II.

Ueber die Constitution des Alkohols und der davon abgeleiteten Verbindungen.

Von

CHARLES GERHARDT

in Strassburg.

Erste Abtheilung.

1.

Bis jetzt hat man die gegenseitigen Vertretungen der Bestandtheile zusammengesetzter Körper zu wenig beachtet. In der Chemie der organischen Körper hat man zwar die Gesetze, nach welchen dieselben stattfinden, weiter zu entwickeln versucht, jedoch ohne sie mit den allgemeinen Gesetzen der Verbindungen und Zersetzungen der Körper in Einklang zu bringen, wodurch das Studium dieses an sich schon schwierigen Theils noch mehr erschwert worden ist.

In der Mineralchemie war dieses Phänomen schon lange bekannt, ehe H. Dumas mit seiner Substitutionstheorie auftrat. Man zog daraus blos Folgerungen auf die äussere Form der Körper, entdeckte den Isomorphismus und benutzte diesen wiederum zur Feststellung gewisser Atomenverhältnisse. Doch ist die innere Constitution dieser Körper mit vicarirenden Bestandtheilen weniger studirt worden, obgleich sie gewiss manchen Aufschluss über viele scheinbar verwickelte Verbindungen gegeben hätte. Zuerst bemerkte man die gegenseitige Substitution von zusammengesetzten Körpern, von Oxyden, wie z. B. in den natürlichen Silicaten, und endlich gewahrte man auch dieselbe Erscheinung für die einfachen Elemente, was eigentlich vorauszusehen war, da sie nur eine gezwungene Folge von der Lehre der Aequivalente ist.

Diese Substitution der Elemente zeigt sich nicht allein in den organischen Verbindungen, sondern sie findet auch auf gleiche Weise in den unorganischen Körpern statt. Jedermann kennt z. B. die flüchtigen Chlorverbindungen, welche lange Zeit als höhere Verbindungsstufen des Chlors mit Metallen angese-

18 Gerhard, üb. d. Constitution d. Alkohols etc.

hen wurden, und worin H. Rose endlich einen Sauerstoffgehalt nachwies und nach seinen Analysen folgende zusammengesetzte Formeln aufstellte:

Diesen Formeln zufolge wären es also binäre Verbindungen der 2ten Ordnung, oder sogenannte Salze, und zwar saure Salze, von einer Säure mit einem Chlorid, also Verbindungen von zwei negativen Körpern. Behandelt man diese Körper mit Wasser, so zerfallen sie in Chromsäure oder Molybdänsäure und in Chlorwasserstoff, nach folgendem Schema:

Hiernach würde also angenommen, das Wasser zerlege das Chromchlorid, dermaassen dass dessen Wasserstoff mit dem Chlor Salzsäure und dessen Sauerstoff mit dem Metalle Chromsäure bilde. Anders lässt sich diese Reaction nach den obigen Formeln nicht erklären, aber diese Erklärung widerspricht offenbar der Erfahrung, nach welcher wir wissen, dass Wasser Chromchlorid nicht zerlegt *).

Folgende Formeln entsprechen daher viel eher der obigen Reaction:

Nach dieser letzten Ansicht wären diese Körper demnach binäre Verbindungen der ersten Ordnung, d. h. Molybdänsäure, Chromsäure, Wolframsäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist, oder auch, Molybdänchlorid, Chromchlorid, Wolframchlorid, worin 2 Aeq. Chlor durch 2 Aeq. Sauerstoff ersetzt sind. Bei Behandlung mit Wasser erhält man folgende Reaction:

Wenden wir nun diese Auslegung auf die Essigsäure an, so hätten wir:

*) Berzel. Lehrbuch d. Chem. T. IV. p. 740.

Diese Säure wäre demnach = 2 Aeq. Kleesäure, in welcher die Hälfte des Sauerstoffs durch das Aequivalent Wasserstoff ersetzt ist.

Auf gleiche Weise wäre der Alkohol:

d. h. Kohlensäure, in welcher $\frac{3}{4}$ Sauerstoff durch H ersetzt sind, oder auch die der Kohlensäure entsprechende Kohlenwasserstoff-Verbindung = CH_2 , in welcher $\frac{1}{4}$ Wasserstoff durch O vertreten ist.

Eben so hätte man für den Aether:

d. h. Kleesäure, in welcher $\frac{5}{6}$ Sauerstoff durch H vertreten sind, oder ein Kohlenwasserstoff $C H_3$, in welchem $\frac{1}{6}$ H durch O ersetzt ist.

Die Aethyltheorie hat gewiss Vieles für sich; doch steht derselben der Uebelstand entgegen, dass, nach den angenommenen Formeln, sich die Zersetzungen und Verbindungen des Alkohols nicht immer consequent und wahrscheinlich zugleich, nach den allgemeinen Gesetzen, wie sie in der Mineralchemie stattfinden, und besonders nicht ohne Annahme von vielen unbekannten Verbindungen, erklären lassen. Eben in dieser Anomalie soll nun der Typus der sogenannten organischen Verbindungen liegen; wenn ich aber auch zugestehen muss, dass die Entstehung mancher durch besondere organische, uns noch unbekannte Kräfte bedingt wird, so glaube ich doch behaupten zu können, dass, wenn einmal der Körper sich ausser dem Wirkungskreise aller physiologischen Potenzen befindet und er in diesem leblosen Zustande, als todter Körper, dem Einflusse chemischer Agentien ausgesetzt wird, er hierin keinen speciellen, von den allgemein anerkannten verschiedenen, Gesetzen folgen wird. Der Chemiker kennt keinen organisirten Kohlenwasserstoff, er kennt blos den todten Körper Kohlenwasserstoff.

Die Annahme eines hypothetischen Radicals $C_4 H_{10}$, welches, je nach der Zersetzung, in ein anderes unbekanntes Radical zerfällt und dabei den Sauerstoff des zersetzten Radicals beibehält, wie es die Aethyltheorie annimmt, ist schon ein Punct, welcher nicht Jedermann einleuchtet und keinen festen Glauben

20 Gerhardt, üb. d. Constitution d. Alkohols etc.

findet. Jedoch ist diese Theorie viel consequenter und wahrscheinlicher als die Aetherintheorie, welche sich auf ein bekanntes Radical stützt, das bis jetzt weder direct noch indirect in die eine oder die andere Verbindung übergeführt worden ist, und bei dessen Annahme die Reactionen, fast jede für sich, eine neue unwahrscheinliche Hypothese erfordern. Nach beiden Ansichten wäre der Alkohol ein Hydrat; doch die Präexistenz des Wassers in demselben ist keineswegs erwiesen, denn *stark wasseranziehende Körper entziehen dem Alkohol kein Wasser*, man müsste denn darin ein besonderes Wasser, ein isomeres Wasser annehmen, das den gewöhnlichen Reactionen widerstände.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass in den meisten Zersetzungen des Alkohols auf nassem Wege der Carbonegehalt in demselben unveränderlich bleibt. So enthalten z. B. Aether, Aldehyd, Essigsäure, Chloral alle 4 Aeq. Kohlenstoff. Bei der Bildung dieser Substanzen beschränken sich die Umwandlungen bloß auf den Wasserstoff und den Sauerstoff, wie sich aus folgenden Formeln ergibt:

Bei Anwendung einer höhern Temperatur, durch trockne Destillation, oder durch manche energische Reactionen, verändert sich zwar der Kohlenstoffgehalt des Alkohols, aber so dass derselbe im neuen Producte in einem gewissen Verhältnisse zu dem Kohlenstoffe des Alkohols steht. Gewöhnlich ist er ein Multiplum oder ein Submultiplum desselben. In den aus Alkohol entstandenen oder in den mit ihm verwandten Körpern ist das Verhältniss des Kohlenstoffs zur Summe der übrigen Bestandtheile, wie man aus Folgendem ersieht:

*) Da das Aequivalent des Wasserstoffs gleich 2 Atomen ist, bediene ich mich in diesen Formeln stets des durchstrichenen H, eben so für Chlor, Stickstoff etc. Der Exponent nach der Klammer bedeutet die Summe der Aequivalente der mit dem Kohlenstoff verbundenen Bestandtheile.

Methylenäther	$C_2 (H_3 O_3)_4 = 1 : 2$
Ameisensäure	$C_2 (H O_3)_4 = 1 : 2$
Chloroform	$C_2 (H Cl_3)_4 = 1 : 2$
Aceton	$C_6 (H_6 O_2)_8 = 3 : 4$
Acetal	$C_8 (H_9 O_3)_{12} = 3 : 4$
Gregory's Alkohol*)	$C_4 (H_5 O_3)_8 = 1 : 2.$

Aus diesen einfachen Verhältnissen geht deutlich hervor, dass in der organischen Chemie die Verbindungen eben so einfach sind wie bei den Mineralkörpern. Ja, in scheinbar noch viel verwickeltern Körpern als der Alkohol zeigt sich dieses Verhalten noch viel auffallender. Die empirische Formel des Amygdalins ist:

diejenige der Amygdalinsäure:

Diese beiden Ausdrücke entsprechen folgenden:

H. Laurent hat schon in einer Reihe von sehr interessanten Abhandlungen die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen wichtigen Punkt geleitet, und ich glaube, es hätten seine Ansichten mehr Eingang gefunden, wenn er nicht darin der Aetherintheorie des Herrn Dumas gehuldigt hätte.

Was die einfachen Verhältnisse der organischen Verbindungen betrifft, so glaube ich eben so fest daran wie H. Laurent, so fest als Jeder, der die einfachen Mischungsverhältnisse in der Mineralchemie für keine leere Hypothese ansieht. Doch zwei besonders wichtige Punkte machen die Theorie des H. Laurent sehr schwankend, nämlich dessen Zugrundlegung des ölbildenden Gases in der Aetherreihe und endlich die Annahme von *Sauerstoff im Ueberschuss (en excès)* für die Kohlenwasserstoffverbindungen, welche sich als Säuren verhalten. Er behauptet, in den organischen Säuren erfülle der Sauerstoff zweierlei Functionen, und zwar so, dass ein Theil desselben durch Substitution in das Radical eintrete, während ein andrer dieses sauerstoffhaltige Radical zu Säure oxydire und ausser dem Radicale bleibe. Wie willkürlich diese Annahme in ihrer Anwendung sei, geht von selbst hervor, um so mehr, da H. Laurent sehr oft genöthigt ist, zu halben Atomen seine

*) Durch Destillation von Holzgeist mit SO_3 und $Mn O_2$ erhalten.

22 Gerhardt, üb. d. Constitution d. Alkohols etc.

Zuflucht zu nehmen; man sehe hierüber blos seine Tafel von den Fettsäuren *). Ich will nur ein Beispiel herausheben; er theilt dort der Margarinsäure die Formel:

und der Talgsäure

Freilich wenn man die einfachen Verbindungsverhältnisse durch solche Formeln unterstützt, so ist es nicht zu verwundern, dass eine darauf gebaute Theorie wenig Anhänger findet, um so mehr, da überdiess diese Formeln von den durch H. Chevreul mit der grössten Sorgfalt angestellten und gewiss alles Zutrauen einflössenden Analysen gänzlich abweichen; ich sage gänzlich abweichen, denn sie enthalten alle mehr Wasserstoff als durch den Versuch gefunden wurde, und es ist ein unumstössliches Factum, dass bei allen, mit der grössten Genauigkeit angestellten organischen Verbrennungen stets ein Ueberschuss von Wasserstoff erhalten wird. Die Ursachen davon sind bekannt. Nach den Analysen von H. Chevreul ergeben sich dagegen genau die Formeln:

Margarinsäure $C_{35} (H_{32} O_3)_{35}$

Verhältniss 1 : 1, gefundener Wasserstoff 12,0

berechneter 11,7, berechn. nach H. Laurent (12,6 ***).

Talgsäure $C_{70} (H_{63} O_5)_{70}$

Verhältniss 1 : 1, gefundener Wasserstoff 12,4

berechneter 12,2, berechn. nach H. Laurent 12,5.

Dieses genüge einstweilen zur Beleuchtung dieses Punctes. Ich habe mir vorgenommen, über jede Reihe von Körpern einige Prüfungen anzustellen, und so werde ich wieder darauf zurückkommen. Der Gegenstand gegenwärtiger Abhandlung soll die Auseinandersetzung meiner Ansichten über die Constitution des Alkohols und der davon abgeleiteten Verbindungen sein, und ich darf mich daher nicht länger dabei aufhalten.

Ich glaube nun, dass weder das hypothetische Aethyl, noch das unbekannte Aldehyden, noch die übrigen hypothetischen Radicale existiren, sondern dass der Alkohol, der Aether etc.

*) *Annales de Chimie* T. 66. p. 177.

**) Den Kohlenstoff nach H. Dumas = 38,2 angenommen.

***) H. Berzelius führt dieselbe Formel an, siehe Lehrbuch VI. p. 544.

weiter nichts sind als Kohlenwasserstoffe, in welchen ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Sauerstoff, Chlor etc. ersetzt sind. Dieser Annahme zufolge erfüllte der Kohlenstoff die Functionen eines Metalls und bildete verschiedene Verbindungsstufen, in welchen das Metall zum negativen Theile (H, O, Cl) in einem sehr einfachen Verhältnisse steht. Alkohol und Aether gehörten also zur Kategorie der binären Verbindungen erster Ordnung und ihre Reactionen würden blos durch die in ihrem negativen Bestandtheile stattgehabten Substitutionen modificirt. Das Radical des Alkohols, der Essigsäure, des Holzgeistes, des Chlorals u. s. w. ist bei allen dasselbe, d. h. Kohlenstoff, gerade wie das Radical des Manganoxyduls, der Mangansäure Mangan ist. Diese Körper bilden dieselbe Classe von Verbindungen wie die Oxyde, nämlich basische, saure und intermediäre, d. h. Suboxyde (Superoxyde), welche sich mit Säuren nicht verbinden können, ohne eine Stufe niedriger zu kommen.

Im Geiste dieser Theorie nenne ich nun, nach H. Berzelius, die basischen Kohlenwasserstoffe, wie z. B. den Aether, *Hydrüre* (Hydurete), die deutlich sauren, wie die Essigsäure, *Hydride* und die intermediären, analog dem Manganhyperoxyd, *Subhydride*; von der letztern Art wäre der Alkohol.

Die sauren oder basischen Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffs hängen von der Menge Sauerstoff ab, welche den Wasserstoff vertreten hat. Man kann fast als Regel annehmen, dass alle Verbindungen, welche mindestens 3 Aequivalente Sauerstoff enthalten, saurer Natur sind, und es ist auch erwiesen, dass alle bis jetzt bekannten und genau charakterisirten organischen Säuren nie weniger als 3 Aeq. Sauerstoff besitzen. Die substituirt Kohlenwasserstoffe mit geringerem Sauerstoffgehalt, und zwar mit zwei Aequivalenten, sind meistens Subhydride, endlich die Verbindungsstufe mit 1 Aequivalent Sauerstoff ist gewöhnlich basisch (Aether, Holzäther).

Gerade wie die Oxyde von einer Stufe auf die andere gebracht werden können, entweder durch Verlust oder Vermehrung des positiven oder des negativen Bestandtheils, auf dieselbe Weise ist diess der Fall mit den Kohlenwasserstoffen, und so glaube ich keine Absurdität zu behaupten, wenn ich die Möglichkeit annehme, ölbildendes Gas in Alkohol (oder in einen

24 Gerhardt, üb. d. Constitution d. Alkohols etc.

beliebigen organischen Körper) zu verwandeln, wenn wir einmal die Bedingungen kennen, unter welchen wir einem Kohlenwasserstoff zu gleicher Zeit noch mehr Wasserstoff und Sauerstoff zuführen können; wie aber diess zu bewerkstelligen, ohne die Bildung von Wasser zu veranlassen, darüber schweigt unser Wissen gänzlich.

Wenn der Alkohol in Aether übergeht, d. h. von der Verbindung $C_4 H_8$ in den Körper $C_4 H_6$ *)), so sehe ich hierin keinen andern Vorgang als wenn z. B. Manganhyperoxyd $Mn O_2$ in $Mn O$ übergeht. Ueberhaupt wenn er zersetzt wird, so hydrogenirt er sich entweder höher, oder er wird auf eine niedrigere Hydrogenationsstufe zurückgeführt. Ich nenne hier nämlich Hydrogenationsstufe den Körper, welcher aus der Verbindung des Hydrogens, oder des ihn vertretenden Sauerstoffs, Chlors, mit dem Kohlenstoffe entsteht. Aus dieser Annahme ergibt sich nun die grosse Mannigfaltigkeit der organischen Verbindungen, und die ganze organische Chemie zerfiel in einige einfache Kohlenwasserstoffverbindungen, welche successive durch Substitution in entsprechende Sauerstoff- oder Chlorverbindungen übergehen können.

In Folgendem habe ich nun versucht, meine Theorie mit den Zersetzungen des Alkohols zu vereinen, in der Absicht, dieselbe auf die ganze organische Chemie auszudehnen. Ich überliefere daher meine Ansichten schon jetzt dem wissenschaftlichen Publicum, in der Hoffnung, dass sie Jemand einer nähern Prüfung und Kritik würdig erachten möchte.

2.

Bevor wir die Zersetzungen des Alkohols durch Elemente näher betrachten, will ich an einige allgemeine Zersetzungsgesetze erinnern, welche bei der Reaction eines Elements auf eine binäre Verbindung in Wirkung treten. Ich werde mich im Verlaufe meiner Betrachtungen stets darauf beziehen, damit man nicht sagen könne, ich hätte besondere Gesetze zur Stütze meiner Theorie erfunden.

Wenn ein Körper O auf $(A + B)$ wirkt, so können folgende Zersetzungen geschehen:

*) Zur Deutlichkeit der Formeln lasse ich hier die Substitutionen weg.

I. Der Körper O entreisst dem zusammengesetzten Körper einen Bestandtheil und der andere wird frei: es entsteht also

Natürlicher Weise wird sich O vorzugsweise desjenigen Körpers bemächtigen, zu welchem er die grösste Verwandtschaft besitzt.

II. Der Körper O verbindet sich zu gleicher Zeit mit beiden Bestandtheilen des zusammengesetzten Körpers, und man erhält:

Diese beiden Producte bleiben entweder getrennt, oder bei entgegengesetzter elektrischer Tendenz verbinden sie sich miteinander.

Bildet der Körper $(A + B)$ mehrere Verbindungsstufen, so kann sich Folgendes ereignen:

III. Der Körper O entreisst der Verbindung $(A + B)$ nur einen Theil von einem Bestandtheile A, und man erhält:

oder auch nur eine Portion von B:

Die Producte können ebenfalls getrennt oder verbunden bleiben.

IV. Es entreisst der Körper O dem zusammengesetzten Stoffe $(A + B)$ zugleich eine gewisse Portion von beiden Bestandtheilen, nach folgender Formel:

Daraus können wieder folgende binäre Verbindungen der zweiten Ordnung entstehen:

V. *Substitutionsgesetz.* Der einwirkende Körper O ersetzt durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten die entrisenen Mengen A oder B, nach folgender Formel:

oder

Ist in dem binären Körper, welcher der Einwirkung des

26 Gerhardt, üb. d. Constitution d. Alkohols etc.

Elements ausgesetzt wird, nB durch nB' vertreten, so erleiden die obigen Gesetze in der Art eine Modification, dass die Zersetzungen für B sich gleichfalls für B' wiederholen können.

Es sei nun dass O auf $(A + ((x - nB) + nB'))$ wirke, so entsteht Folgendes:

VI. Es bildet sich nach I.:

$(A + O)$ und $(x - n) B + nB'$ wird frei
oder auch

$((x - n) B + nB') + O$ und A wird frei.

VII. Es entsteht nach II.:

$(A + O)$, $((x - n) B + nB') + O$.

Diese Producte können verbunden oder getrennt bleiben.

VIII. Es kann aber auch vorkommen, dass das einwirkende Element *blos* zum vertretenden Bestandtheil Verwandtschaft hat, und so könnte folgende Zersetzung stattfinden:

$(A + (x - n) B)$ und $(nB' + O)$ würde frei.

IX. Nach III. und IV. können auch ferner entstehen:

$((z - y) A + ((x - n) B + nB'))$, $(yA + O)$
oder

$(A + ((x - n - y) B + nB'))$, $(yB + O)$.

X. Endlich, wenn im Körper eine gewisse Portion nB durch nB' schon vertreten ist, und O *blos* auf B wirkt, so können nach V. die entrissenen Aequivalente B durch eine gleiche Anzahl Aequivalente des einwirkenden Körpers O ersetzt werden, ohne dass nB' gestört wird, auf folgende Weise:

$(A + ((x - n - y) B + nB' + yO))$, $(yB + O)$.

Ein solcher Fall ist die Umwandlung des Aldehyds in Chloral durch Chlor.

3.

Einwirkung des Chlors auf Alkohol. Wenn Chlorgas auf einen Kohlenwasserstoff wirkt, so verbindet es sich vorzugsweise mit dem Wasserstoff, denn unter denselben Umständen findet nie eine Verbindung mit Kohlenstoff statt, da die gegenseitige Affinität der beiden letztern zu gering ist.

Sind nun in dem Kohlenwasserstoffe eine gewisse Anzahl Aequivalente Wasserstoff durch einen andern Körper ersetzt (V.), so kommt dann wieder die Möglichkeit einer Verbindung dieses vicarirenden Bestandtheils mit dem einwirkenden Kör-

per in Betracht. Ist der substituierende Körper Sauerstoff, so verbindet sich dieser gleichfalls nicht direct mit Chlor, und es kann sich wiederum nichts anders als Chlorwasserstoffsäure bilden.

Die wasserstoffentziehende Wirkung des Chlors kann jedoch zweierlei Art sein:

1) ohne Substitution (III. IX).

2) mit Substitution (III. X).

Findet keine Substitution statt, so ist klar, dass ein Kohlenwasserstoff von dem Verhältniss 1 : 2 auf eine niedrige Stufe z. B. 2 : 3 zurückgeführt werden muss. Werden die entrissenen Aequivalente Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl Aequivalente Chlor ersetzt (V.), so bleibt das Verbindungsverhältniss ungestört und ein Kohlenwasserstoff 2 : 3 ist nach der Einwirkung des Chlors ebenfalls 2 : 3.

a) Deshydrogenation ohne Ersetzung. Der Alkohol $C_4(H_6 O_2)_8$ muss auf eine niedrigere Stufe zurück, und zwar hat die Erfahrung gezeigt, dass sich Aldehyd $C_4(H_4 O_2)_6$ bildet. Dabei erzeugen also die 2 Aequivalente Wasserstoff, die ihm das Chlor entzog, 2 HCl, welche sich entwickeln; C_4 und O_2 mussten, wie die Theorie angiebt, unangetastet bleiben. Hätten die beiden Producte, Chlorwasserstoff und Aldehyd, entgegengesetzte elektrische Tendenzen, so würden sie sich mit einander verbinden können.

Wenn nun der Alkohol $= C_4(H_6 O_2)_8$ und der Aldehyd $= C_4(H_4 O_2)_6$ ist, so folgt daraus, dass durch Einwirkung des Chlors auf Aether kein Aldehyd entstehen kann, da nach derselben Betrachtungsweise der Aether $= C_4(H_5 O)_6$, mithin 1 Aequivalent Sauerstoff weniger enthält, das durch einen einfachen Deshydrogenationsprocess mittelst Chlor nicht aufgenommen werden kann. Der Aether kann mithin blos durch Einwirkung des Sauerstoffs Aldehyd erzeugen, dagegen der Alkohol diesen Körper durch Einwirkung des Sauerstoffs und auch des Chlors, Broms, Jods, überhaupt jedes deshydrogenirenden Körpers hervorbringen kann.

Die Entstehung des Aldehyds aus dem Alkohol erklärt sich bei weitem nicht auf eine so einfache und den Grundgesetzen angemessene Weise, wenn man die Formeln der beiden

Aethertheorien zu Grunde legt. Nach der Aethyltheorie besteht der Alkohol aus:

Um nun Aldehyd zu bilden, findet eine Wasserzerlegung statt durch Cl_2 , während dann noch H_2 dem Aethyloxyd durch ein andres Aequivalent Cl_2 entzogen werden; der frei gewordene Sauerstoff verbindet sich im Entstehungsmomente mit den übrigbleibenden $C_4 H_8 O$ zu $C_4 H_8 O_2$. Nun frage ich, ist es wahrscheinlich, dass bei Gegenwart eines so wasserstoffreichen Körpers, wie das Aethyloxyd, das Chlor zu gleicher Zeit Wasser zerlege, um sich dessen Wasserstoff anzueignen, da es doch erwiesen ist, dass bei gewöhnlicher Temperatur und bei 120° Chlor kein Wasser zerlegt? Nimmt man freilich nach H. Liebig das Aldehyd =

d. h. als Aldehyden-Oxydhydrat an, so fällt diese Wasserzerlegung weg und das Chlor entzöge dem Radical Aethyl 2 Aequivalente = H_4 Wasserstoff, um es in ein anderes unbekanntes Radical, Aldehyden, zu verwandeln, und bei dieser Umwandlung eines Radicals in das andere entwiche der Sauerstoff des Oxydes nicht, sondern bliebe in Verbindung. Wenn ich dieses nun auch zugeben möchte, so steht dieser unwahrscheinlichen Annahme wieder ein anderer factischer Umstand entgegen, nämlich die Bildung des Chlorals durch die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd (X). Die empirische Formel des Chlorals ist nämlich folgende:

Consequenterweise müsste man dann diesen Körper ebenfalls als ein Hydrat ansehen, nämlich:

Dieser Ausdruck wäre dann der des Hydrats eines unbekannten Oxyds $C_4 Cl_6 O$, von gleichfalls unbekanntem Radical $C_4 Cl_6$. Letzteres wäre ein neuer Chlorkohlenstoff, denn wir kennen bloß folgende Verbindungen dieser beiden Körper: $C Cl_3$, $C Cl_2$, $C Cl$ *). Um also nach der Aethyltheorie die Aldehydbildung consequent zu erklären, bedarf es nicht weniger denn fünf unbekannter Körper, wovon 3 hypothetische

*) Berzelius, Lehrb. d. Chem. I. 312.

Radicale, Aethyl, Aldehyden, neuer Chlorkohlenstoff und zwei nicht isolirte, nur im hydratischen Zustande bekannte Oxyde.

Wenden wir uns nun zur Theorie des H. Dumas, welcher den Alkohol als ein Bihydrat von Aetherin betrachtet:

Hiernach geschähe eine Wasserzersetzung durch Chlor (vgl. S. 25); die freigewordnen 2 Aequivalente Sauerstoff verbänden sich alsdann mit dem übrig bleibenden Kohlenwasserstoffe. Dieses entspricht dem 3. Gesetze der Substitutionen des H. Dumas, welches folgendermaassen heisst *): „Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper der wasserstoffentziehenden Einwirkung des Chlors, Broms, Jods, Sauerstoffs ausgesetzt wird und dieser wasserstoffhaltige Körper zugleich auch Wasser enthält, so verliert letzteres seinen Wasserstoff, ohne dass er ersetzt werde, und wenn, von diesem Punkte an, man dem Körper eine neue Quantität Wasserstoff entzieht, so wird dieser wieder ersetzt.“ Warum giebt aber Aether, welcher nach H. Dumas nur 1 Atom Wasser enthält, durch Wasserstoffentziehung mittelst Sauerstoff ebenfalls Aldehyd? Der Sauerstoff ersetzt also in diesem Falle den entzogenen Wasserstoff. Wie kann aber überhaupt Sauerstoff Wasser zerlegen, um mit dessen Wasserstoff neues Wasser zu bilden?

b) Deshydrogenation mit Ersetzung (III. V. X.). Das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Alkohol ist Chloral. Nach meiner Ansicht ist dessen Formel:

Wäre die Substitution vollständig gewesen, so wäre das Product:

Man ist vielleicht geneigt, diesen Umstand als einen Beweis gegen meine Theorie anzusehen, da, bei einer Substitution, die entzogenen Aequivalente genau durch eine gleiche Anzahl Aequivalente des einwirkenden Körpers vertreten werden sollen. Diese Anomalie ist aber nur scheinbar, und sie verschwindet augenblicklich, wenn man die vorbergegangne Aldehydbildung berücksichtigt; denn bei der ersten Einwirkung des Chlors auf Alkohol entsteht Aldehyd, ohne Substitution, und bei fortge-

*) *Traité de Chimie appl. aux Arts. T. V. p. 99.*

30 Gerhard, üb. d. Constitution d. Alkohols etc.

setzter Reaction des Chlors auf das gebildete Aldehyd bildet sich Chloral, mit vollkommener Vertretung der diesem Körper entzogenen Wasserstoffäquivalente. Folgende Zusammenstellung macht diess ganz deutlich:

1stes Moment, ohne Substitution:

2tes Moment, mit Substitution:

Dieser Ansicht zufolge kann nun auch der Aether durch *Einwirkung des Chlors kein Chloral bilden*, was die Erfahrung bestätigt. Er liefert eine chlorhaltige Substanz *), welche bei 139° siedet, deren Zusammensetzung aber noch nicht ermittelt ist. Bekanntlich siedet das Chloral bei 95°. Ist die Reaction derjenigen auf Alkohol analog, so ist die Zusammensetzung dieses Productes $\text{C}_4 (\text{H} \text{ O} \text{ Cl}_2) \text{ 4}$; jedenfalls kann es bloß ein Aequivalent Sauerstoff enthalten.

Wie schon oben bemerkt worden, erklärt zwar die Aethyltheorie die Bildung des Chlorals auf eine consequente Weise, bei Annahme, dass das Chloral ein Hydrat sei, aber es sind dabei nicht weniger als fünf unbekannte Körper im Spiel.

Um die Chloralbildung nach der Aetherintheorie zu erklären, erdachte H. Dumas das oben angeführte 3te Substitutionsgesetz, dessen Unhaltbarkeit, wie schon oben dargethan, in die Augen springt, aber dessenungeachtet Anhänger gefunden hat**).

4.

Wir wollen in dieser Paragraphe bloß die Producte der directen *Einwirkung des Sauerstoffs* (der Luft) auf Alkohol betrachten; von den andern Oxydationsproducten soll bei der *Einwirkung der zusammengesetzten Körper* auf Alkohol die Rede sein.

Bei einer Temperatur, wo Kohle nicht verbrennt, wird demnach der Sauerstoff auf diesen Körper nicht wirken, und ähnlich dem Chlor bloß eine wasserstoffentziehende Action aus-

*) Lieb. u. Pogg. Handw. d. Ch. I. 107.

**) Man vergl. hierüber Laurent, in den Annalen der Pharm. T. 22. p. 303.

sern. Diese kann gleichfalls zweierlei Art sein, nämlich ohne Substitution und mit Substitution.

a) Deshydrogenation ohne Ersetzung (III.). Wenn Sauerstoff dem Alkohol x Aequivalente Wasserstoff entreisst, ohne sie zu vertreten, so wird das Verhältniss 1 : 2 vermindert werden; es bildet sich Wasser und Aldehyd nach folgender Formel:

zerfällt in

b) Deshydrogenation mit Ersetzung (III. V.). Dieser zweite Fall ist also eine wahre Oxydation, da hingegen die Bildung des Aldehyds nicht darunter zu rechnen ist. Gerade wie die Bildung des Chlorals zerfällt also die Bildung von Essigsäure durch Oxydation des Alkohols in zwei Momente:

1stes Moment, ohne Substitution, das Verhältniss 1 : 2 wird 2 : 3.

2tes Moment, mit Substitution, 2 : 3 bleibt.

Durch Aufnahme von 1 Aeq. Sauerstoff hat sich das Subhydrid in Hydrid (Säure) verwandelt, welches sich mit dem zweiten Producte, Wasser, zu wasserhaltiger Essigsäure, d. h. zu einem binären Producte der zweiten Ordnung verbunden hat (III.).

Nach der Aethyltheorie ist die Erklärung ebenfalls einfach: das erste Oxydhydrat des unbekannten Radicals, Aldehyden, oxydirt sich höher, um Essigsäurehydrat zu bilden, oder auch der Alkohol verliert 2 Aeq. H, welche durch 2 Aeq. O ersetzt werden. Warum aber lässt sich das im Aldehyd hypothetisch angenommene Wasser durch keinen andern oxydirten Körper ersetzen, da es doch beim folgenden Oxyde, wo diess Wasser unverändert mit übergegangen sein soll, der Fall ist?

Legt man die Aetherintheorie zu Grunde, so ist der Vorgang bei weitem nicht so einfach. Zum ersten steht sie mit dem dritten Substitutionsgesetze desselben Autors im offenbarem Widerspruche, wenn man nicht die Absurdität behaupten will, dass Sauerstoff Wasser zerlege, um Wasser zu bilden. Diess

32 Gerhard t, üb. d. Constitution d. Alkohols etc.

hat jedoch H. Dumas wohl vorausgesehen, und er erklärt die Essigbildung auf folgende Weise *).

Der Sauerstoff soll in diesem Falle vorzugsweise auf den Kohlenwasserstoff wirken; er entreisst ihm H_4 , die durch O_2 ersetzt werden. Es bleibt also:

Nun aber ist $C_4 H_4 O_2$ die Formel für wasserfreie Essigsäure nicht; die 2 Aequivalente Wasser müssen sich also theilen, und eines davon verbindet sich mit dem unbekannten Körper $C_4 H_4 O_2$ zu wasserfreier Essigsäure $C_4 H_6 O_3$ und bildet mit dem übrigbleibenden, unangegriffenen Wasser Essigsäurehydrat. Dieser Vorgang ist ganz unwahrscheinlich und die Erklärung gezwungen!

Nach der Aethyltheorie ist das Wasser des Essigsäurehydrats (das durch andere Oxyde vertreten werden kann) dasselbe, welches der Alkohol und der Aldehyd enthielten; nach der Ansicht der substituirtten Kohlenwasserstoffe dagegen ist dasselbe das zweite Product der Zersetzung, welches sich mit dem ersten zu einem binären Körper der zweiten Ordnung verbunden hat.

5.

Unsere Kenntnisse über den Einfluss anderer Körper als solche, welche dem Alkohol Wasserstoff entziehen, sind sehr beschränkt. Das Verhalten des Alkohols gegen desoxydirende Stoffe ist gewiss von hoher Wichtigkeit, und doch weiss man hierüber so viel wie gar nichts. So wäre es z. B. interessant, zu erfahren, wie sich wasserfreier Alkohol gegen Wasserstoffgas unter Mitwirkung der Elektrizität verhält (im Eudiometer); nach der Theorie sollte sich Wasser und ein Kohlenwasserstoff $C_4 H_6$ oder $C_4 H_8$ (bei stattfindender Substitution) erzeugen.

Die Entwicklung von reinem Wasserstoffgas bei Zusammenbringen von Kalium oder Natrium mit Alkohol und die Entstehung einer Verbindung von Aether mit Kali oder Natron

*) *Traité de Chim. appl. aux Arts. T. V. p. 100.*

wäre eine der wichtigsten Stützen für die Aethyltheorie *). Aber die Zusammensetzung eines solchen Aethyloxyd-Kali's ist noch keineswegs analytisch dargethan worden, dessen Dasein ist bloß eine Vermuthung und kann somit nicht als Beweis aufgeführt werden.

H. Guérin-Varry beobachtete dabei die Bildung zweier Liquida **), wovon das eine nach drei übereinstimmenden Analysen die Formel

haben soll. Dessen Eigenschaften stimmen aber so genau mit denen des Alkohols überein, dass es weiter nichts als Alkohol zu sein scheint. In der That entspricht obige Formel fast ganz der des Alkohols = $\text{C}_4 \text{H}_{12} \text{O}_2$.

Gefundener Siedepunct:	Siedepunct des wasserfreien Alk.
= 79° bei 0,758 Mm.	= 78°, 41 bei 0,76 Mm.

gefundene Dichtigkeit bei	Dichtigkeit des Alkohols bei
23°, 5 = 0,799	20° = 0,791

riecht stark wie Alkohol.

Das andere Liquidum scheint die von H. Liebig beobachtete Verbindung zu sein ***).

Da bei dieser Reaction sich kein Aether bildet, so bereitet sie, dass die Aetherbildung aus Alkohol nicht durch Wasser-entziehung geschieht. Die Aetherbildung ist also die Folge der Affinität der Schwefelsäure zur Basis Aether.

Bei Gelegenheit der Einwirkung der Säuren auf Alkohol werde ich wieder auf diesen Punct zurückkommen.

6.

Wirkung zusammengesetzter Körper auf Alkohol. Die binären Verbindungen erster Ordnung sind entweder saurer oder basischer Natur, oder auch sie sind indifferent, wie die Hyperoxyde. Wir haben also die Einwirkung dreier Classen von Körpern auf Alkohol zu betrachten.

XI. Axiom. *Die Wirkung jedes zusammengesetzten Körpers äussert sich auf doppelte Weise: 1) in Folge der Func-*

*) Vgl. hierüber Liebig. Ann. d. Pharm. T. 23. p. 31.

**) L'Institut, No. 115 u. 117.

***) Ann. d. Pharm. T. 23. p. 31.

34 Gerhard, üb. d. Constitution d. Alkohols etc.

tionen, welche der zusammengesetzte Körper erfüllt; 2) geschieht sie kraft der Elemente, aus welchen der letztere besteht.

Im ersten Falle reagirt also der binäre Körper als Individuum, als Einheit, ohne Rücksicht auf seine Bestandtheile. Er wirkt entweder als Basis, als Säure oder als intermediärer Körper. Ich will daher zur Abkürzung diese Wirkung die *Binärwirkung* nennen.

Die Binärwirkung ist demnach entweder

- 1) eine saure,
- 2) eine basische, oder
- 3) eine indifferente.

Zweitens kann jedes Element des binären Körpers, als solches für sich, eine besondere Wirkung, und zwar eine *Elementarwirkung* äussern. (Siehe die vorhergehenden Formeln: I. bis X).

XII. Grundsatz. *Die Binärwirkung geht stets der Elementarwirkung vor.*

Zur Erläuterung dieses Satzes diene folgendes Beispiel: Wenn Schwefelsäure mit Quecksilber zusammenkommt, so ist ihr erstes Bestreben, aus dem Metalle eine Basis zu bilden. Dieses basiserzeugende Bestreben ist das Resultat der Binärwirkung jeder Säure. Nach der dualistischen Chemie giebt es aber keine Verbindung von einem einfachen Körper mit einem zusammengesetzten. Das Quecksilber muss sich nun mit einem zweiten Körper verbinden, um eine Basis zu bilden; dieses geschieht auf Kosten des Sauerstoffs der Säure. Die Oxydation des Hg ist das Resultat der Elementarwirkung des in der Schwefelsäure enthaltenen Sauerstoffs. Das Endproduct ist schwefelsaures Quecksilberoxyd, Summe der Resultate der beiden Wirkungen.

XIII. Grundsatz. *Die Binärwirkung aller Säuren äussert sich auf alle Körper, sie mögen heissen wie sie wollen, durch ihr Bestreben, eine Basis zu erzeugen, und umgekehrt auf alle Basen, durch ihr Bestreben, eine Säure zu erzeugen.*

Das erhaltene Resultat wird aber durch die Elementarwirkung so wie durch physische Umstände (Löslichkeit, Temperatur, Flüchtigkeit) modificirt.

Ausser den oben angeführten Sätzen I. bis X. können nun in Folge der Binärwirkung folgende Zersetzungen stattfinden:

XIV. Wenn $(C + D)$ auf $(A + B)$ wirkt, entsteht:

wenn die beiden Körper von entgegengesetzter Tendenz sind.

XV. Wenn $(C + D)$ eine grössere Verwandtschaft zu $(A + (x - y) B)$ als zu $(A + B)$ besitzt, entsteht:

Diess ist der Fall z. B. bei Einwirkung von Säuren auf Hyperoxyde.

XVI. $(C + D)$ und $(A + B)$ zersetzen sich gegenseitig, so dass sich folgende Verbindungen bilden können:

XVII. Wenn im Körper $(A + B)$ eine gewisse Quantität nB durch nB' ersetzt ist und $(C + D)$ eine grössere Verwandtschaft zu $(A + (x - y) B)$ als zu $(A + B)$ besitzt, dermaassen dass yB frei würde, so können folgende Fälle stattfinden:

1) Der vertretende Körper nB' wird *nicht frei*, und diess geschieht, wenn das Product der reinen Binärwirkung eben so viel Aequivalente davon enthält als der in Reaction befindliche Körper, nach folgender Formel:

2) Der vertretende Körper nB' wird *frei*, und diess geschieht, wenn das Product der reinen Binärwirkung *weniger* oder *keine* Aequivalente davon enthält:

m kann nun gleich n oder kleiner als n sein; wenn $m = n$, so ist $n - m = 0$ und in dem ersten Producte bleibt kein vertretender Körper mehr; nB' wird also ganz frei. Ist dagegen $m < n$, so wird nur ein Theil und zwar mB frei, wie diess bei der Aetherbildung stattfindet.

Aus der bekannten Zusammensetzung des Körpers, welcher dem Einflusse von $(C + D)$ ausgesetzt wird, ergeben sich die Werthe von x und von n ; zur Kenntniss derjenigen von y

36 Gerhardt, üb. d. Constitution d. Alkohols etc.

und man muss die Zusammensetzung des Productes der Binärwirkung bekannt sein.

Nach diesen Formeln, welche nichts als von den Grundsätzen der dualistischen Chemie abgeleitete, logische Schlüsse sind, erklärt sich der grösste Theil der Zersetzungen der ganzen Chemie. Ich sage der grösste Theil, denn öfters bewirken physische Einflüsse Modificationen, von welchen wir uns keine Rechenschaft geben können. Unsere Kenntnisse über Cohäsion, Flüchtigkeit, Löslichkeit sind bis jetzt noch in kein System gebracht worden, so dass die wahren Ursachen vieler scheinbaren Anomalien uns gar leicht entgehen.

7.

Einwirkung der negativen Körper (Sauerstoffsäuren, Chloride etc.) auf Alkohol.

Der Alkohol als Subhydrid wird sich nicht mit einer Säure verbinden. Die Säure wird stets streben, eine Basis aus ihm zu entwickeln (XIII.), und zwar ist diese Basis zunächst das Hydruret Aether.

Aetherbildung. Es ist erwiesen, dass die Aetherbildung nicht auf einer Wasserentziehung beruht; sie ist die Folge der Affinität der Schwefelsäure zum Aether, und zwar geht diess hervor: 1) aus der Bildung der Aetherschwefelsäure, 2) aus dem Umstande, dass andere wasseranziehende und wasserzersetzende Körper, wie Chlorcalcium, Kalium, keinen Aether geben. Die Wahrheit dieses Punctes ist von H. Liebig ausser allen Zweifel gesetzt worden.

Nach meiner Ansicht der substituirtten Kohlenwasserstoffe ersehe ich in der Aetherbildung denselben Vorgang wie wenn Schwefelsäure auf Manganhyperoxyd wirkt.

Die Formel für nicht vertretene Körper ist nach XV. folgende:

$[(C + D) + (A + (x - y) B)]$ und yB wird frei;
also für Manganhyperoxyd $x = 2$, $y = 1$;
 $[(S + O_3) + (Mn + (2 - 1) O)]$ und $1O$ wird frei.

Nach XVI. ist derselbe Vorgang mit substituirtten Körpern:
 $[(C + D) + (A + ((x - y - n + m) B + (n - m) B')) + (y - m) B + mB']$

Formel des Alkohols:

Formel des Aethers:

Demnach haben wir bei der Aetherbildung:

Nach der Aethyltheorie *präexistirt* das Wasser im Alkohol und wird durch die Basisentziehung frei, oder vielmehr es bleibt in der Verbindung mit der Aetherschwefelsäure; nach meiner Ansicht werden durch die Binärwirkung der Säure Wasserstoff und Sauerstoff erst entbunden, wodurch der Säure eine Basis dargeboten wird; es entsteht zuerst eine binäre Verbindung der zweiten Ordnung:

nun aber entsteht auch Wasser durch die Binärwirkung der überschüssigen Schwefelsäure auf Wasserstoff und Sauerstoff, und man erhält eine zweite binäre Verbindung der zweiten Ordnung:

Beide Verbindungen vereinigen sich zu einem binären Körper der dritten Ordnung (Doppelsalz):

Beim ersten Anblick erscheint diese Erklärung als eine Subtilität, hingegen bei genauer Ueberlegung, was ich hinsichtlich der doppelten Wirkung eines binären Körpers der ersten Ordnung gesagt habe (XI.), wird man diess ganz natürlich finden.

Die Annahme der Präexistenz des Wassers im Alkohol ist eben so unwahrscheinlich als die des Ammoniaks in allen stickstoffhaltigen Substanzen, aus welchen solches durch Kali entwickelt wird. Der Fall ist offenbar derselbe: einerseits haben wir Wasser (verhält sich als Säure gegen Aethyloxyd), das durch eine andere Säure ersetzt wird, und andererseits Ammoniak, das durch eine andere Basis vertreten wird.

Es giebt eine gewisse Classe von Körpern, von sehr einfacher Zusammensetzung und daher von sehr inniger Verbindung, welche sich fast bei allen organischen Zersetzungen er-

38 Gerhard, üb. d. Constitution d. Alkohols etc.

zeugen, wie Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak etc., ohne dass man je im Stande gewesen ist, die zersetzten Substanzen aus diesen zusammenzusetzen. Die organischen Verbindungen sind sehr lose und können je nach dem einwirkenden Körper dieselben Producte liefern, da sie fast alle die gleichen Elemente enthalten.

Phosphorsäure und *Arseniksäure* äussern eine ähnliche Wirkung auf Alkohol wie Schwefelsäure.

Wenn *Chlorsäure* (Bromsäure) auf Alkohol wirkt, so bildet sich durch Binärwirkung Aether; die Elementarwirkung dieser Körper erzeugt aber Essigsäure (V.) und Chlorwasserstoff (III.), und durch die Reaction dieser Säuren ist also das Endproduct Essigäther und Chlorwasserstoffäther.

Die *Salpetersäure* bildet analoge Producte, nämlich zuerst Aether durch Binärwirkung; dieser wird oxydirt (Elementarwirkung) zu Aldehyd (III.) und Essigsäure (V.); endlich bilden sich Salpeteräther und Essigäther, wie leicht einzusehen ist. Doch concentrirte Salpetersäure verbrennt ebenfalls den Carbonegehalt (Elementarwirkung), wodurch andere Producte entstehen, die noch nicht näher untersucht sind.

8.

Die *Chloride* und die *Wasserstoffsäuren* werden gleich den Sauerstoffsäuren stets danach trachten, aus den Elementen des Alkohols eine Basis zusammenzusetzen (XIII). Es versteht sich von selbst, dass der mit Chlor verbundene Körper je nach seiner Beschaffenheit wieder eine besondere Elementarwirkung äussern kann.

Leitet man Chlorwasserstoff durch Alkohol, so erhält man den sogenannten Chlorwasserstoffäther, dessen empirische Zusammensetzung folgende ist:

Dieses geschieht folgendermaassen: Der nicht basische Alkohol wird von 1 : 2 auf 2 : 3 zurückgeführt (XV.), es werden 2 Aequivalente H frei; eines von diesen frei gewordenen Aequivalenten ist durch Sauerstoff vertreten, es kann sich also (nach XVII.) in status nascens mit dem andern verbinden (Binärwirkung). Danach hätte man also die Formel:

Hier geschieht nur dasselbe wie bei Zusammenbringen eines andern Oxydes mit einer Wasserstoffsäure (Elementarwirkung); es wird Wasser gebildet und man erhält also:

Chlorwasserstoffäther und Wasser.

Diese Auslegung weicht von der Aethyltheorie gar nicht ab: nur ist in der Art der Constitution des entstandenen Körpers nach beiden Theorien folgender Unterschied:

Nach H. Liebig ist nämlich der Chlorwasserstoffäther:

R Cl , ähnlich dem Chlorkalium, Chlorblei etc.; nach der Theorie der substituirtten Kohlenwasserstoffe dagegen:

$\text{R} (\text{H}_5 \text{ Cl})_6$, ähnlich den von H. Rose untersuchten flüchtigen Chlorverbindungen. Vgl. S. 2.

Nach H. Liebig ist $\text{R} = \text{C}_4 \text{H}_{10}$; nach der letztern Ansicht ist es $= \text{C}_4$.

In einem besondern Artikel soll dieser Punct späterhin noch näher beleuchtet werden.

Die metallischen Chloride bewirken ganz dasselbe wie Chlorwasserstoff: an der Stelle des Wassers bilden sich metallische Oxyde. Von der Art sind *Antimonchlorid*, *Zinnchlorid*, *Eisenchlorid*.

Das *Boronfluorid*, als negativer Körper, wird gleichfalls dem Alkohol eine Basis entziehen; nun aber werden durch diese Reduction (XVII.) H und O frei, welche sich im Entwicklungsmomente mit einander verbinden. Bekanntlich zersetzt das Boronfluorid das Wasser unter Bildung von Borsäure und Borhydrofluorid. Es werden daher diese Körper gebildet und blos Aether wird eathunden.

9.

Wenn *wasserfreie Schwefelsäure* auf Alkohol oder Aether wirkt, so entstehen verschiedene Producte, deren Geschichte noch sehr unvollständig ist. Das Hauptproduct ist die von H. Magnus entdeckte Isäthionsäure. Bei Sättigung des Alkohols mit wasserfreier SO_3 kann nach H. Liebig die Erzeugung von Aetherschwefelsäure nicht vermieden werden. Mit Aether entsteht dabei Weinöl (schwefelsaures Aetherol), welches bei seiner Auflösung in Wasser in süßes Weinöl (Ac-

therol $C_4 H_8$) und in Aetherschwefelsäure zerfällt. Bei Sättigung des Aethers mit wasserfreier SO_3 bei 0_0 bildete sich ebenfalls nach H. Liebig viel schweflige Säure. Endlich bemerkte man noch bei dieser Einwirkung eine andere Säure (vielleicht die Aethionsäure des H. Magnus).

Die Verschiedenheit der innern Constitution der ätherschwefelsauren und isäthionsauren Salze ist von H. Liebig durch eine Reihe schöner Versuche genügend dargethan worden. Demzufolge betrachtet er die Isäthionsäure als eine Verbindung von einem oxydirten Kohlenwasserstoffe $C_4 H_8$ mit Unterschwefelsäure. Das Dasein letzterer sucht er durch den Versuch zu bekräftigen, dass die isäthionsauren Salze, mit KO hydrat zusammen geschmolzen, Wasserstoffgas entwickeln und der Rückstand SO_3 , KO und SO_2 , KO enthält, während die ätherschwefelsauren Salze diess nicht thun.

Mit dieser Annahme lassen sich jedoch folgende Umstände nicht wohl vereinigen:

1) Die Analyse der isäthionsauren Salze zeigt einen Mehrgehalt von 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff, als nach der Formel der Säure sich ergibt; diese sollen nur in den Salzen als 1 Aeq. Wasser vorhanden sein.

2) Dieses Wasser kann weder durch Hitze noch in der Leere über SO_3 entfernt werden.

3) Das isäthionsaure Ammoniak enthielte nach dieser Formel 2 Aeq. Wasser, eine Anomalie unter den Ammoniaksalzen.

4) Die Verbindungen, welche aus der Vereinigung eines organischen Stoffes mit einer Mineralsäure entstehen und sich noch mit andern Basen verbinden, wie die Aethersäuren, sind saure Salze:

|
Aether

|
Kali etc.,

während nach H. Liebig's Formel die Isäthionsäure ein neutrales Salz wäre.

5) Endlich kann man noch hinzusetzen, die Verbindung $C_4 H_8 O$ ist hypothetisch; es wäre ein Oxyd von ölbildendem Gas.

Um nun nach derselben Formel und nach der Aethyltheorie die Bildung der Isäthionsäure zu erklären, kommt man ebenfalls in Verlegenheit. Schwefelsäure entrisse hiernach dem Alkohol keine Basis, weder Aethyloxyd noch das vorhandene Was-

er, sondern sie wirkte oxydirend ein, indem ein Theil ihres Sauerstoffs dem Aether Wasserstoff entrisse, um Wasser zu bilden, welches in die Zusammensetzung der Salze eingeht, während das Wasser des Alkohols (des Aethyloxydhydrats) abgeschieden wird. So muss man sich doch diesen Vorgang erklären, da Aether gleichfalls Isäthionsäure giebt.

Wenn man dagegen die Isäthionsäure als zusammengesetzt betrachtet aus:

nämlich aus 2 Aeq. schwelliger Säure und einer Verbindung $C_4H_8O_3$, welche H. Gregory durch Destillation von Holzgeist mit Braunstein und Schwefelsäurehydrat erhielt, so lässt sich ihre Entstehung viel natürlicher erklären.

Da bei der Einwirkung von wasserfreier SO_3 auf Alkohol sich stets Aetherschwefelsäure bildet und diese wieder in Aether und Schwefelsäure zerfällt, so lässt sich der Vorgang ansehen, als geschehe er mit Aether. Ich glaube nur, dass durch Elementarwirkung der wasserfreien SO_3 dieser Aether oxydirt wird. Die Bildung von schwelliger Säure bei einer Oxydation durch SO_3 entspricht ebenfalls ganz der Erfahrung, übrigens wurde sie auch von H. Liebig bei diesem Processe wahrgenommen; hingegen die Unterschwefelsäure ist noch nicht durch Desoxydation von Schwefelsäure hervorgebracht worden. Die Reaction der isäthionsauren Salze mit Kalihydrat ist dann sehr einfach, nämlich:

Die Hälfte der schwelligen Säure erleidet eine Oxydation durch Wasser, dessen Wasserstoffgas frei wird. Nur aber geben die Versuche nicht an, was aus dem organischen Stoffe wird. Es bedarf also diese Reaction noch eines genauern Studiums.

Die Bildung der Isäthionsäure ist von H. Regnault *) noch auf einem andern Wege beobachtet worden, aus welcher Beobachtung hervorgeht, wie enge ülbildendes Gas, Alkohol und Aether mit einander verwandt sind. Wenn man nämlich reines ülbildendes Gas mit wasserfreier Schwefelsäure zusammenbringt, das Product in Wasser löst und mit Baryt sättigt, so erhält man ein

*) *Annales de Chim.* T. 65. 98.

42 Gerhardt, üb. d. Constitution d. Alkohols etc.

Salz, das genau die Charaktere und die Zusammensetzung des isäthionsauren Baryts zeigt. Nach H. Regnault bildet sich beim Zusammenbringen von ölbildendem Gase mit wasserfreier SO_3 die Verbindung

und kein weiteres Nebenproduct, nicht einmal wässrige SO_3 . Obige Verbindung hat er aber nicht direct analysirt, und aus seinen Versuchen geht die Abwesenheit von Schwefelsäurehydrat ebenfalls nicht hervor, denn er bemerkt in seiner Abhandlung *): „*Il faut remarquer que la quantité d'acide sulfurique libre, trouvée dans l'expérience, est augmentée de toute la quantité d'acide sulfurique à 1 at. d'eau, qui distille avec l'acide sulfurique anhydre, quand on prépare celui-ci au moyen de l'acide de Nordhausen.*“ Ferner führt er an, dass, obgleich er einen starken Ueberschuss von ölbildendem Gase durch das mit freier Schwefelsäure gemengte Product leitete, es ihm nicht gelang, diese vollkommen zu sättigen. Offenbar widerstand also die vorhandene wasserhaltige Schwefelsäure der Einwirkung des Gases; was beweist aber, dass dieses SO_3 hydrate bloß von der Destillation herrührte? Eben so wenig geht aus seinen Versuchen hervor, dass das Product die Constitution besitze, die er ihm anweist.

In Uebereinstimmung mit meiner Ansicht der Zusammensetzung der Isäthionsäure ist das Product der Einwirkung der wasserfreien SO_3 auf $\text{C}_4 \text{H}_8$, vorausgesetzt, dass sich kein anderes Nebenproduct bilde, folgendes:

Also eine Oxydation wie beim Zusammenbringen derselben Säure mit Aether. Durch Wasser zerfällt die obige Verbindung in:

Für sich in Wasser gelöst und zum Sieden gebracht, wird die Isäthionsäure nicht zersetzt **); man kann sie unverändert bis zur Syrupconsistenz abdampfen. Die von H. Regnault erhaltene Säure besitzt dagegen diese Eigenschaften nicht, denn: „*La dissolution ne peut plus être évaporée sans décomposi-*

*) A. a. O. p. 103.

**) Poggend. Annal. T. 37. p. 73.

*tion ni par la chaleur, ni dans le vide sec, ni même dans l'air sec *)*.

Dieser Gegenstand bedarf also einer nochmaligen Prüfung, ehe sich mit Bestimmtheit etwas darüber aussprechen lässt. Ueberhaupt wäre man eher im Stande, die Zerlegungen der organischen Substanzen auf eine einfache und natürliche Weise zu erklären, wenn man alle Producte kennte, welche sich bei ihrer Zersetzung bilden; auf das Wasser wird oft zu wenig geachtet. Es ist augenscheinlich, dass manchmal ein secundärer Körper für das unmittelbare Zersetzungsproduct gehalten wird, wie z. B. bei der Wirkung des Chlors auf Alkohol, wo das Chloral sich erst durch die Einwirkung des Chlors auf den entstandenen Aldehyd bildet. So kann also noch nicht mit Bestimmtheit ausgemittelt werden, wie das Weinöl, dessen Formel nach H. Liebig und Sérullas **)

ist, zu betrachten sei; H. Liebig betrachtet dasselbe als ätherschwefelsaures Aetherol, da es bei Erwärmung mit Wasser in Aetherschwefelsäure und Aetherol zerfällt.

Die Bildung des Weinöls bei trockner Destillation der ätherschwefelsauren Salze spricht aber meines Erachtens sehr deutlich gegen diese Annahme, da die Aetherschwefelsäure sich bekanntlich schon bei 124° zersetzt und es also nicht wahrscheinlich ist, dass sie in einem Producte, das bei höherer Temperatur aus einem ihrer eignen Salze erzeugt worden ist, fertig gebildet enthalten sei.

Uebrigens das Zerfallen des Weinöls in Aetherschwefelsäure und in Aetherol bei Erwärmen mit Wasser, d. h. in den Kohlenwasserstoff $\text{C}_4 \text{H}_4$, ist von grossem Interesse, denn hier zeigt sich ein Endproduct von gleicher Zusammensetzung, als eine, zur Darstellung einer unter denselben Umständen wie das

*) *Annal. de Chim. T. 65. p. 103.*

**) Die Analysen von Hennel und Dumas weichen bedeutend davon ab: *Annal. de Chim., T. 35. p. 154.* u. Dumas, *Traité de Chim. appl. aux Arts, T. V. p. 545.*

44 Gerhard, üb. d. Constitution d. Alkohols etc.

Weinöl sich erzeugenden Säure, angewandte Substanz (ölbildendes Gas).

10.

Ich hätte gewünscht, die Einwirkung der Alkalien auf Alkohol eben so speciell betrachten zu können, als ich es für die Säuren gethan habe, aber man weiss noch zu wenig Bestimmtes darüber.

In nebenstehender Tafel wird man die Einwirkung der Säuren übersichtlich zusammengestellt finden.

Reactionstabelle der zusammengesetzten elektro-negativen Körper auf Alkohol = C₄ (H₈ O₂)₈.

Einwirkende Körper.	Binäre Wirkung.	Elementarwirkung.	Erhaltene Producte.
Schwefelsäurehydrat.	C ₄ (H ₅ O) ₆ = a, H ₂ O = b a verbindet sich mit SO ₃ u. b mit SO ₃ .	keine.	[C ₄ (H ₅ O) ₆ (SO ₃) + (SO ₃ + H ₂ O)] Aetherschwefelsäure, zerfällt bei 124° in Aether.
Phosphorsäurehydrat.	dieselbe.	keine.	[(2C ₄ (H ₅ O) ₆ + P ₂ O ₅) + P ₂ O ₅ + 2H ₂ O] Aetherphosphorsäure, zerfällt gleichfalls.
Salpetersäurehydrat.	dieselbe.	d. salpetersaure Aether desoxydirt sich zu salpetersäurem; dessen Sauerstoff oxydirt Aether zu Aldehyd u. Essigsäure; letztere veranlaßt die Bildung von Essigäther.	(C ₄ (H ₅ O) ₆ + NO) ₃ , C ₄ (H ₅ O) ₆ + H ₂ O, C ₄ (H ₅ O) ₃ /6 + H ₂ O). Salpeteräther, Aldehyd, Wasser, Essigsäurehydr. (C ₄ (H ₅ O) ₆ + C ₄ (H ₅ O) ₃ /6), H ₂ O Essigäther, Wasser.
Chlorsäurehydrat.	dieselbe.	d. chlorsaure Aeth. zerfällt; dessen Sauerstoff bildet Essigsäure, und diese, Essigäther; dessen Chlor entzieht Wasserstoff, die gebildete Salzsäure bildet Chlorwasserstoffäther.	(C ₄ (H ₅ O) ₃) ₆ + C ₄ (H ₅ O) ₆ , H ₂ O HCl Essigäther, Wasser, Chlorwasserstoffsäure, C ₄ (H ₅ Cl) ₆ , H ₂ O Chlorwass. Aether, Wasser.
Chlorwasserstoffsäure.	dieselbe.	d. Aether C ₄ H ₁₀ O, H ₂ Cl ₂ folgt d. Gesetze der Hydrochlorate und wird C ₄ H ₁₀ Cl ₂ und Wasser.	C ₄ (H ₅ Cl) ₆ Chlorwasserstoffäther, 2H ₂ O Wasser.
Eisenchlorid.	dieselbe.	d. Aether 3C ₄ H ₁₀ O, Fe Cl ₂ wie b. Hydrochl. wird zu Eisenchlorid u. Chlorwasserstoffäth.	3C ₄ (H ₅ Cl) ₆ , FeO ₃ , Eisenoxyd und H ₂ O Wasser.
Borfluorid.	dieselbe.	der Borfluoridäther zerfällt; das Wasser zerlegt das Borfluorid.	3C ₄ (H ₅ O) ₆ Bo O ₃ Borsäure, (3HF + Bo F ₃) Borhydrofluorid.
Schwefelsäure, wasserfreie.	dieselbe.	d. gebildete Aetherschwefelsäure wird durch die wasserfreie Schwefelsäure oxydirt.	[C ₄ (H ₅ O) ₃ /6 + SO ₂] + (SO ₂ + H ₂ O)] Isithionsäure.

Zweite Abtheilung.

Betrachtungen über den Chloräther und den Chlorwasserstoffäther. Die Gegner der Aethyltheorie stützen sich unter andern auf den Umstand, dass, bei Annahme des hypothetischen Radicals $C_4 H_{10}$, der Chloräther (die Flüssigkeit der holländischen Chemiker) aus der Aetherreihe trete. Nach der Aethertheorie des Herrn Dumas und in Gemässheit seiner eignen Theorie von den abgeleiteten Radicalen betrachtet H. Laurent diesen Körper als eine Verbindung *) von:

d. h. nach seiner Nomenclatur, als chlorwasserstoffsäures Chlorätheras; auf ähnliche Weise ist nach demselben der Chlorwasserstoffäther (das Aethylchlorür), d. h. das chlorwasserstoffsäure Etheren:

Endlich fand der genannte Chemiker noch zwei analoge Verbindungen, welchen er die Namen chlorwasserstoffsäures Chloretheris:

und chlorwasserstoffsäures Chloretheres:

beilegte. Man merke wohl, dass weder Chloretheris noch Chloretheres isolirt sind.

*Bei Behandlung dieser Körper mit Chlor zerfallen sie alle in Chlorkohlenstoff (in den der Oxalsäure entsprechenden $C_2 Cl_6$) und in Chlorwasserstoffsäure **).* Diess ist ein unumstösslicher Beweis, dass sie keine Chlorwasserstoffsäure enthalten, wenn man nicht die Absurdität behaupten will, dass Chlor Chlorwasserstoffsäure zerlege, um Chlorwasserstoffsäure daraus zu bilden. Denn in der That hat man für den Chloräther:

d. h. plus die Quantität Chlor, welche erforderlich ist, um H_6 zu entziehen und wieder zu ersetzen; man erhält demnach:

*) Vergleiche deren Zusammenstellung in den *Annalen der Pharmacie*, T. 22. p. 103.

**) *Annales de Chimie*. T. 64. p. 329.

Der erhaltene Chlorkohlenstoff ist aber nicht $C_4 Cl_8$, d. h. die dem Kohlenoxyd entsprechende Verbindung, sondern $C_2 Cl_6$ oder $C_4 Cl_{12}$. Auf gleiche Weise giebt der Chlorwasserstoffäther:

ferner das sogenannte chlorwasserstoffsäure Chloretheris:

endlich das chlorwasserstoffsäure ChloretHERes:

Selbst bei der Annahme, dass das Chlor zuerst successive die verschiedenen Verbindungsstufen hervorbringe und nur die letzte Verbindung gänzlich in Chlorkohlenstoff verwandele, erhält man bloß $C_4 Cl_8$.

Betrachtet man im Gegentheil die Zusammensetzung dieser Körper nach folgender Art:

so wären sie Chlorkohlenstoff (im Maximo), in welchem successive 2, 3, 4, 5 Aeq. Chlor durch 2, 3, 4, 5 Wasserstoff vertreten sind, oder auch, umgekehrt, ein entsprechender Kohlenwasserstoff, worin successive 2, 3, 4, 5 Aeq. Wasserstoff durch 2, 3, 4, 5 Aeq. Chlor ersetzt sind. Die Reaction des Chlors auf alle diese Körper besteht nun ganz einfach darin, dass es ihnen allen Wasserstoff entzieht und die entrissenen Aequivalente durch eine gleiche Anzahl wieder substituiert.

Aus dieser Ansicht geht ferner hervor: 1) die Unmöglichkeit, mit ölbildendem Gase und Chlor den Chlorwasserstoffäther hervorzubringen, indem letzterer ein Aequivalent Wasserstoff mehr enthält als das ölbildende Gas; 2) die Möglichkeit, dass das Umgekehrte stattfinde, nämlich die Bildung von ölbildendem Gase aus Chlorwasserstoffäther, durch Abgabe von 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Chlor. In der That wenn man Chlorwasserstoffäther durch ein glühendes Porcellanrohr streichen lässt, so erhält man ölbildendes Gas und Chlorwasserstoffsäure.

Die Chemiker, welche die Existenz von Chlorwasserstoff-

säure im Chloräther annehmen, stützen sich auf die Reaction, welche dieser letztere mit Aetzkali hervorbringt. Man erhält nämlich Chlorkalium und ein Gas von folgender Zusammensetzung: $C_4 H_6 Cl_2$, dem H. Regnault den Namen Aldehydenchlorid beigelegt hat; demzufolge wird der Chloräther als chlorwasserstoffsäures Aldehydenchlorid betrachtet. Die Unmöglichkeit der Präexistenz von Chlorwasserstoffsäure habe ich schon auseinandergesetzt; ich will nun auch beweisen, dass die Formel, welche ich meiner Theorie zufolge dem Chloräther beilege, vollkommen der Zersetzung entspricht.

Was geschieht durch die Einwirkung einer starken Base auf jede organische Substanz? In der ersten Abtheilung (*Grunds. XIII.*) sagte ich, die Reaction aller Basen zeige sich durch die Tendenz, aus den Elementen des organischen Körpers eine Säure zusammenzusetzen. Welche Säure wird nun aus einem sauerstofffreien, dagegen chlor- und wasserstoffhaltigen Körper ganz allein gebildet werden können? Gewiss keine andere als Chlorwasserstoffsäure. Die Einwirkung ist also hier dieselbe wie bei der Aetherbildung, nur umgekehrt; bei letzterer wird eine Basis durch eine Säure entzogen, und im vorliegenden Falle entreisst eine Basis der organischen Substanz eine Säure. Es entsteht somit:

Kali und Chlorwasserstoffsäure äussern dann wiederum gegenseitig eine Elementarwirkung (*s. die erste Abtheilung XVI.*), und daraus entsteht Chlorkalium und Wasser.

Nun aber wird man mich fragen, warum entzieht das Kali nicht alles Chlor, so dass blos $C_4 H_2$ übrig bliebe; diess ist doch ein Beweis, wird man versichern, dass die beiden im Chloräther enthaltenen Chloräquivalente sich nicht unter derselben Form darin befinden. Bevor ich diese Frage beantworte, erlaube man mir, diejenigen, welche mir diese Frage stellen sollten, meinerseits ebenfalls zu fragen, warum, bei Zersetzung des Manganhyperoxyds durch Schwefelsäure, diese letztere aus dem Oxyde nicht mehr als ein Aequivalent Sauerstoff entwickelt? Wahrscheinlicherweise weil es keine niedrigere Oxydationsstufe für das Mangan als Manganoxydul giebt, auf welche die Säure das Hyperoxyd reduciren könnte. Unsere Frage löst sich also von selbst, indem ich antworte, weil

wahrscheinlicherweise keine niedrigere Kohlenwasserstoffverbindung als das dem Kohlenoxyd entsprechende ölbildende Gas existirt. Nun ist das erhaltene Product, das sogenannte Aldehydenchlorid, von der nämlichen Zusammensetzung wie das ölbildende Gas 4 : 4, indem 1 Aeq. Wasserstoff darin durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist. Ich bin gewiss, dass, wenn man das erhaltene Product auf gehörige Weise durch Chlor behandelt, man den andern Chlorkohlenstoff C Cl_2 , welcher dem Kohlenoxyd entspricht, erhalten wird; dieser Versuch wäre sehr interessant.

Diejenigen endlich, denen diese Beweisgründe nicht genügen, mögen mir noch hundert andere Proben zu Gunsten der Präexistenz der Chlorwasserstoffsäure im Chloräther darlegen, ich werde ihnen blos die Reaction mit Chlor entgegenhalten, und meines Erachtens vernichtet ein einziger directer Beweis hundert andere Wahrscheinlichkeitsbeweise.

Diese Bildung gleicher Producte durch die Wirkung desselben Körpers zeigt uns die genaue Verwandtschaft des ölbildenden Gases mit dem Alkohol und dem Aether; bei der Betrachtung der Isäthionsäure in der frühern Abtheilung haben wir schon Gelegenheit gehabt, dieses zu bemerken.

Die obengenannten Verbindungen entsprechen genau dem Aether, dem Aldehyd, der Essigsäure u. s. w., wie aus folgender Uebersicht erschen werden kann:

Sauerstoffhaltige Verbindungen.		Chlorhaltige Verbindungen.	
Aether	$\text{C}_4 (\text{H}_5 \text{ O})_6$	Chlorwasserstoffäther	$\text{C}_4 (\text{H}_5 \text{ Cl})_6$
Aldehyd	$\text{C}_4 (\text{H}_4 \text{ O}_2)_6$	Chloräther	$\text{C}_4 (\text{H}_4 \text{ Cl}_2)_6$
Essigsäure	$\text{C}_4 (\text{H}_3 \text{ O}_3)_6$	Chlorwass. Chloretheris	$\text{C}_4 (\text{H}_3 \text{ Cl}_3)_6$
Aepfelsäure	$\text{C}_4 (\text{H}_2 \text{ O}_4)_6$	Chlorwass. Chloretheres	$\text{C}_4 (\text{H}_2 \text{ Cl}_4)_6$
Kleesäure	$\text{C}_4 \text{ O}_6$	Chlorkohlenstoff	$\text{C}_4 \text{ Cl}_6$

Die Entstehung beider Reihen ist ganz dieselbe; einerseits Wasserstoffentziehung durch Sauerstoff und Ersetzung, und in der andern Reihe Wasserstoffentziehung durch Chlor und Ersetzung.

Ich habe Aepfelsäure und Kleesäure in dieselbe Reihe der sauerstoffhaltigen Verbindungen mit aufgenommen, um sie den entsprechenden Chlorverbindungen entgegenzusetzen. Das ge-

meinschaftliche Vorkommen von Essigsäure, Aepfelsäure und Kleesäure rechtfertigt diese Annahme.

Da chlorwasserstoffsäures Chloretheris und Chloretheres Ausdrücke einer unrichtigen Ansicht und überdiess nach einer von Niemand befolgten Nomenclatur gebildet sind, so schlage ich für dieselben die Namen *Essigchlorid* und *Aepfelchlorid* vor, so wie für den der Kleesäure entsprechenden Chlorkohlenstoff die Benennung *Kleechlorid*. Man wird mir vielleicht vorwerfen, dass ich durch Erfindung neuer Namen die Verwirrung noch vermehre, welche durch die neuern Entdeckungen in der organischen Chemie in unsere wissenschaftliche Nomenclatur gebracht worden ist. Diese Namen sollen aber bloß den Personen dienen, welche meine Theorie wahr finden werden; mögen die, denen sie nicht einleuchtet, andere Benennungen gebrauchen. Uebrigens sind diese Namen nach der Berzelius'schen Nomenclatur gebildet, welche leider von Manchen nur zu sehr entstellt wird, und ich denke doch, dass der Name Essigchlorid verständlicher ist als chlorwasserstoffsäures Chloretheris. Der Ausdruck Chlorid entspricht einer Säure, und man braucht sich dann nur an die sauerstoffhaltige Verbindung zu erinnern, um augenblicklich die Zusammensetzung des chlorhaltigen Körpers inne zu haben.

Wir müssen warten, bis sich unsere Kenntnisse in dem Maasse erweitert haben, dass wir die ganze chemische Nomenclatur umändern können; aber im jetzigen Augenblicke, wo jeder Tag neue Theorien an das Licht bringt, wo unsere Kenntnisse noch zerstreut und systemlos sind, müssen sich die Chemiker der einfachsten und ausdrucksvollsten nach der Berzelius'schen Nomenclatur gebildeten Benennungen bedienen.

Die reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure bei der Bereitung der holländischen Flüssigkeit *) erklärt sich ganz einfach aus der Bildung der verschiedenen Zwischenstufen. H. Laurent hat diesen Punct schon ausser allen Zweifel gesetzt.

*) In Zukunft bezeichne ich im Geiste meiner Theorie die holländische Flüssigkeit durch *Aldehydchlorür* (nicht zu verwechseln mit Aldehydenchlorid), da sie die dem Aldehyd entsprechende Chlorverbindung ist, und den Chlorwasserstoffäther durch *Aetherchlorür*.

H. Dumas betrachtet den Chloräther als ein Bichlorür von übbildendem Gase und den Chlorwasserstoffäther als ein Hydrochlorat desselben Gases. Ich berufe mich nur auf folgenden in die Augen springenden Satz: *Wenn zwei aus gleichen Elementen bestehende Körper durch denselben dritten Körper in dieselben gleich zusammengesetzten Producte zerlegt werden, so sind die beiden Körper von gleicher Zusammensetzung*, d. h. sie gehören beide in dieselbe Ordnung von Verbindungen. Also hiernach wären die beiden Körper entweder beide Bichlorüre, oder beide Hydrochlorate desselben Radicals; allein da der Chlorwasserstoffäther bloß ein Aeq Chlor enthält, so kann er kein Bichlorür bilden. Die unmögliche Annahme von Chlorwasserstoffsäure habe ich schon oben dargethan. Beide Körper sind also weder Bichlorüre noch Hydrochlorate. Wir wollen nun sehen, ob sie vielleicht einfache Chlorüre (im Sinne der Theorie der Kohlenwasserstoffradicale) sein könnten:

oder, allgemein ausgedrückt, hätten wir: $\text{R Cl} + \text{Cl}$ und $\text{R} + \text{Cl}$. R bedeutet hier ein beliebiges Radical; der erste Körper wäre demnach eine Verbindung eines binären Körpers mit einem Element und der zweite die eines Radicals mit einem Element. Also sind sie von verschiedener Constitution; im Sinne der Theorie der Kohlenwasserstoffradicale sind also diese Körper weder Chlorüre noch Bichlorüre noch Hydrochlorate. Wären sie nicht vielleicht Hydrüre?

oder, allgemein ausgedrückt: $\text{R Cl}_2 + \text{H}$ und $\text{R Cl} + \text{H}$. Auch nach diesen Formeln wären nun beide Körper verschiedener Constitution, indem die holländische Flüssigkeit ein Hydrür von Bichlorür und der Chlorwasserstoffäther ein Hydrür von Chlorür wäre; übrigens haben diese Körper, auf solche Art betrachtet, nicht einmal die Analogie für sich, und ich erwähne diese Ansicht bloß der Vollständigkeit wegen und um zu zeigen, dass nur ein einziger Weg übrig bleibt, um beide Körper in dieselbe Verbindungsordnung zu bringen. Diess geschieht, wenn man sie nach meiner Theorie gleich RR' betrachtet, d. h. als binäre

52 Gerhardt, üb. d. Constitution d. Alkohols etc.

Verbindungen der ersten Ordnung, worin der negative Bestandtheil R' mehr oder weniger durch das Aequivalent eines andern Körpers ersetzt ist, dermaassen, dass sie den Uebergang von $C_4 H_8$ zu $C_4 Cl$ bilden.

Ich verbinde mit dieser Abhandlung eine vergleichende Tabelle der verschiedenen Theorien, welche über die Constitution des Aethers aufgestellt worden sind, wodurch man im Stande sein wird, die Wahrscheinlichkeit dieser verschiedenen Theorien zu prüfen.

Vergleichende Tabelle der verschiedenen Aethertheorien.

Theorie des H. Liebig.	Theorie des H. Dumas.	Theorie des H. Laurent.	Theorie der substit. Kohlenwasserstoffe.
<i>Detbildendes Gas.</i> Ist ein besonderer Kohlenwasserstoff, welcher mit Aether und Alkohol nichts gemein hat.	<i>Aetherin</i> , bildendes Gas, bekanntes Radical des Aethers; ist weder direct noch indirect in Alkohol oder Aether verwandelt worden.	<i>Ethern</i> , bildendes Gas; Kohlenwasserstoff, in welchem der Wasserstoff ersetzt werden kann; Radical des Aethers.	<i>Kohlenwasserstoff</i> , üb. Gas; entspricht dem Kohlenoxyd; kann durch Chlor, Sauerstoff ersetzt werden.
<i>Aethyloxyd</i> , Aether. Oxyd eines unbekannten Radicals, das bei den Zersetzungen in andere unbekannte Radicale übergeht.	<i>Aetherinhydrat</i> , Aether. Das Wasser kann nicht entzogen werden, selbst nicht in den Salzen; widerspricht seiner eignen Substitutionstheorie, bei der Aldehydbildung.	<i>Etherinhydrat</i> . Dasselbe wie bei der Theorie des H. Dumas; nur kann das Radical ersetzt werden.	<i>Kohlenwasserstoff</i> , Aether, entsprechend der Kleeäure, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Sauerstoff vertreten ist; bildet eine Basis.
<i>Aethyloxyhydrat</i> , Alkohol. Dessen Wasser kann durch wasseranziehende Körper nicht entzogen werden, auch nicht durch wasserzerlegende Körper. (Die Aetherbildung entspringt aus der Affinität der Schwefelsäure zur Basis Aether.)	<i>Aetherinhydrat</i> , Alkohol. Zur Erklärung der Chloralbildung muss man annehmen, Chlor zerlege Wasser, und um die Aldehydbildung auszuführen, zerlegt der Sauerstoff das Wasser. Das Wasser kann durch andere wasseranziehende Körper nicht entzogen werden.	<i>Etherinhydrat</i> . Dasselbe wie bei der Theorie des H. Dumas; nur kann das Radical ersetzt werden.	<i>Kohlenwasserstoff</i> , Alkohol, entsprechend der Kohlensäure, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Sauerstoff vertreten sind; bildet ein Subhydrat, d. h. als solches verbindet er sich nicht mit Säuren.

Theorie des H. Liebig.	Theorie des H. Dumas.	Theorie des H. Laurent.	Theorie der substitu. Kohlenwasserstoffe.
<i>Äthylchlorür</i> , Chlorwasserstoffchlorid, einestofflicher, Chlorerbind. eines unbekannten Radicals, das durch Zersetzung in andere unbekannte Radicale zerfällt.	<i>Ätherinhydrochlorat</i> , Chlorwasserstoffäther. Um die Bildung des Chlorkohlenstoffs zu erklären, wird angenommen, Chlor zersetze die Salzsäure.	<i>Ätherinhydrochlorat</i> . Dasselbe wie bei der Theorie des H. Dumas; nur kann das Radical deplacirt werden.	<i>Kohlenwasserstoff</i> , entsprechend der Kleeensäure oder dem Chlorkohlenstoff im <i>Marimo</i> , in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist.
<i>Äthylenchlorür</i> - <i>Hydrochlorat</i> (holländ. Flüssigkeit). Hydrochlorat des Chlorürs eines unbekannten Radicals; widerspricht der Bildung von Chlorkohlenstoff.	<i>Ätherinbichlorür</i> (holländ. Flüssigk.). Verbindung der ersten Ordnung; gleich dieselben Producte als das Hydrochlorat durch Chlor und ist doch anders zusammengesetzt.	<i>Chlorätheras - Hydrochlorat</i> . Zur Erklärung seines Zerfalls in Chlorkohlenstoff wird angenommen, Chlor zersetze Chlorwasserstoffsäure.	<i>Kohlenwasserstoff</i> , entsprechend der Kleeensäure oder dem Chlorkohlenstoff im <i>Marimo</i> , in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chlor ersetzt sind.
<i>Äldelhydroxyd-Hydrat</i> (Äldelhyd). Hydrat eines unbekannten Oxyds mit unbekanntem Radical.		<i>Ätheras-Hydrat</i> , Ätheras ist unbekannt; es ist das Hydrat, in welchem 1 Aeq. Wasserst. durch O ersetzt ist.	<i>Kohlenwasserstoff</i> , entsprechend der Kleeensäure, in welchem 2 Aeq. Wasserst. durch 2 Aeq. Sauerstoff ersetzt sind.
<i>Äldeläthyltrioxyd</i> (Essigsäure). Drittes Oxyd eines unbekannten Radicals.		<i>Ätherassäure</i> (?). Es ist oxydirtes unbekanntes Ätheras, mit Sauerst. im Ueberschuss.	<i>Kohlenwasserstoff</i> , entsprechend der Kleeensäure, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. O ersetzt sind.
<i>Chloral</i> . Hydrat eines unbekannten Oxyds mit unbekanntem Radical.		<i>Chloral</i> . Hydrat eines unbekannten Körpers.	<i>Kohlenwasserstoff</i> , entsprechend der Kleeensäure, in welchem 2 Aeq. H durch 2 Aeq. O, und 3 Aeq. H durch 3 Aeq. Chlor vertreten sind.