Kohlensäure und Wasser. Dieser Verwandlungsproceß dauert so lange, bis das Alkali mit einer der gebildeten Säuren gesättigt ist.

Der Platinschwamm erhält demnach durch die Gegenwart des Alkalis die Eigenschaft des oxyphoren Platins, Sauerstoffgas einzuschlüpfen und dieses so sehr zu verdichten, daß es fähig wird, sich mit mehreren leicht oxydablen organischen Substanzen chemisch zu verbinden. Jedoch steigert sich diese Eigenschaft nicht bis zu der Mächtigkeit des nach Edm. Davy's oder meiner Methode dargestellten oxyphoren Platins, welches, nach meinen im vorigen Jahre gemachten Erfahrungen, durch den Contact mit einem der genannten Alkalien so sehr in oxydirender und sauerstofferregender Kraft gewinnt, daß es fähig wird, jede Art des gährungsfähigen Zuckers sehr schnell in Kohlensäure und Wasser zu verwandeln.

Jena, den 21. October 1844.

X. *Ueber die Siedhitze der chemischen Verbindungen; von H. Schröder.*

A. Ueber einige Gruppen von Verbindungen, welche sich um Ein oder mehrere Aequivalente des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 ihrer Elementarzusammensetzung nach unterscheiden.

§. 1. **Z**u gleicher Zeit mit meiner Schrift: »Die Siedhitze der chemischen Verbindungen als das wesentlichste Kennzeichen zur Ermittlung ihrer Componenten,« ist im Aprilheft der Annalen der Chemie und Pharmacie von 1844 ein Aufsatz von Kopp erschienen: »Ueber den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und einigen physikalischen Eigenschaften bei flüssigen Verbindungen.« Kopp sucht es in dem genannten Aufsatz wahrscheinlich zu machen, daß, wenn aus einer

ner gewissen Verbindung durch Zutritt von C_2H_4 eine andere analoge wird, der Siedpunkt stets um 19° steigt. Schon früher hatte Derselbe die Ansicht aufgestellt, daß die Siedhitze der entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen, zu welchen er auch die Ameisensäure und Essigsäure und ihre Verbindungen rechnet, jedesmal um 18° differire. Ich glaube in meiner Schrift nachgewiesen zu haben, daß eine solche Ansicht nur aus einem unstatthaften Gebrauche von Mittelzahlen hervorgehen könne. Ich werde diesen Beweis hier in ausgedehnterer Form wiederholen.

Da mir übrigens keine von den Gruppen, welche Kopp aufstellt, durch die Beobachtung völlig gerechtfertigt scheint, so werde ich mich bemühen im Folgenden nur die durch Thatsachen festgestellten Gruppen zu bezeichnen; mich so viel als möglich aller darauf zu bauenden Schlüsse enthaltend.

§. 2 Vergleicht man, wie ich es §. 34 meiner Schrift gethan habe, die entsprechenden Verbindungen der Ameisensäure und Essigsäure, welche sich ihrer Elementarzusammensetzung nach um den Kohlenwasserstoff C_2H_4 unterscheiden, so findet man eine constante Siedpunktdifferenz von 21° .

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Ameisensäurehydrat	99°	99° Liebig 100 Bineau	20—21°
Essigsäurehydrat	120	120 Liebig	
Ameisens. Methyloxyd	37°	36 b. 38° Dum. u. Pél.	20—22°
Essigs. Methyloxyd	58	58° Dum. u. Péligot	
Ameisens. Aethyloxyd	53°	53° Liebig	21°
Essigs. Aethyloxyd	74	74 Dum. u. Boull.	

Die Uebereinstimmung ist vollkommen. Nichts berechtigt zu der Annahme Kopp's, daß die Siedhitzedifferenz dieser analogen Verbindungen jedesmal 19° sey.

§. 2. Vergleicht man die analogen Verbindungen der Essigsäure und Buttersäure (vergl. §. 38 meiner Schrift), so findet man eine constante Differenz, welche 42° zu seyn scheint; diese analogen Verbindungen unterscheiden sich aber ihrer Elementarzusammensetzung nach um 2 Aeq. des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 . Dieser scheint also in den Verbindungen der Buttersäure in demselben Zustande enthalten zu seyn, als in den Verbindungen der Essigsäure; aber er findet sich darin in der dreifachen Condensation und mit dem dreifachen Einfluß auf die Siedhitze. Derselbe Kohlenwasserstoff scheint in dem Aceton und Butyron mit der doppelten Condensation und dem doppelten Einfluß auf die Siedhitze enthalten zu seyn, wie in den entsprechenden Verbindungen der Essigsäure und Buttersäure.

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Essigsäurehydrat . .	120°	120° Liebig	44°
Buttersäurehydrat . .	162	164 Pelouze u. Gél.	
Essigs. Methyloxyd	58°	58° Dum. u. Péligot	44°
Butters. Methyloxyd	100	102 Pelouze u. Gél.	
Essigs. Aethyloxyd	74°	74° Dum. u. Boull.	36°
Butters. Aethyloxyd	116	110 Pelouze u. Gél.	
		110 Lerch.	
Aceton	58°	56 b. 57° Dumas	85—88°
		58 b. 59 Robiquet	
Butyron	142°	144° Chancel	

Während die Essigsäure- und Buttersäure-Aetherarten in Gasform auf 4 Vol. condensirt sind, sind das Aceton und Butyron bei gleicher Differenz in der Elementarzusammensetzung auf 2 Vol. condensirt. Bezieht man ihre Atomgewichte auf 4 Vol. in Gasform, so unterscheiden sich beide ihrer Elementarzusammensetzung nach um 4 Aeq. des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 , und um 21° in der Siedhitze für jedes Aequivalent. Die Ansicht, daß ihre

Siedhitzedifferenz als von der doppelten Condensation des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 herrührend zu betrachten ist, kann irrig seyn. Aber mit Sicherheit geht aus obigen Beobachtungen hervor, dafs die Siedhitzedifferenz der Verbindungen der Essigsäure und Buttersäure sehr nahe die doppelte ist von der Differenz der Verbindungen der Ameisensäure und Essigsäure. Die Beobachtungen berechtigen nicht zu der Annahme Kopp's, dafs die Siedhitzedifferenz zwischen den entsprechenden Verbindungen der Essigsäure und Buttersäure nur $2 \times 19^\circ = 38^\circ$ sey.

§. 3. Nach allen Analogien, welche die Hydrate der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure in chemischer Beziehung darbieten, mufs man geneigt seyn zu glauben, dafs diese vier Säurehydrate im Dampfzustand die gleiche Condensation haben. Nach einer früheren Beobachtung von Bineau ist ein Atom Ameisensäurehydrat in Dampfform auf 4 Vol. condensirt, eben so ein Atom Valeriansäurehydrat nach einer Beobachtung von Dumas und Stafs. Das Essigsäurehydrat soll nach einer älteren Beobachtung von Dumas auf 3 Vol. condensirt seyn. Die Condensation des Buttersäurehydrats ist nicht beobachtet. Da die Condensation von zwei analogen Körpern, des Ameisensäurehydrats und Valeriansäurehydrats, übereinstimmend beobachtet war, die bei der Essigsäure beobachtete Condensation aber völlig isolirt dastand, so hielt ich es für wahrscheinlich, dafs auch das Essigsäurehydrat in Dampfform 4 Vol. erfüllen müsse. Diese Ansicht liegt der Darstellung der oben erwähnten Verhältnisse und einigen darauf gegründeten Schlüssen in meiner mehrerwähnten Schrift zum Grunde. Neuestens hat nun Bineau die Dampfdichte des Ameisensäurehydrats wiederholt beobachtet, und findet dieselbe nunmehr einer Condensation auf 3 Vol. entsprechend; er bestätigte ferner die gleiche Condensation für das Essigsäurehydrat. Andererseits findet Cahours die Dampfdichte des Essigsäurehydrats einer Condensation auf 3 Vol.

entsprechend, wenn er diese Dampfdichte bei einer Temperatur von 130° bis 150° nimmt; er findet sie aber einer Condensation auf 4 Vol. entsprechend, wenn er die Messung bei einer 200° übersteigenden Temperatur macht. So lange die Ursache dieser Widersprüche nicht aufgefunden ist, scheint es mir unentschieden, ob die genannten Säurehydrate auf 4 oder auf 3 Vol. condensirt sind, und ich werde daher in dieser Untersuchung alle die Schlüsse übergehen, welche auf der Annahme beruhen, daß das Atom dieser Säurehydrate in Gasform 4 Vol. ausmache.

§. 4. Vergleicht man die Methylätherarten mit den entsprechenden Aethylätherarten, so findet sich in den meisten Fällen eine constante Differenz von 16° .

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Ameisens. Methyloxyd	37°	$36\text{ b. }38^{\circ}$ Dum.u.Pél.	$15-17^{\circ}$
Ameisens. Aethyloxyd	53	53° Liebig	
Essigs. Methyloxyd	58°	58° Dum. u. Péligr.	16°
Essigs. Aethyloxyd	74	74 Dum. u. Boull.	
Butters. Methyloxyd	100°	102° Pelouze u. Gél.	8°
Butters. Aethyloxyd	116	110 Pelouze u. Gél.	
		110 Lerch	
Benzoës. Methyloxyd	193°	198° Dum. u. Péligr.	$10-11^{\circ}$
Benzoës. Aethyloxyd	209	209 Dum. u. Boull.	
		208 b. 209° Déville	
Salpeters. Methyloxyd	66°	66° Dum. u. Péligr.	19°
Salpeters. Aethyloxyd	82	85 Millon	
Holzgeist	62°	66° Dumas	$12-18^{\circ}$
		60 Kane	
		78 Gay-Lussac	
Methyljodid	50°	$40\text{ b. }50^{\circ}$ Dum.u.Pél.	$15-25^{\circ}$
Aethyljodid	66	65° Gay-Lussac	
Éth.méthyl.hydr.bichl.	59°	61° Regnault	$14-18^{\circ}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_6$		57 Liebig	
Éth.éthyl.hydr.bichlor.	75	75 Regnault	
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_6$			
Methylsulphydrat . .	20°	11° Gregory	15°
Aethylsulphydrat . .	36	36 Liebig	

Sämmtliche vorstehende Verbindungen sind in Gasform auf 4 Vol. condensirt; die Beobachtungen scheinen mir dahin übereinzustimmen, daß die Differenz in der Siedhitze einer Methylverbindung und der entsprechenden Aethylverbindung 15° bis 17° ist. Ich hatte früher angenommen 17° . Ich glaube nunmehr, daß die Annahme 16° richtiger ist. In keiner Weise aber bestätigen diese Beobachtungen eine constante Differenz von 19° , wie sie Kopp annimmt. Die Siedhitzedifferenz ist bei diesen Verbindungen ganz unverkennbar kleiner, als bei den in §§. 2 und 3 betrachteten Gruppen, welche sie constant zu 20° bis 22° geben. Ich habe die Buttersäure- und Benzoesäureätherarten in diese Gruppe mit aufgenommen, obwohl ihre beobachtete Siedhitzedifferenz hiemit nicht übereinstimmt; es ist kein hinreichender Anlaß, eine eigene Gruppe für dieselben aufzustellen; aber ich glaube doch bemerken zu müssen, daß eine solche sehr wohl existiren könnte, und ich möchte daher nicht den berechneten Siedpunkten mehr Vertrauen schenken, als den beobachteten. Die Siedpunkte des Methyljodids und Aethyljodids habe ich mit Rücksicht auf die beobachtete Siedhitze des Amyljodids (§. 9) berechnet.

Die Unterscheidung dieser Gruppe von der im §. 2 ermittelten ist von fundamentaler Bedeutung; denn es wird hiemit ersichtlich, daß isomere Substanzen von gleicher Dampfdichte, wie ameisensaures Aethyloxyd und essigsäures Methyloxyd, wesentlich verschiedene Siedpunkte haben (man vergl. §. 34 meiner Schrift). Nach Kopp's Ansicht müßten solche Substanzen gleiche Siedhitze haben.

§. 5. Es ist auffallend, daß einige entsprechende Methyl und Aethylverbindungen von doppelter Condensation, welche in Gasform auf 2 Vol. condensirt sind, dennoch die gleiche Siedhitzedifferenz von 16° zu haben scheinen; doch sind die Thatsachen vielleicht noch nicht zahlreich genug, um diese Relation mit Sicherheit festzustellen. Dahin gehören:

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Bernsteinsaur. Methyl- oxyd	198°	198° Fehling	16°
Bernsteinsaur. Aethyl- oxyd	214	214 F. d'Arcet 214 Fehling	
Oxals. Methyloxyd	166°	161° Dum. u. Pélig.	22—23°
Oxals. Aethyloxyd	182	183 b. 184° Dumas und Boullay	

§. 6. Man sollte erwarten, daß die Siedhitzedifferenz analoger Verbindungen die doppelte werde, wenn auch die Condensation die doppelte ist. Diese Erwartung ist im §. 2 bestätigt worden durch die Relation zwischen Aceton und Butyron; sie wird nicht bestätigt durch die Relation der Aetherarten des vorigen §. Die Relation des Methylsulfids und Aethylsulfids, welche in Gasform auf 2 Vol. condensirt sind, entspricht derselben jedoch genau; ihre Siedhitze differirt um 32°. Dieselbe Differenz findet jedoch auffallenderweise statt zwischen einigen entsprechenden Chlorverbindungen des Methyls und Aethyls, obwohl diese in Gasform auf 4 Vol. condensirt sind.

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Methylsulfid	41°	41° Regnault	32°
Aethylsulfid	73	73 Regnault	
Chlormethyl	—21°	bei —18° nicht flüssig, Dumas	>29°
Chloräthyl	11	11° Thénard	
Éth. méthyl. hydr. monochl.	31°	31° Regnault . .	33°
Éth. éthyl. hydr. monochl.	63	64 Regnault . .	

§. 7. Die Verbindungen der Oxalsäure und Bernsteinsäure, auf 4 Vol. in Gasform bezogen, differiren

um zwei Aeq. des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 ; sie scheinen sich zu verhalten, wie die entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen; ihre Siedhitze scheint um 32° zu differiren.

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Oxals. Aethyloxyd	182°	183 b. 184° Dumas und Boullay	30—31°
Bernsteins. Aethyloxyd	214	214° F. d'Arcet 214 Fehling	
Oxals. Methyloxyd	166°	161° Dum. u. Pélig.	37°
Bernsteinsaur. Methyl- oxyd	198	198 Fehling	
Oxalsäurehydrat . .	212°	216° Schlesinger	19°
Bernsteinsäurehydrat	244	235 F. d'Arcet	

Der Analogie nach sollte man erwarten, daß das Oxalsäurehydrat und Bernsteinsäurehydrat sich eben so von einander unterscheiden, wie ihre Verbindungen mit den Aetherarten. Nach dieser Ansicht ist die Siedhitze des Bernsteinsäurehydrats berechnet. Die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung ist hier groß; allein nach d'Arcet zersetzt sich das Bernsteinsäurehydrat im Kochen in Wasser und wasserfreie Bernsteinsäure.

§. 8. Vergleicht man die Verbindungen der Essigsäure und Valeriansäure, so findet man eine Siedpunktdifferenz von 57° bis 58° . Ich nehme an 58° .

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Essigsäurehydrat . .	120°	120° Liebig	55—56°
Valeriansäurehydrat	178	175 Dumas u. Stafs 176 L. L. Bona- parte	
Essigs. Aethyloxyd	74°	74° Dum. u. Boull.	
Valerians. Aethyloxyd	132	133—134° Otto	59—60°

Die geringe Anzahl von vergleichbaren Beobachtungen gestattet nicht, die in dieser Gruppe stattfindende Differenz auf ein oder zwei Grade sicher zu ermitteln. Diese Verbindungen unterscheiden sich um 3 Aeq. des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 . Wir haben in verschiedenen Gruppen den Einfluß des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 zu 21° und zu 16° gefunden. Die beobachtete Siedhitzedifferenz von 57° bis 58° für 3 Aeq. C_2H_4 läßt sich zurückführen auf eine Differenz von $2 \times 21^\circ = 42^\circ$ für 2 Aeq. C_2H_4 , plus einer Differenz von 16° für das dritte Aequivalent; denn $21^\circ + 21^\circ + 16^\circ = 58^\circ$. Es läßt sich jedoch zur Zeit wohl nicht mit Sicherheit entscheiden, ob diese Zurückführung gestattet sey. In keinem Falle läßt sich das Valeriansäurehydrat mit den Hydraten der Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure in Eine Reihe stellen, in welcher jedes Glied von dem vorhergehenden sich um x Aequivalente des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 in der Elementarzusammensetzung, und um x mal die gleiche Anzahl Grade in der Siedhitze unterscheidet, wie es Kopp versucht hat. Die Siedhitze des Valeriansäurehydrats müßte 183° seyn, wenn diese Ansicht gestattet seyn sollte.

§. 9. Vergleicht man die Aethylätherarten mit den entsprechenden Amylätherarten, so findet man bei einer Gruppe derselben eine Siedhitzedifferenz, welche 53° zu seyn scheint.

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Essigs. Aethyloxyd	74°	74° Dum. u. Boull.	51°
Essigs. Amyloxyd	127	125 Cahours	
Alkohol	78°	78° Gay-Lussac	54°
Fuselöl	131	132 Dumas	
		132 Cahours	
Aethyljodid	66°	65° Gay-Lussac	55°
Amyljodid	119°	120 Cahours	

Die Paare dieser Gruppe unterscheiden sich ebenfalls um 3 Aeq. des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 ihrer Elementarzusammensetzung nach. Die Siedhitzedifferenz 53° läßt sich zurückführen auf eine Differenz von 21° für Ein Aeq., plus einer Differenz von $2 \times 16^\circ = 32^\circ$ für weitere zwei Aequivalente des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 . Obwohl der Umstand, daß diese Zurückführung möglich ist, an sich wenig Bedeutung hat, so ist doch bemerkenswerth, daß hiernach die Differenz dieser Gruppe um eben so viel niedriger erscheint, als die Differenz der entsprechenden Säuren, um wie viel auch die Differenz der Aethyl- und Methylverbindungen geringer sey, als die Siedhitzedifferenz der entsprechenden Verbindungen der Essigsäure und Ameisensäure.

Kopp hält diese Gruppe mit der vorhergehenden für identisch. Der geringe Unterschied in den beobachteten Siedhitzedifferenzen kann hiezu verleiten; aber es setzt diese Annahme voraus, daß die Siedhitze isomerer Substanzen, wie des essigsauren Amyloxyds und des valeriansauren Aethyloxyds identisch sey, eine Voraussetzung, die, wie ich schon im §. 4 bemerkt habe, sicherlich irrig ist.

§. 10. Es scheint noch eine Gruppe von entsprechenden Aethyl- und Amylverbindungen zu geben, deren Siedhitzedifferenz viel größer ist; aber die Beobachtungen gestatten bis jetzt nicht, den Werth dieser Differenz mit einiger Annäherung festzustellen. Sie scheint etwa 80° zu seyn.

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Oxals. Aethyloxyd	184°	$183-184^\circ$ Dumas u. Boullay	$78-79^\circ$
Oxals. Amyloxyd	264	260° Balard	
Aethyl-Mercaptan	36°	36° Liebig	81°
Amyl-Mercaptan	116	117 Krutzsch	

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Chloräthyl	11°	11° Thénard	91°
Chloramyl	91	102 Cahours	
Aldehyd des Alkohols	22°	22° Liebig	74°
Aldehyd des Fuselöls	102	96 Gaultier de Claubry's Angabe	

Diese Beobachtungen deuten eine Gruppe mit größerer Siedhitzedifferenz als 53° bis 58° mit Sicherheit an; aber ob alle oben verzeichneten Paare in Eine Gruppe gehören, läßt sich nicht entscheiden.

§. 11. Durch Einwirkung von Zinkchlorür auf Amylalkohol oder Fuselöl hat Balard drei polymere Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases erhalten; durch trockne Destillation der Hydroläinsäure hat Frémy zwei andere polymere Kohlenwasserstoffe von derselben Zusammensetzung dargestellt; diese Kohlenwasserstoffe bilden, auf 4 Vol. Gasform bezogen, eine Reihe, in welcher die Siedhitze für jedes Aequivalent des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 um 26° zu steigen scheint. Es lassen sich in diese Reihe noch mehrere andere Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammensetzung einordnen, welche durch trockne Destillation von Wachs, Kautschuck und anderen fetten Körpern erhalten wurden, deren Stellung jedoch wenig Sicherheit darbietet, weil ihre Dampfdichte nicht beobachtet wurde; ich habe diese mit einem Fragezeichen versehen, oder auch gar nicht eingeordnet.

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.
$C_{10}H_{20}$ = Paramylène	30°	30° Balard
$C_{12}H_{24}$ = Oleën	56	55 Frémy
$C_{16}H_{32}$ = Elaën	108	110 Frémy
$C_{18}H_{36}$ = ?	134	137 Ettling, d. Dest. v. Wachs
$C_{20}H_{40}$ = Amylen	160	16 Cahours, Balard, Gaultier de Claubry

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.
? $C_{2,8}H_{5,6}$ = Metamylen	264°	250° bis 270° Balard
? $C_{3,2}H_{6,4}$ = Heven	316	315 Bouchardat, d. Dest. v. Kautschuck

Obwohl ich vorerst dieser Reihe keinen besonderen Werth beilegen möchte, so scheint sie mir doch bemerkenswerth.

Ich habe bereits Bd. 52 S. 337 dieser Annalen auf eine ähnliche Reihe von Kohlenwasserstoffen aufmerksam gemacht, welche vom Benzin ausgeht, und in welcher für jedes Aequivalent des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 die Siedhitze um 21° steigt. Sie umfaßt das Benzin, die Retinnaphtha, das Dracyle und das Retinyl.

§. 12. Durch Substitution von Chlor für Wasserstoff werden aus dem Elaylchlorid $=C_4H_8Cl_4$, das Elaylchlorid monochloruré oder das sogenannte Acetylsuperchlorid $=C_4H_6Cl_6$, und das Elaylchlorid bichloruré, oder das sogenannte Fornylsuperchlorür $=C_4H_4Cl_8$.

Eben so werden durch Substitution von Chlor für Wasserstoff aus dem Éther méthylique hydrochlorique monochloruré, oder dem Methylenchlorid $=C_2H_4Cl_4$, der Éth. méthyl. hydr. bichloruré, oder das Chloroform $=C_2H_2Cl_6$ und der Éth. méthyl. hydr. perchloruré, oder das Kohlensuperchlorid $=C_2Cl_8$. Die genannten Körper scheinen sich wirklich völlig oder doch sehr nahe analog zu seyn, denn die Beobachtung giebt folgende übereinstimmende Relationen:

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Elaylchlorid	86°	86° Dum., 83° Regn. 82 Liebig	51—55°
Eth. méthyl. monochl.	31	31 Regnault	
Elaylchlorid monochl.	115°	115° Regnault	54—59°
Eth. méthyl. bichlor.	60	61 Dumas	
(Chloroform)		57 Liebig	

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Elaylchlorid bichlor.	134°	135° Regnault	57°
Kohlensuperchlorid	79	78 Regnault	

Bei diesen Paaren ist die Differenz in der Zusammensetzung jedesmal C_2H_4 , die Differenz in der Siedhitze 55° etwa. Alle sechs Verbindungen sind in Gasform auf 4 Vol. condensirt. Es ist wohl nicht wahrscheinlich, daß diese Siedpunktsdifferenz ausschließlich auf Rechnung des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 zu setzen sey.

§. 13. Die Aethylverbindungen unterscheiden sich von den entsprechenden Säurehydraten ihrer Elementarzusammensetzung nach um 2 Aeq. des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 . Die Beobachtung stellt mit Bestimmtheit zwei verschiedene Gruppen heraus. In der ersten derselben liegt die Siedhitze des Aethers jedesmal um 46° niedriger als die Siedhitze des entsprechenden Säurehydrats.

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Ameisensäurehydrat	99°	99° Liebig	46°
Ameisens. Aethyloxyd	53	100 Bineau 53 Liebig	
Essigsäurehydrat	120°	120° Liebig	46°
Essigs. Aethyloxyd	74	74 Dum. u. Boull.	
Buttersäurehydrat	162°	164° Pelouze u. Gél.	54°
Butters. Aethyloxyd	116	110 Pelouze u. Gél.	
		110 Lerch	
Valeriansäurehydrat	178°	175° Dum. u. Stafs	41—43°
		176 L. L. Bonap.	
Valerians. Aethyloxyd	132	133—134° Otto	

Ich habe schon in den §§. 4 und 8 bemerkt, daß ich die berechneten Siedpunkte für buttersaures Aethyloxyd und Valeriansäurehydrat nicht für sicherer halten möchte, als die beobachteten; es wäre möglich, daß in den Siedpunktsdifferenzen obiger Paare Unterschiede, wie sie die

Beobachtungen andeuten, wirklich stattfänden. Nach allen vorliegenden Analogien zu urtheilen, ist dieß indess nicht wahrscheinlich. Kopp nimmt für diese Gruppe die Siedpunktdifferenz 44° etwa an; aber er stellt mit ihr in Eine Kategorie die folgende, welche ganz unstreitig verschieden ist.

§. 14. In der zweiten Gruppe ist bei derselben Differenz in der Elementarzusammensetzung die Siedpunktdifferenz einer zusammengesetzten Aetherart und des entsprechenden Säurehydrats nur 30° bis 33° . Ich habe vorläufig angenommen 30°

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Benzoësäurehydrat	239°	239° Mitscherlich	30—31°
Benzoës. Aethyloxyd	209	209 Dum. u. Boull.	
		208—209° Déville	
Zimmtsäurehydrat . .	291°	290° Dum. u. Pélig.	30°
Zimmts. Aethyloxyd	261	260 Marchand	
Chloressigsäure . . .	194°	195—200° Dumas	31—36°
Chloressigsäureäther	164	164° Leblanc	
Oxalsäurehydrat . .	212°	216° Schlesinger	33°
Oxals. Aethyloxyd	182	183—184° Dumas	
		u. Boullay	
Bernsteinsäurehydrat	244°	235° d'Arcet	21°
Bernsteins. Aethyloxyd	214	214 d'Arcet, Fehling	

Für die beiden letzteren Paare mag es zweifelhaft seyn, ob sie wirklich in diese Gruppe gehören, um so mehr, als ihre Condensation in Gasform die doppelte von denjenigen der übrigen Verbindungspaare ist. Vergl. §. 5. Für die ersteren Paare scheint die angegebene Relation jedoch wohl verbürgt, denn die Siedhitze des Benzoësäurehydrats und Zimmtsäurehydrats und ihrer Aetherverbindungen scheint sehr richtig bekannt zu seyn, wie aus den im nachfolgenden §. zusammengestellten Relationen hervorgeht. (Man vergl. §. 40 meiner Schrift.)

§. 15.

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Benzoësäurehydrat	239°	239° Mitscherlich	51°
Zimmtsäurehydrat	291	290 Dum. u. Pélig.	
Benzoës. Aethyloxyd	209°	209° Dum. u. Pélig.	51—52°
		208—209° Déville	
Zimmts. Aethyloxyd	261	260° Marchand	
Benzin	86°	86° Mitscherlich	54°
Cinnamin	138	140 Gerhardt und Cahours	
		140 d'Arcet	

Diese unstreitig analogen Verbindungen unterscheiden sich jedesmal um den Kohlenwasserstoff C_4H_4 ihrer Elementarzusammensetzung nach, und im Mittel um 52° in der Siedhitze. Wenn man keine Ursache hat, in einer solchen Uebereinstimmung nur ein höchst sonderbares Spiel des Zufalls zu sehen, so muß sie als eine Bürgschaft für die Genauigkeit der Beobachtungen angesehen werden. Hierdurch halte ich denn auch die Gruppe des §. 14 für verbürgt, und ich kann mich daher der Ansicht Kopp's nicht anschließen, daß sie mit der Gruppe des §. 13 identisch sey.

§. 16. Mit keiner von beiden obigen Gruppen stimmt überein die Siedhitzedifferenz der Cuminsäure, Aconitsäure, Korksäure, Zimmtsäure und ihrer entsprechenden Aethyloxydverbindungen. Mit Ausnahme der Cuminsäure und des Cuminsäureäthers, liegt die beobachtete Siedhitze der übrigen Aetherarten jedesmal höher, als die der entsprechenden Säure; es zeigt sich jedoch in all diesen Differenzen keinerlei Uebereinstimmung.

§. 17. Der Vergleich der Siedpunkte der Methylverbindungen und der entsprechenden Säurehydrate, welche sich ihrer Elementarzusammensetzung nach um Ein Aequivalent des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 unterscheiden,

ergiebt nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen folgende mit Bestimmtheit charakterisirte Gruppe, in welcher die Siedhitze des Aethers jedesmal um 62° niedriger ist, als die Siedhitze des Säurehydrats.

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Ameisensäurehydrat	99°	99° Liebig 100° Bineau	$61-64^{\circ}$
Ameisens. Methyloxyd	37°	$36-38^{\circ}$ Dumas und Péligot	
Essigsäurehydrat	120°	120° Liebig	62°
Essigs. Methyloxyd	58	58 Dum. u. Pélig.	
Buttersäurehydrat	162°	164° Pélouze u. Gél.	62°
Butters. Methyloxyd	100	102 Pélouze u. Gél.	

Diese Gruppe hat Kopp bereits aufgestellt, welcher die Differenz zu 63° annimmt.

§. 18. Wenn die in den §§. 5 und 14 mit einiger Wahrscheinlichkeit aufgestellten Gruppen Grund haben, so giebt es eine Gruppe von Methyloxydverbindungen, deren Siedhitze um 46° niedriger ist, als die Siedhitze der entsprechenden Säurehydrate. Dahin würden gehören:

Substanz.	Ber. Siedh.	Beobachtete Siedhitze.	Beobachtete Differenz.
Benzoësäurehydrat	239°	239° Mitscherlich	41°
Benzoës. Methyloxyd	193	198 Dum. u. Pélig.	
Oxalsäurehydrat	212°	216° Schlesinger	55°
Oxals. Methyloxyd	166	161 Dum. u. Pélig.	
Bernsteinsäurehydrat	244°	235° d'Arcet	37°
Bernsteinsaur. Methyl- oxyd	198	198 Fehling	

Für die beiden letzteren Paare kann ihre Stellung aus früher erwähnten Gründen zweifelhaft seyn; für das erstere Paar ist wenigstens gewiß, daß es nicht in die Gruppe §. 17 eingereiht werden kann. Kopp glaubt

auch diese Gruppe gänzlich mit der vorigen in Eine zusammenstellen zu dürfen.

§. 19. Noch ist beobachtet die Siedhitze des Schwefelsäurehydrats und des schwefelsauren Methyloxyds; erstere zu 288° von Davy und 327° von Dalton, letztere zu 188° von Dumas und Pélégot. Die Differenz berechnet sich hiernach zu 100° bis 138° . Das Paar schließt sich offenbar keiner der vorigen Gruppen an.

§. 20. Ich glaube nicht, daß die Differenzen aller im Vorstehenden erwähnten Gruppen auf 1° oder 2° sicher aufgefunden seyn können, manche Substanzen werden in Folge verbesserter Beobachtungen eine andere Stellung erhalten, als ihnen hier angewiesen werden mußte. Aber ich glaube doch, daß ich *keine Gruppe* aufgestellt habe, die sich nicht als solche in Zukunft rechtfertigen werde, wenn ich nicht etwa die beiden Reihen von Kohlenwasserstoffen des §. 11 von dieser Behauptung ausnehmen möchte. Die Gruppen zu ermitteln, welche sich aus den jetzt vorliegenden Beobachtungen feststellen lassen, war die Aufgabe, die ich im Vorstehenden zu lösen versucht habe.

Mannheim, den 16. November 1844.