunkt des Wassers um etwa 40°. Jedes weitere Atom Methyl, welches Wasserstoff *im Radical selbst* substituirt (sofern z. B. Aethyl [C_4H_9] als Methyl $\text{C}_2\text{H}_5\left\{\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}\right\}$ betrachtet werden muß, worin ein Aequivalent Wasserstoff durch Methyl vertreten ist, u. s. f.), erhöht alsdann den Siedepunkt des nächstfolgenden Gliedes nach der Regel von Kopp um etwa 20°. Das Eintreten von Aethyl erniedrigt demnach den Siedepunkt des Wassers um 20 bis 22°. Betrachten wir nun, welchen Einfluß der Ersatz des zweiten Wasserstoffäquivalents ohne Aenderung des Raums, den die ganze Verbindung erfüllt, auf den Siedepunkt ausübt. Man mag die sogenannten Säurehydrate der einbasischen organischen Säuren als $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n-1}\text{O}_2\text{O} + \text{HO}$, wie dieß von einer Seite geschieht, oder nach Gerhardt und Williamson als $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n-1}\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$ betrachten, es ist gewiß, in dem nämlichen Raum, welchen das Wasser erfüllt, es sey nun $\text{HO} + \text{HO}$ oder $\text{H}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$, ist ein Aequivalent Wasserstoff ersetzt durch ein Aequivalent eines Säureradicals; in den Aethern dieser Säuren ist, ohne Aenderung der Raumerfüllung, auch das zweite

Aequivalent Wasserstoff vertreten, und zwar durch ein Alkoholradical. Es ist für diese Betrachtungsweise ebenfalls ohne Einfluss, ob man die Formel dieser Aether durch $C_{2n}H_{2n-1}O_2O + C_{2n}H_{2n+1}O$ oder durch $C_{2n}H_{2n-1}O_2 \left\{ O_2 \right.$ ausdrückt.

Die Siedepunktsdifferenzen der sog. Säurehydrate und ihrer Aether sind nun die folgenden :

	Formel	Siedepunkt	Differenz
<i>Ameisensäure</i>	$C_2HO_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right.$	100°	
Ameisens. Methyl	$C_2HO_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \right.$	36°	— 64°
Ameisens. Aethyl	$C_2HO_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ C_4H_5 \end{smallmatrix} \right.$	55°	— 45°
<i>Essigsäure</i>	$C_2C_2H_3O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right.$	120°	
Essigs. Methyl	$C_2C_2H_3O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \right.$	55°	— 65°
Essigs. Aethyl	$C_2C_2H_3O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ C_4H_5 \end{smallmatrix} \right.$	74°	— 46°
<i>Buttersäure</i>	$C_2C_6H_7O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right.$	156°	
Butters. Methyl	$C_2C_6H_7O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \right.$	93°	— 63°
Butters. Aethyl	$C_2C_6H_7O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ C_4H_5 \end{smallmatrix} \right.$	112°	— 44°
<i>Valeriansäure</i>	$C_2C_8H_9O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right.$	175°	
Valerians. Methyl	$C_2C_8H_9O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \right.$	112°	— 63°
Valerians. Aethyl	$C_2C_8H_9O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ C_4H_5 \end{smallmatrix} \right.$	131°	— 44°
<i>Capronsäure</i>	$C_2C_{10}H_{11}O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right.$	198 bis 209°	
Caprons. Methyl	$C_2C_{10}H_{11}O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \right.$	150°	— 48 bis 59°
Caprons. Aethyl	$C_2C_{10}H_{11}O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ C_4H_5 \end{smallmatrix} \right.$	162°	— 36 bis 47°.

Man ersieht aus den Regelmäßigkeiten der Siedepunktdifferenzen der Säurehydrate unter sich, und aus den eben so regelmäßigen Siedepunktdifferenzen der Säurehydrate und ihrer Methyl- oder Aethyläther, daß der Siedepunkt dieser verwandten Verbindungen abhängig ist von der Stellung (der räumlichen Function) desjenigen Wasserstoffs, welcher durch ein Alkoholradical ersetzt ist. Findet dieser Ersatz im Säure- (oder Alkohol-) Radical selbst statt, so steigt der Siedepunkt für je ein Aequivalent Methyl constant um etwa 20° , wie bei allen wirklich homologen Verbindungen. Wird dagegen das basische Wasserstoffäquivalent, das noch primär in den Säurehydraten als Radical räumlich fungirt, durch Methyl ersetzt, so *sinkt* der Siedepunkt um eine constante Größe; sie beträgt bezogen auf ein Säurehydrat etwa 64° ; die Siedepunktserniedrigung durch Aethyl beträgt, bezogen auf dieselbe Verbindung, etwa 44° ($64 - 20$). Betrachtet man nun die Aether als Verbindungen, deren Aequivalente gleiche Räume einnehmen, wie die Aequivalente der Alkohole — und die von Williamson dargestellten Aether mit zwei verschiedenen Radicalen lassen keine andere Betrachtungsweise zu, — so ergibt sich auch, wenigstens für die Glieder mit niedrigerem Radical, bei Vergleichung der Siedepunkte der Aether mit dem des Alkohols dieselbe Regelmäßigkeit, wie zwischen den Siedepunkten der Säurehydrate und den zusammengesetzten Aethern dieser letzteren; ein Aequivalent Methyl erniedrigt, wenn es das im Alkohol noch als solches fungirende Wasserstoffäquivalent vertritt, den Siedepunkt des Alkohols um etwa 64° , ein Aequivalent Aethyl um etwa 44° *).

*) Die Siedepunkte der entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen zeigen, soweit sie vorliegen, die oben besprochene Regelmäßigkeit nicht. Die schwefelhaltigen Alkohole differiren in den Siedepunkten von den entsprechenden schwefelhaltigen Aethern in dem Sinn, daß

	Formel	Siedepunkt	Differenz
Aethylalkohol	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{O}_2$	78°,5	
Aethylmethyläther	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \bigg\} \text{O}_2$	11°	— 66°,5
Aethyläther	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{matrix} \bigg\} \text{O}_2$	35°,5	— 43°.

Wie man sieht, ist dieß dieselbe Differenz in den Siedepunkten, wie bei den gleiche Räume erfüllenden Säurehydraten und ihrer Aether. — Die Differenz des Siedepunkts des Methylalkohols von dem des Aethylmethyläthers ist = 49° (60—11). Vergleicht man den Siedepunkt des Amylalkohols mit dem des Amylmethyl- und Amyläthyläthers, so zeigt hier das Methyl eine den Siedepunkt erniedrigende Function von 40°, das Aethyl von 20°.

	Formel	Siedepunkt	Differenz
Amylalkohol	$\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_{11} \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{O}_2$	132°	
Amylmethyläther	$\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_{11} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \bigg\} \text{O}_2$	92°	— 40°
Amyläthyläther	$\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_{11} \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{matrix} \bigg\} \text{O}_2$	112°	— 20°.

diese letzteren einen höheren Siedepunkt haben; in den von Kekulé erhaltenen schwefelhaltigen Modificationen des Essigsäurehydrats und des Essigsäureäthers bewirkt dagegen das den Wasserstoff substituierende Aethyl eine Erniedrigung des Siedepunkts.

	Formel	Siedepunkt	Differenz
Thiacetsäure	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{S}_2$	93°	
Thiacetäther	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{matrix} \bigg\} \text{S}_2$	80°	— 13°
Methylmercaptan	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{S}_2$	21°	
Methylsulfür	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix} \bigg\} \text{S}_2$	41°	+ 20°
Aethylmercaptan	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{S}_2$	62°	
Aethylsulfür	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{matrix} \bigg\} \text{S}_2$	73°	+ 11°.

Wählt man den Methylalkohol (60°) oder den Aethylalkohol ($78^{\circ},5$) als Ausgangspunkt der Vergleichung, so hat das Amyl bei beiden Aethern dieselbe den Siedepunkt erhöhende Function (32°); die nämliche Zahl drückt auch die Siedepunktsdifferenz des Wassers und des Amylalkohols aus. Die Ermittlung der Siedepunkte solcher Aether, welche neben dem Radical Methyl oder Aethyl noch das Radical Butyl (C_4H_9) oder Caproyl (C_6H_{13}) enthalten, wird den Einfluß zweier Radicale auf den Siedepunkt der Verbindung deutlicher erkennen lassen, zweier Radicale, deren Function in dieser Hinsicht in der Art von einander abweicht, daß das eine (im Alkohol wie im Aether) den Siedepunkt des Wassers zu erniedrigen, das andere dagegen zu erhöhen strebt. Die vorstehend gegebenen Fälle genügen aber jetzt schon, um die regelmäßigen Beziehungen in dem Siedepunkt eines Alkohols und eines Aethers zu erkennen; sie zeigen uns, daß die nächste Ursache der scheinbar sich widersprechenden Siedepunktsdifferenzen der Alkohole und Aether, der Säurehydrate und ihrer Aether zu suchen ist in der Stellung und in dem Raum, welchen das substituierende Radical einnimmt; wir finden darin die Erklärung, warum metamere Verbindungen (zusammengesetzte Aether und Säurehydrate, Alkohole und Aether) einen so verschiedenen Siedepunkt haben.

Eine ähnliche Beziehung scheint statt zu finden in dem Einfluß, welchen die den Wasserstoff substituierenden Alkoholradicale je nach ihrer Stellung auf den Siedepunkt der flüchtigen organischen Basen ausüben. So läßt sich aus den Siedepunkten der nachstehenden beiden Reihen flüchtiger Basen, von welchen einige Glieder metamer sind, schließen, daß sie in dem durch die Formel ausgedrückten Sinn homolog sind :

	Siedep.	Differenz		Siedep.	Differenz
Pyridin $\text{C}_{10}\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array} \right.$	115°		Anilin $\text{C}_{12}\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array} \right.$	182°	
Picolin $\text{C}_{10}\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5) \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array} \right.$	134°	+ 19°	Toluidin $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5) \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array} \right.$	198°	+ 16°
Luvidin $\text{C}_{10}\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_5) \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array} \right.$	154°	+ 39°	Xylidin $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{C}_4\text{H}_5) \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array} \right.$	?	
			Cumidin $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_7) \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array} \right.$	225°	+ 43°.

Für die Reihe, deren Anfangsglied das Pyridin bildet, wäre noch experimentell darzuthun, ob die einzelnen Glieder noch zwei vertretbare Wasserstoffäquivalente enthalten; für das Toluidin ist neuerdings durch Morley und Abel *) nachgewiesen worden, dafs es, wie das Anilin, zu den Aminbasen gehört; für das Xylidin und Cumidin ist diefs, nach der Analogie ihrer Bildungsweise, mit Wahrscheinlichkeit vor auszusetzen **).

Bei den von Hofmann dargestellten substituirten Modificationen des Anilins, die theilweise mit den oben angeführten Basen metamer sind, ergeben sich, wie auch bei den von Cahours beschriebenen methyilirten und äthylirten Modificationen des Piperidins, wieder andere Regelmäßigkeiten in den Siedepunktsdifferenzen :

*) Chem. Soc. Quart. Journ. VII, 68.

**) Man kann auch hieraus schliessen, dafs in den dem Benzol C_{12}H_6 , H homologen Kohlenwasserstoffen nicht der ausserhalb dem Phenyl stehende Wasserstoff durch ein Radical vertreten ist, dafs also das Toluol = $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)$, H ist, u. s. f.

Anilin	Siedep.	Diff.	Piperidin	Siedep.	Diff.
$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	182°		$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_9 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	106°	
Methylanilin			Methylpiperidin		
$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	192° + 10°		$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_9 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	117° + 11°	
Aethylanilin			Aethylpiperidin		
$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	204° + 22°		$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	128° + 22°	

Ein Aeq. Methyl erhöht hiernach den Siedepunkt des Anfangsglieds um 10°, ein Aeq. Aethyl um 20°, wenn es den Wasserstoff primär im Anilin oder Piperidin vertritt; die den Siedepunkt erhöhende Function ist dagegen für das Methyl etwa 20°, für das Aethyl 40°, wenn der Wasserstoff secundär (innerhalb eines schon vorhandenen Radicals) vertreten wird. Der Siedepunkt des Aethyltoluidins entspricht ebenfalls dieser Annahme :

Toluidin	Siedepunkt	Aethyltoluidin	Siedepunkt	Differenz
$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	198°.	$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	217°	+ 19°

Der Siedepunkt des Methyltoluidins müßte hiernach bei 108° liegen.

Wird noch das dritte Wasserstoffäquivalent in dem Anilin oder Toluidin durch ein Alkoholradical ersetzt, so ist dessen Einfluß auf die Höhe des Siedepunkts wieder geringer, wie es scheint um eine bestimmte Gröfse :

Aethylanilin	Siedep.	Diff.	Aethyltoluidin	Siedep.	Diff.
$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	204°		$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	217°	
Diäthylanilin			Diäthyltoluidin		
$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	213°,5 + 9°,5		$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	229°	+ 11°.

Während das erste Aethyläquivalent den Siedepunkt um etwa 20° erhöhte, steigert das zweite denselben nur um etwa 10° . — Die Siedepunkte des Anilins (182°) und Amylanilins (258°), so wie die des Piperidins (106°) und des Amylpiperidins (186°), differiren nahezu um dieselbe Gröfse (76 bis 80°). Bei solchen flüchtigen Basen, welche lauter gleichwerthige Alkoholradicale von der Formel $C_{2n}H_{2n+1}$ an der Stelle des Wasserstoffs enthalten, scheint der Einfluss auf den Siedepunkt ebenfalls ein gleichwerthiger zu seyn, wie diefs die Siedepunkte des Aethylamins ($18^\circ, 7$) und Diäthylamins (57°) mit der Differenz $= 2 \times 19$ darthun.

Zur genaueren Ermittlung und Feststellung des Einflusses der Vertretung des Wasserstoffs durch Methyl auf den Siedepunkt der Glieder verschiedener Familien flüchtiger organischer Verbindungen reichen die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen nicht aus; es ergiebt sich aber mit Sicherheit aus den vorstehend erörterten Regelmäßigkeiten, dass die Ursache, warum das Methyl bei seinem Eintreten in eine Verbindung den Siedepunkt bald um eine bestimmte Gröfse erhöht, bald erniedrigt, in der *mit verschiedener Raumerfüllung verknüpften Stellung* gesucht werden muss, welchen der substituirte Wasserstoff einnahm; so wie die Verschiedenheit dieser Stellung (und Raumerfüllung) einen Wechsel der *chemischen* Function innerhalb gewisser Grenzen bedingt, so hat sie auch eine regelmässige Aenderung der *physikalischen* Function zur Folge, die sich uns — bei nicht geänderten Condensationsverhältnissen — im Siedepunkt zu erkennen giebt. Es ist ferner augenscheinlich, dass die Richtung und der Werth dieser Aenderung auch abhängig ist nicht blofs von der Stellung oder dem Atomgewicht, der Höhe eines eintretenden oder vorhandenen Radicals, sondern auch von seiner Zusammensetzung, z. B. von dem Verhältnisse seiner Kohlenstoff- und Wasserstoffatome.

Betrachten wir nun die Beziehungen der Siedepunkte der sog. Säurehydrate und der Gerhardt'schen Anhydride. Da das Ameisensäurehydrat denselben oder nahezu denselben Siedepunkt wie das Wasser hat, so kann man bei Vergleichung von H_2O_2 mit $\text{C}_2\text{HO}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{HO}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$ annehmen, daß das Eintreten des Radicals Formyl C_2HO_2 an die Stelle von Wasserstoff denselben Einfluß auf den Siedepunkt hat, wie der Wasserstoff selbst, und müßte auch das noch nicht dargestellte Anhydrid der Ameisensäure den gleichen Siedepunkt mit dem Wasser oder dem Ameisensäurehydrat theilen. Wir sehen, daß der Siedepunkt der Ameisensäure um 20° steigt, wenn in dem Formyl C_2HO_2 der Wasserstoff durch Methyl, unter Bildung von Acetyl $\text{C}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, ersetzt wird, wenn das Ameisensäurehydrat in Essigsäurehydrat übergeht. Ist die Ansicht von Gerhardt die richtige, daß die Anhydride dasselbe Condensationsverhältniß zeigen, wie die Hydrate, so muß auch die Erhöhung des Siedepunkts der Anhydride im Verhältniß stehen zu der Anzahl der den Wasserstoff im Formyl vertretenen Methyläquivalente. Diefß ist auch in der That für die Essigsäure genau, für die höheren Säuren annähernd der Fall, wie die nachstehende Zusammenstellung ergibt :

Ameisensäurehydrat	Siedep.	Diff.	Wasserfr. Ameisens.	Siedep.	Diff.
$\text{C}_2\text{HO}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{HO}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$	100°		$\text{C}_2\text{HO}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{HO}_2 \\ \text{C}_2\text{HO}_2 \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$	100°?	
Essigsäurehydrat			Wasserfr. Essigs.		
$\text{C}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$	120°	+ 20°	$\text{C}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$	137°	+ 37°
Buttersäurehydrat			Wasserfr. Butters.		
$\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$	156°	+ 56°	$\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2 \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$	190°	+ 90°
Valeriansäurehydrat			Wasserfr. Valerians.		
$\text{C}_2\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$	175°	+ 75°	$\text{C}_2\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2 \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$	215°	+ 115°

Wäre die wasserfreie Essigsäure wirklich $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$, so ließe sich — abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit der

unpaaren Sauerstoffatome und der Abweichung in dem Condensationsverhältniß, mit demselben Recht, wie bei Aether und Alkohol, die Ansicht geltend machen, daß das Essigsäurehydrat einen höheren Siedepunkt haben müsse, als das Anhydrid, während doch gerade das Entgegengesetzte der Fall ist. Die wasserfreie Buttersäure differirt nach der Formel $C_8H_7O_3$ von der wasserfreien Essigsäure $C_4H_3O_3$ um $2 C_2H_2$, ihr Siedepunkt müßte dann bei 177° ($137 + 2 \times 20$) und der der wasserfreien Valeriansäure bei 197° ($137 + 3 \times 20$) liegen. Wir sehen aber, daß der Einfluß eines höheren Radicals auf den Siedepunkt einer Verbindung niemals über die berechnete Grenze geht, sondern meist unterhalb derselben bleibt. So folgt die 12 At. Kohlenstoff enthaltende Capronsäure nicht mehr genau den Siedepunktsgesetzmäßigkeiten der niedrigeren Glieder derselben Säurereihe und es kann deshalb nicht auffallen, wenn die im gleichen Volum 16 At. Kohlenstoff enthaltende wasserfreie Buttersäure ebenfalls einen etwas niedrigeren Siedepunkt zeigt, als er es nach dem Siedepunkt des Anfangsgliedes seyn sollte.

Zieht man also, wie diess vorstehend geschehen ist, die Regelmäßigkeiten des Siedepunkts und Condensationsverhältnisses flüchtiger organischer Verbindungen und insbesondere derjenigen von streitigem Aequivalent bei Beurtheilung ihrer Constitution gebührend in Rechnung, so erleidet es kaum mehr einen Zweifel, daß wir in der That darauf hingewiesen sind, die von Gerhardt und Williamson für den Aether und die sog. wasserfreien Säuren vorgeschlagenen Formeln zu adoptiren. Es mag seyn, daß man gegenwärtig noch die Grenzen der Anwendbarkeit einer Ansicht, welche zwei sich früher so feindlich gegenüberstehende und jetzt beide von allen Chemikern für wahr erkannte Theorien, wie die der Substitution und der Radicale, so glücklich vereinigt, überschreitet; es ist aber unleugbar, unter ihrem befruchtenden

Einfluss bereitet sich eine Reform der organischen Chemie vor, welche sich auch auf das Gebiet der unorganischen Chemie erstrecken muß, denn die Gesetze der Verbindungsverhältnisse gelten gleichmäÙig für alle Elemente. Die Naturgesetze erhalten stets einen einfachen Ausdruck, so wie sie richtig erkannt sind, und gerade in der Einfachheit dieser Ansicht, welche in ihren Consequenzen eben so wenig mit den physikalischen als mit den chemischen Verhältnissen der organischen Verbindungen in Widerspruch steht, liegt, wenn auch nicht der Beweis ihrer Wahrheit, so doch eine kräftige Stütze ihrer Wahrscheinlichkeit.

Ueber die Constitution der von Wurtz und Hofmann entdeckten flüchtigen organischen Basen herrscht nur eine Ansicht; Niemand zweifelt, nach ihrer Bildungsweise, nach ihren allgemeinsten physikalischen wie chemischen Charakteren, daß diese Basen eine gemeinschaftliche Mutter haben, das Ammoniak, aus welchem sie einfach durch Platzwechsel des Wasserstoffs mit einem Alkoholradical entstehen, und zwar ohne Aenderung des Volums der ursprünglichen Verbindungen.

Man weiß, daß sich dieser Proceß in denselben Räumen wiederholt, bis aller Wasserstoff im Ammoniak durch ein Radical substituirt ist. Die Haloïdverbindungen der Säureradical ersetzen in derselben Weise den Wasserstoff des Ammoniaks durch ein Säureradical.

Die Bildung von einem *Alkohol* aus Wasser und der Haloïdverbindung eines Alkoholradicals, die Bildung von einem

Aether aus einem Alkohol und der Haloïdverbindung eines Alkoholradicals, oder die Bildung eines *zusammengesetzten Aethers* aus einem Alkohol und der Haloïdverbindung eines Säureradicals, sind in aller und jeder Hinsicht der Bildung der zusammengesetzten Ammoniake analog :

Für die Entstehung eines (einbasischen) *Säurehydrats* aus Wasser und der Haloïdverbindung eines Säureradicals, oder eines (einbasischen) *Säureanhydrids* aus dem Säurehydrat und der Haloïdverbindung eines Säureradicals, für die Rückbildung des Säurehydrats aus einem Anhydrid und Wasser, gelten die gleichen räumlichen Verhältnisse, man hat nur in den vorstehenden Formeln an die Stelle des Alkoholradicals ein Säureradical zu setzen.

Für die große Mehrzahl der flüchtigen organischen Verbindungen ist die einfache Beziehung ihres gewichtlichen Aequivalents zu ihrem räumlichen mit einer Sicherheit ermittelt, daß man an der ein Naturgesetz repräsentirenden Regelmäßigkeit derselben nicht mehr zweifeln darf. Wir sind bisher gewöhnt gewesen, die Ansichten über die Lagerungsweise der Atome in organischen Verbindungen durch Analogieen zu stützen, welche den Verbindungsverhältnissen der unorganischen Chemie entnommen sind. Es war kaum anders zu erwarten, so lange die Verbindungsverhältnisse der sog. organischen Elemente selbst keine sicher ermittelten Analogieen boten. Dieses Abhängigkeitsverhältniß hat sich gegenwärtig anders gestaltet und mußte sich anders gestalten. Statt einzelner chemischer Individuen haben wir gegenwärtig Reihen, Familien, deren einzelnen Gliedern wir gleiche Constitution zuschreiben, wenn ihre allgemeinen physikalischen und chemischen Verhältnisse in einer bestimmten Beziehung stehen zu den Eigenschaften des Anfangsgliedes oder eines anderen genauer gekannten. Von dem Propyl- oder Butyl-Alkohol sind bis jetzt nur wenige ihrer Verbindungsverhältnisse bekannt, und dennoch zweifelt niemand an der Analogie ihrer Constitution mit der aller flüchtigen Alkohole. Wenn es für die Fettsäure, Korksäure und Bernsteinsäure erwiesen ist, daß sie einer und derselben Familie zweibasischer Säuren von der Formel $C_{2n}H_{2n-2}O_8$ angehören, so zwingt uns die Analogie der chemischen wie der physikalischen Eigenschaften, mit der so lange als einbasisch betrachteten Oxalsäure keine Ausnahme zu machen; als Glied einer Familie reihen sich ihre individuellen Verhältnisse den wichtigeren der Familie an. Man betrachtet die Melissinsäure als derselben Reihe, derselben Familie angehörend, wie die Ameisensäure oder die Essigsäure, obwohl wir von ersterer kaum mehr als Bildungsweise, procentische Zusammensetzung und

Atomgewicht kennen. Nur nach Analogie übertragen wir das aus den Metamorphosen der Ameisensäure oder Essigsäure nach so mannigfaltigen Richtungen hervorgegangene Bild ihrer Constitution auf die höheren Glieder ihrer Familie; wir bestimmen voraus, nicht bloß welche Verbindungen irgend ein Glied einer Familie eingehen kann, wir sagen auch voraus, welche physikalischen oder chemischen Eigenschaften diese möglichen Verbindungen haben müssen. Zu dieser Prophetengabe befähigen uns, wie leicht begreiflich, nicht die Analogieen der unorganischen Verbindungen mit den organischen, sondern die der letzteren unter sich. Die wunderbare Mannigfaltigkeit und Zahl der organischen Verbindungen ist, wie wir jetzt wissen, abhängig von der Fähigkeit des Kohlenstoffs, mit Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff zusammenzutreten zu Reihen zusammengesetzter Elemente, welche im Wesentlichen die chemische Natur und wahrscheinlich auch die räumliche Function des den Metallen verwandten Wasserstoffs haben, ja diese zusammengesetzten Elemente vereinigen sich zu noch zusammengesetzteren von analogen Eigenschaften. Aus diesen Reihen analoger Elemente gehen Reihen analoger Verbindungen hervor, die unter sich weit bessere Anhaltspunkte zur Vergleichung bieten, als verwandte unorganische Verbindungen. Die Reihen bieten uns insbesondere bei flüchtigen Verbindungen den Stoff, Stufe für Stufe den Einfluß zu bemessen, der sich in dem Eigenschaftswechsel der Verbindung, als Resultat eines parallelen und uns ursächlich bekannten Eigenschaftswechsels des Radicals zu erkennen giebt.

Von diesem Standpunkt aus fällt, wie wir vorstehend gesehen haben, die Frage über die Constitution und das Aequivalent der Aether und wasserfreien Säuren entschieden zu Gunsten der Gerhardt-Williamson'schen Ansicht aus.

Man mag eine einbasische organische Säure als $C_{2n}H_{2n-1}O_3$, $+HO$ oder als $C_{2n}H_{2n+1}\cdot C_2O_3 + HO$, oder als $C_{2n}H_{2n+1}\cdot C_2O_2, O$, HO , oder als $C_2C_{2n}H_{2n+1}O_2 \left\{ O_2 \right.$ betrachten, es ist gewiß, daß der Raum, welchen ein Aequivalent der neuen Verbindung im Dampfzustand erfüllt, welche durch Ersatz des basischen Wasserstoffmoleküls durch ein Alkoholradical entsteht, derselbe bleibt; der zusammengesetzte Aether zeigt dieselbe Condensation wie das Säurehydrat, die Stellung der Moleküle mag nun durch die Formel $C_{2n}H_{2n-1}O_3 + C_{2n}H_{2n+1}O$, oder durch $C_{2n}H_{2n+1}\cdot C_2O_3 + C_{2n}H_{2n+1}O$, oder durch $C_{2n}H_{2n+1}\cdot C_2O_2, O + C_{2n}H_{2n+1}O$, oder durch $C_2C_{2n}H_{2n+1}O_2 \left\{ O_2 \right.$ ausgedrückt werden. Es ist eben so gewiß, daß die Siedepunktsdifferenzen der Säurehydrate und ihrer zusammengesetzten Aether mit niedrigem Radical dieselben sind, wie die der Alkohole und Aether mit niedrigem Radical. Wenn wir nun außerdem finden, daß alle übrigen Factoren, welchen wir bei Festsetzung der Constitution einer chemischen Verbindung Stimmrecht zukommen lassen, für eine Aenderung der Formel sprechen, wie bei den Aethern die Existenz analoger Verbindungen, über deren Aequivalent und Lagerungsweise der Atome kaum mehr ein Zweifel besteht, deren Bildungs- wie Zersetzungsverhältnisse die nämlichen sind, warum hält man für den gewöhnlichen Aether z. B. die Formel C_4H_5O fest, während doch die verdoppelte allen obigen Anforderungen entspricht? Man sieht wohl, die Formel C_4H_5O , C_2H_5O oder $C_{10}H_{11}O$, C_2H_5O u. s. w. für die von Williamson entdeckten Aether enthält, wenn man unorganische Verbindungen als Vergleichungspunkte wählt, keinen Widerspruch, wohl aber die Formel C_4H_5O , C_4H_5O , da sie die Möglichkeit der Verbindung zweier völlig gleichartiger Moleküle zu einem geschlossenen Ganzen in sich begreift. Die Formel C_4H_5O genügt nur theilweise der oben

berührten Regelmäßigkeit in den Gewichtsverhältnissen ihrer Elemente, die Formel $\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix} \{ O_2$ genügt sowohl der Regelmäßigkeit der Gewichts- wie der Volumverhältnisse flüchtiger organischer Verbindungen, sowie den Siedepunktsdifferenzen, denen wir bei unter sich vergleichbaren Körpern begegnen. Dasselbe gilt für die Gerhardt'schen wasserfreien Säuren.

Kolbe *) hat die electrolytische Zersetzungsweise der einbasischen organischen Säuren von der Formel $C_{2n}H_{2n}O_4$ als einen unumstößlichen Beweis gegen die Ansicht aufgestellt, daß diese Säuren als Wasser, H_2O_2 , zu betrachten seyen, worin ein Aequivalent des Wasserstoffs durch ein Säureradical ersetzt sey. Früher wurden dieselben von Kolbe als Hydrate eines höheren Oxyds des gepaarten Radicals $C_{2n}H_{2n+1}, ^\wedge C_2$ betrachtet, die Essigsäure z. B. als $C_2H_3, ^\wedge C_2, O_3 + HO$, gegenwärtig aber hält auch Kolbe die Existenz eines sauerstoffhaltigen Radicals $(C_{2n}H_{2n+1}, ^\wedge C_2O_2)$ in der erwähnten Säurefamilie für erwiesen. Die Frage dreht sich also jetzt nur noch um den Punkt, ob in den Säuren fertig gebildetes Wasser vorhanden ist, ob sie Hydrate, also Verbindungen zweier selbstständiger Atomgruppen sind, oder ob sie gleichsam ein geschlossenes Ganze bilden, wie sich dies in den nachstehenden Formeln ausdrückt :

oder

Nach Kolbe's schönen Untersuchungen zerfallen diese Säuren durch die Electrolyse in Wasserstoff, der am negativen Pol frei wird, in das Radical $C_{2n}H_{2n+1}$ und Kohlensäure, welche gemeinschaftlich am positiven Pol sich entbinden.

*) Diese Annalen XC, 46.

Man sieht leicht, daß nach der einen wie nach der anderen der obigen Formeln der Wasserstoff und das Radicalmolekül eine gleiche Stellung gegen den (nicht im Radical enthaltenen) Sauerstoff einnehmen; auf den Erfolg der electrolytischen Zersetzung kann weder das veränderte Atomgewicht des Sauerstoffs, noch die nur in dem Sinn verschiedene Stellung der Atome von Einfluß seyn, daß in der einen Formel beide Radicalmoleküle einem einzigen (untheilbaren) Sauerstoffmolekül gegenüberstehen, in der anderen Formel dagegen das Radical und der Wasserstoff für sich mit einem Sauerstoffmolekül näher verbunden gedacht werden. Ein Argument, das man aus der electrolytischen Zersetzung der fraglichen Säuren gegen die eine Vorstellungsweise von der Anordnung der Atome ableitet, muß nothwendig auch gegen die andere sprechen.

Gewiß ist die durch Electrolyse hervorgerufene Umlagerung der Moleküle einer organischen Verbindung vor Allem als maßgebend für die Beurtheilung der ursprünglichen Anordnung derselben zu betrachten, und mit Recht hat Kolbe dieß besonders hervorgehoben. So war es bisher auch nicht möglich, auf lediglich chemischem Wege einen so vollgültigen Beweis für die Constitution der Säuren überhaupt aufzufinden, als er uns in der electrolytischen Zersetzungsweise dieser Verbindungen oder ihrer Salze vorliegt.

Aus der Lösung eines Metallsalzes, welches ein das Wasser nicht zersetzendes Metall enthält, wird bekanntlich durch den electrischen Strom stets das Metall, nicht das Oxyd, am negativen Pol abgeschieden, gerade so wie aus der wasserfreien, geschmolzenen Verbindung. Bei Auflösungen von Salzen der Alkalimetalle entwickelt sich eine Menge Wasserstoff, welche dem durch denselben Strom (durch dieselbe Electricitätsmenge) aus einer Wasserstoffverbindung entbundenen Wasserstoff gleich, sowie auch dem aus einem

Metallsalz abgeschiedenen Metall äquivalent ist. Man schließt hieraus, daß der Wasserstoff, der sich bei der electrolytischen Zersetzung eines ein Alkalimetall enthaltenden Salzes entwickelt, von einer secundären Zersetzung des Wassers durch das primär abgeschiedene Alkalimetall abstamme und daß dieses Metall in dem Salz nicht als Oxyd, sondern als den basischen Wasserstoff der Säure vertretendes Metall vorhanden sey. Die Säuren sind dann Wasserstoffsäuren und enthalten kein Wasser als solches, *sie sind keine Hydrate*. Giebt man dieser Zersetzungsweise der Salze durch Electrolyse ein entscheidendes Stimmrecht bei der Frage der Anordnung der Atome in einer chemischen Verbindung, so ist es auch entschieden, daß in den einbasischen organischen Säuren die Moleküle nicht nach der Formel $C_nH_{2n+1} \cdot C_2O_2$, $O + HO$ gelagert sind, und hält man die Existenz eines Säureradicals von vorstehendem allgemeinem Ausdruck in diesen Säuren für erwiesen, so ergibt sich auch die Gerhardt-Williamson'sche Betrachtungsweise als Nothwendigkeit, da man alsdann keinen Grund mehr hat, die beiden, in obiger Formel einerseits mit dem Radical, anderseits mit dem Wasserstoff verbundenen Sauerstoffatome isolirt stehen zu lassen. Es ist alsdann in Betreff der electrolytischen, wie aller anderen Zersetzungsweisen dieser Säuren, gleichgültig, ob man das basische und für sich einen selbständigen Raum in der Verbindung einnehmende Wasserstoffäquivalent vor oder unter das Säureradical stellt, ob man z. B. der Essigsäureformel den Ausdruck $H, C_2C_2H_3O_2, O_2$, oder $C_2H_3, \underset{H}{C_2O_2} \{ O_2 \text{ u. s. w. giebt.}$

Durch Aenderung der Atomgewichte des Sauerstoffs und Kohlenstoffs in der von Gerhardt vorgeschlagenen Weise ändert sich nichts an den Thatsachen, wohl aber werden die Formeln einfacher und — wenn man die Untheilbarkeit des Sauerstoffmoleküls ($O = 16$) und des Kohlenstoffmoleküls

(C = 12) für eine Wahrheit hält, auch der Wahrheit entsprechender.

Die Einwürfe, welche man aus der Zusammensetzung solcher Salze ableiten könnte, welche ein Metalloxyd von der Formel M_2O_3 enthalten, beziehen sich nicht speciell auf die Theorie der Constitution organischer Säuren, sondern auf die der Säuren überhaupt. Ihre befriedigende Beantwortung ist an gleiche Schwierigkeiten geknüpft, man möge nun die Salze als *Oxyde* oder als *Metalle* enthaltend betrachten, und die Frage, ob die Säuren überhaupt Wasserstoffsäuren sind oder nicht, kann in der Entscheidung nicht abhängig seyn von der unsicheren atomistischen Constitution der Oxyde von der Formel M_2O_3 , wohl aber wird die endliche Lösung derselben uns zwingen können, der Zusammensetzung der Sesquioxyde einen anderen Ausdruck zu geben.

Es wird in der That der Theorie der Aequivalente, des Ersatzes im chemischen Wirkungswerth nach bestimmten unwandelbaren Gewichtsverhältnissen nicht minder Gewalt angethan, wenn wir sagen: ein Aequivalent Kali (enthaltend ein Aequivalent Metall) verdrängt aus einem Eisenoxydulsalz ein Aequivalent Oxydul (enthaltend ein Aequivalent Metall), aus einem Eisenoxydsalz dagegen verdrängen drei Aequivalente Kali (drei Aequivalente Metall) nur ein Aequivalent Oxyd (enthaltend zwei Aequivalente Metall), als wenn wir annehmen, ein Aequivalent Kalium = 39,2, oder ein Aequivalent Wasserstoff = 1 hätten in Bezug auf Eisenoxydulsalze gleichen chemischen Wirkungswerth, wie 28 Eisen, in Bezug auf Eisenoxydsalze dagegen seyen sie äquivalent mit 18,66 ($\frac{1}{3} \times 28$) Eisen. Die Thatsache der chemischen Aequivalenz einer und derselben Gewichtsmenge des einen Metalls, des Kaliums, oder des Wasserstoffs, mit verschiedenen Gewichtsmengen des anderen Metalls, des Eisens, ist zweifellos, aber nicht die Interpretation. So wie das Eisen je nach dem Zu-

stand, in welchem es in einer Verbindung enthalten ist, gegen eine und dieselbe Gewichtsmenge eines anderen Elements bald in dem Gewichtsverhältniß von 28 ($O = 8$), bald in dem von 18,66 den gleichen chemischen Wirkungswerth zeigt, so muß auch ein und derselbe electrische Strom (dieselbe Electricitätsmenge), die z. B. aus einer Kaliumverbindung 39,2 Gewichtstheile Kalium (oder ein Gewichtstheil Wasserstoff), aus einer Silberverbindung 108 Theile Silber in Freiheit setzt, aus einem Eisenoxydsalz 28 Gewichtstheile Eisen, aus einem Eisenoxydsalz dagegen nur 18,66 Gewichtstheile des nämlichen Metalls ausscheiden; es ist dieß nicht anders möglich, denn es ist in der That *ein Aequivalent* des Radicals (oder der Säure) in der Eisenoxydverbindung nicht mit 28 Theilen, sondern mit 18,66 Theilen Metall verbunden. Wir haben allen Grund, anzunehmen, daß uns das Aequivalent und die Lagerungsweise der Atome bei den einbasischen organischen Säuren genauer bekannt ist, als die nämlichen Verhältnisse bei den Sesquioxiden; denn während das Aequivalent dieser organischen Verbindungen mit gleicher Schärfe festgestellt werden kann, wie das jeder unorganischen Verbindung von entschiedenem chemischen Character, sind dieselben durch ihre Flüchtigkeit und die Mannigfaltigkeit der Richtungen, in welche ihre kleinsten Theilchen verschoben werden können, wie durchsichtig für uns; sie gestatten Blicke in die innere Construction und Anordnung der kleinsten Theilchen, die uns mehr und mehr Aufschlüsse geben, und die ihrerseits unverkennbar darauf hindeuten, daß die Zeit vorüber ist, wo die Verbindungsverhältnisse der unorganischen Chemie denen der organischen Chemie als Modell dienten. Die Reform der Chemie in dieser Richtung ist von Gerhardt angebahnt, und es unterliegt keinem Zweifel, sie wird sich Geltung verschaffen.