

Ueber eine neue Klasse organischer Radicale; nach A. Wurtz.

Die sogenannten Alkoholradicale, für welche die Möglichkeit der Darstellung in dem freien Zustande so lange bezweifelt wurde, sind bekanntlich durch Frankland und durch Kolbe isolirt worden. Die Zersetzung ihrer Jodverbindungen mittelst Zink, die Electrolyse flüchtiger Säuren von der Formel $C_nH_nO_4$, gaben zuerst die Mittel ab, mehrere von ihnen in dem freien Zustande darzustellen. Bezüglich der Formeln, welche ihnen beizulegen seien, waren die Ansichten getheilt. Während die Entdecker dieser Substanzen ihnen auch im freien Zustand die Formel und das Atomgewicht (C_4H_8 , dem Aethyl, $C_{10}H_{11}$, dem Amyl u. s. w.) beilegten, welche den in Verbindung enthaltenen Radicalen unzweifelhaft zukommen, waren andere Chemiker der Ansicht, den abgeschiedenen Radicalen komme die verdoppelte Formel und das zweifache Atomgewicht zu (C_8H_{10} , dem Aethyl, $C_{20}H_{22}$, dem Amyl u. s. w.). Die letztere Ansicht stützte sich wesentlich darauf, dafs bei Annahme der verdoppelten Formeln diese Substanzen im Dampfzustand die gewöhnliche Condensation auf 4 Volume zeigen, und auch die Siedepunkte sich anderwärts vielfach beobachteten Regelmäßigkeiten besser anschliessen. A. Wurtz *) hat dieser Ansicht eine neue Stütze gegeben, indem er Verbindungen mehrerer Radicale unter einander darstellte, und zeigte, dafs eine Vergleichung der Eigenschaften dieser Verbindungen, für welche die Formeln und die Condensation auf 4 Volume im Gaszustand nicht zweifelhaft sein können, mit den Eigenschaften der s. g. einfachen Radicale unbedingt dafür spricht, auch den letzten

*) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 275.

gleiche Condensation und somit die verdoppelten Formeln beizulegen. Nach dieser Ansicht müssen bei dem Freiwerden eines Radicals aus einer Verbindung zwei solche Atomgruppen, wie sie das in Verbindungen enthaltene Radical constituiren, zu einem Atom des isolirten Radicals zusammentreten (bei der Zersetzung des Jodamyls $C_{10}H_{11}J$ z. B. zwei Atome $C_{10}H_{11}$ zu freiem Amyl $\frac{C_{10}H_{11}}{C_{10}H_{11}} = C_{20}H_{22}$); Wurtz hat die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise durch den Nachweis bestätigt, daß sich durch dieselben Mittel, durch welche s. g. einfache Radicale erhalten werden, auch Verbindungen von zwei verschiedenen*) erhalten lassen, z. B. von Aethyl und Amyl, $\frac{C_4H_9}{C_{10}H_{11}} = C_{14}H_{16}$.

Diese gemischten Radicale erhielt Wurtz, indem er eine Mischung äquivalenter Mengen von den Jodverbindungen zweier Radicale mittelst Natrium zersetzte, oder durch die Electrolyse einer Mischung von zwei Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$. Die von ihm hinsichtlich dieser gemischten und einiger s. g. einfacher Radicale erhaltenen Resultate sind folgende.

Butyl. — Dieser Kohlenwasserstoff war von Kolbe durch Electrolyse des valeriansauren Kalis, von Wurtz später durch Zersetzung des Jodbutyls mittelst Kalium dargestellt worden. Wurtz findet es jetzt vortheilhafter, bei der letzteren Darstellungsweise Natrium an der Stelle des Kaliums anzuwenden, da das erstere weniger stürmisch auf

*) Solche gemischte Radicale als Beweise dafür, daß auch den s. g. einfachen Radicalen im isolirten Zustand Condensation auf 4 Volume und dem entsprechend verdoppelte Formeln beizulegen seien, suchte bereits 1851 (diese Annalen LXXVII, 182) A. W. Hofmann darzustellen; bei dem Erhitzen von Jodamyl und Zinkäthyl in zugeschnolzenen Röhren wurde indessen kein Aethylamyl erhalten.

das Jodbutyl einwirkt und sich dann eine geringere Menge secundärer gasförmiger Zersetzungsproducte bildet. Er empfiehlt, Jodbutyl mit etwas überschüssigem Natrium (auf 100 Theile Jodbutyl 13 bis 14 Theile Natrium) in einen Kolben zu bringen, auf welchen eine mittelst Eiswasser kalt zu haltende Kühlröhre gesteckt wird, so daß das Verdampfende condensirt wird und in den Kolben zurückfließt. Die Einwirkung beginnt schon in der Kälte, unter Wärmeentwicklung; das Natrium bläht sich auf und überzieht sich allmählig mit einer blauen Schichte. Man befördert dann die schwächer werdende Einwirkung durch Erhitzen, und erhält die Flüssigkeit im Sieden, bis die blaue Färbung des Natriums wieder verschwunden ist und der Kolben eine weiße Masse, mit Butyl getränktes Jodnatrium, enthält. Aus dem Kolben wird alsdann in einem bis 150° zu erhaltenden Oelbad das Butyl abdestillirt, und das Destillat über Natrium rectificirt, bis dieses in der siedenden Flüssigkeit vollkommen metallglänzend bleibt und nicht mehr (durch einen Rückhalt der Flüssigkeit an Jodbutyl) angegriffen wird. Das bei der letzten Rectification zwischen 105 und 108° Uebergende ist reines Butyl. Dasselbe siedet bei 106°; es hat bei 0° das spec. Gewicht 0,7057; seine Dampfdichte wurde = 4,070 gefunden, während sie sich nach der Formel $\frac{C_8H_9}{C_8H_9} = C_{16}H_{18}$, einer Condensation auf 4 Volume entsprechend, zu 3,939 berechnet. — Aus dem Butyl liefs sich keine Butylverbindung darstellen. Chlor und Brom wirken darauf zwar ein, aber unter Bildung von Substitutionsproducten und Chlor- oder Bromwasserstoff. Antimonsuperchlorid wirkt ein unter Bildung von Chlorwasserstoff und nicht näher untersuchten chlorhaltigen Producten. Phosphorsuperchlorid wird durch Butyl erst bei längerem Kochen zersetzt, unter Bildung von Phosphorchlorür, gechlortem Butyl und Chlorwasserstoff. Bei dem

Ueberleiten der Dämpfe von Jod und Butyl über Platinschwamm, welcher in einer Röhre auf etwa 300° erhitzt war, bildete sich eine reichliche Menge Jodwasserstoff und eine geringe Menge einer jodhaltigen organischen Verbindung, wahrscheinlich eines Substitutionsproductes. Chlorwasserstoff wirkt auf Butyl weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in einem Bade von beinahe siedendem Oel ein.

Amyl wurde in ganz gleicher Weise wie das Butyl dargestellt. Das Jodamyl erleidet in der Kälte keine Zersetzung durch das Natrium; beim Erwärmen geht die Einwirkung wie bei dem Jodbutyl vor sich. Die von dem gebildeten Jodnatrium im Oelbad abdestillirte Flüssigkeit wurde über Natrium rectificirt und das bei 158° Uebergehende besonders aufgefangen. Das so dargestellte Amyl ist eine farblose, leichthewegliche, etwas aromatisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,7413 bei 0° und 0,7282 bei 20°; der Siedepunkt liegt bei 158°. Die Zusammensetzung ist $\frac{C_{10}H_{11}}{C_{10}H_{11}} =$

$C_{20}H_{22}$:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	84,20	84,50
Wasserstoff	15,65	15,50
	<u>99,85</u>	<u>100,00.</u>

Die Dampfdichte wurde = 4,956 gefunden und berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume zu 4,907. Das Amyl dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, doch in wechselndem Grade bei Präparaten, die mittelst Jodamyl aus verschiedenen Proben Amylalkohols dargestellt waren*). Es löst sich weder in englischer noch in rauchender Schwefelsäure; bei längerem Zusammenstehen mit der letzteren tritt Schwärzung und zuletzt Entwicklung von schwef-

*) Vgl. S. 255 f. dieses Bandes der Annalen.

liger Säure ein. Bei dem Einleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in mittelst einer Kältemischung kalt gehaltenes Amyl tritt langsame Einwirkung unter Schwärzung und Entwicklung von schwefliger Säure ein, ohne dafs sich indefs eine gepaarte Schwefelsäure bildet. Salpetersäurehydrat löst bei anhaltendem Sieden, wenn man das Verdampfende stets condensirt zurückfliessen läfst, das Amyl auf; die Lösung schied nach dem Neutralisiren mit kohlen saurem Kali und Concentriren eine neutrale, in Wasser schwerlösliche, gelbe Substanz aus, und erstarrte zuletzt zu einer krystallinischen Masse von salpetersaurem Kali, die an wasserfreien Alkohol eine geringe Menge eines gelben deliquescirenden Kalisalzes abgab, von welchem nur eine zur Analyse nicht hinreichende Menge erhalten wurde; Valeriansäure liefs sich unter diesen Oxydationsproducten nicht nachweisen. Antimon-superchlorid wirkt auf das Amyl unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von Substitutionsproducten ein. Bei dem Erhitzen von Amyl mit gepulvertem Quecksilberchlorid wird dieses bei etwa 250° reducirt, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, aber ohne dafs sich Chloramyl bildet. Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff wirken selbst bei 300° nicht auf das Amyl ein. — Phosphorsuperchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Amyl nicht ein; beim Erhitzen wird es gelöst und beim Erkalten scheidet es sich fast unverändert wieder ab; erst bei längerem Sieden wird das Amyl zersetzt, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Phosphorchlorür und unter Bildung von Substitutionsproducten. Als 7 Th. Amyl mit 21 Th. Phosphorsuperchlorid (im Aequivalentverhältnifs 1 zu 2) im Kochen erhalten wurden, bis die Flüssigkeit sich zu färben begann, der Rückstand mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen wurde, stieg das Thermometer rasch auf 210° , und zwischen 210 und 215° ging ein Destillat mit

58,26 pC. C und 10,61 pC. H, zwischen 215 und 220° ein Destillat mit 57,04 pC. C und 9,80 pC. H über; der Formel $C_{20}H_{20}Cl_2$ entsprechen 56,92 pC. C, 9,48 pC. H und 33,60 pC. Cl (die Bildung dieses Products erklärt sich nach der Gleichung: $2 PCl_5 + C_{20}H_{22} = 2 HCl + 2 PCl_3 + C_{20}H_{20}Cl_2$). Bei mehrtägigem Kochen von 5 Th. Amyl mit 30 Th. Phosphorsuperchlorid (im Aequivalentverhältnifs 1 zu 4), so dafs die weniger flüchtigen Dämpfe verdichtet wurden und zurückflossen, verschwand das letztere allmählig, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Phosphorchlorür; als sich die Flüssigkeit zu färben begann, wurde das Sieden unterbrochen, das Product mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen destillirt; das über 270° Uebergehende bildete eine neutrale, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Flüssigkeit, von gröfserem spec. Gewicht als Wasser, und von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}Cl_4$ (gefunden 41,80 pC. C und 6,86 pC. H; berechnet 42,85 pC. C, 6,42 H und 50,73 pC. Cl). Bei dem Erhitzen der letzteren Flüssigkeit mit alkoholischer Kalilösung in einer zugeschmolzenen Glasröhre bildet sich Chlorkalium, und nach Zusatz von Wasser schied sich eine örlartige Flüssigkeit aus, die gegen 220° überdestillirte, ohne indefs constanten Siedepunkt zu zeigen.

Aethyl-Butyl. — 40 Grm. Jodbutyl und 34 Grm. Jodäthyl wurden, wie bei dem Butyl (S. 365 f.) angegeben, mittelst 11 Grm. Natrium zersetzt; die Einwirkung trat freiwillig ein, mußte aber bald durch Erwärmen unterstützt werden. Nach dreitägigem Sieden war das Natrium zu einer weifsen Masse geworden, in welcher sich noch einige blaue Punkte unterscheiden liefsen. Bei der Destillation des Inhalts des Kolbens im Oelbad blieb das Thermometer zwischen 60 und 70° einige Zeit nahezu constant. Das unter 100° Uebergehende wurde besonders aufgefangen (zwischen 100 und 110° destillirte noch viel Butyl über), mit Natrium in eine Glasröhre einge-

schmolzen und erhitzt, und, als das geschmolzene Natrium metallglänzend blieb, nochmals destillirt. Jetzt blieb das Thermometer einige Zeit zwischen 60 und 65° annähernd constant, und durch nochmaliges Rectificiren des zwischen diesen Temperaturen Uebergegangenen wurde das Aethyl-Butyl rein erhalten. Dieses ist eine leichtbewegliche, bei 62° siedende Flüssigkeit von 0,7011 spec. Gewicht bei 0°, deren Dampfdichte = 3,053 gefunden wurde, während sie sich nach der Formel $\frac{C_4H_5}{C_8H_6} = C_{12}H_{14}$ für eine Condensation auf 4 Volume zu 2,972 berechnet. Dieser Formel entsprach auch die gefundene Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	83,48	83,72
Wasserstoff	16,50	16,28
	<hr/>	<hr/>
	99,98	100,00.

Aethyl-Amyl. — 70 Grm. Jodamyl und 60 Grm. Jodäthyl wurden mittelst 14 Grm. Natrium zersetzt; in einer anderen Operation wurden 34 Grm. Jodamyl und 27 Grm. Jodäthyl durch 8 Grm. Natrium zersetzt. Als die Einwirkung beinahe beendet war, wurden zu dem Product 50 Grm. Jodamyl, 40 Grm. Jodäthyl und 12 Grm. Natrium zugesetzt, und mit dem Erhitzen fortgefahren. Die Zersetzung der ganzen Mengen Jodamyl (154 Grm.) und Jodäthyl (127 Grm.) durch Natrium (34 Grm.) nicht auf einmal vorzunehmen, zog Wurtz defshalb vor, um eine allzuheftige Einwirkung zu vermeiden. Nach vollendeter Zersetzung wurde das Product im Oelbad der Destillation unterworfen, das unter 120° Uebergehende besonders aufgefangen, zur vollständigen Zersetzung etwa noch vorhandener organischer Jodverbindungen mit überschüssigem Natrium in eine starke Glasröhre eingeschmolzen und auf 120° erhitzt, und dann abdestillirt; durch wiederholte fractionirte Destillation wurde eine zwischen 87,5 und 89°,5, größtentheils bei 88° übergehende Flüssigkeit,

das Aethyl-Amyl, erhalten. Dieses hat bei 0° das spec. Gewicht 0,7069; seine Dampfdichte wurde = 3,522 gefunden und berechnet sich nach der Formel $\frac{C_4 H_5}{C_{10} H_{11}} = C_{14} H_{16}$ für eine Condensation auf 4 Volume zu 3,455. Dieser Formel entsprach auch die Zusammensetzung :

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	84,01	84,04	84,00	84,00
Wasserstoff	16,18	15,83	16,41	16,00
	100,19	99,87	100,41	100,00.

Das Aethyl-Amyl dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, wie alle Amylverbindungen, mit Ausnahme des Amylalkohols, welcher sie nach links dreht. Es wird bei seinem Siedepunkt (88°) durch Phosphorsuperchlorid nur wenig angegriffen; erst beim Erhitzen der in eine Glasröhre eingeschmolzenen Substanzen über 100° tritt kräftigere Einwirkung ein, deren Producte nicht untersucht werden konnten, weil die Röhre explodirte.

Butyl-Amyl. — 160 Grm. einer Mischung von Jodbutyl und Jodamyl wurden durch 20 Grm. Natrium zersetzt; bei dem Abdestilliren des Products ging der größte Theil zwischen 130 und 140° über, und durch oft wiederholte fractionirte Destillation wurde das Butyl-Amyl als eine bei 132° siedende Flüssigkeit von 0,7247 spec. Gewicht bei 0° erhalten. Der Formel $\frac{C_8 H_9}{C_{10} H_{11}} = C_{18} H_{20}$ entsprach die Dampfdichte (gefunden 4,465, berechnet 4,423) und die Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	84,38	84,37
Wasserstoff	15,77	15,63
	100,15	100,00.

Butyl-Caproyl wurde erhalten durch die Electrolyse einer mit reinem kohlen-saurem Kali neutralisirten Mischung von

100 Grm. Oenanthylsäure und 120 Grm. Valeriansäure. Die concentrirte Lösung wurde bei 0° durch den von 6 Bunsen'schen Elementen gelieferten Strom zersetzt. Zweifach-kohlensaures Kali schied sich hierbei aus, und auf der alkalischen Flüssigkeit bildete sich eine Schichte einer durchdringend riechenden ölartigen Flüssigkeit, die nach dem Entwässern mittelst Chlorcalciums der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Wenig nur (wahrscheinlich Caproën) ging unter 100° über, ein anderer Theil (namentlich Butyl) zwischen 100 und 140°, das Meiste bei 140 bis 180°, und zuletzt noch etwas zwischen 180 und 220°. Aus dem zwischen 140 und 180° Uebergegangenen wurden durch wiederholte fractionirte Rectification zuletzt zwei Portionen, eine zwischen 150 und 155° und eine zwischen 155 und 160° übergehende, erhalten; die erstere ergab die Dampfdichte 4,866, die letztere 4,917. Nach der Formel $\frac{C_8 H_6}{C_{12} H_{13}} = C_{20} H_{21}$ berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume die Dampfdichte zu 4,907. Mit dieser Formel stimmten auch die Resultate der Analyse :

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	84,93	—	84,44
Wasserstoff	15,54	15,50	15,35
	100,47		99,79
			100,00.

Das zwischen 180 und 220° Uebergegangene enthielt *Caproyl* $\frac{C_{12} H_{13}}{C_{12} H_{13}} = C_{24} H_{26}$; nachdem es einige Zeit in Berührung mit Kalium im Sieden erhalten worden war, ergab es die Dampfdichte 5,983 (sie berechnet sich zu 5,874) und die Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	84,25	84,70
Wasserstoff	15,49	15,30
	99,94	100,00.

Methyl-Caproyl bildet sich bei der Electrolyse einer Mischung von essigsaurem und önanthylsaurem Kali nur in ge-

ringer Menge, wohl weil die Oenanthylsäure weit leichter durch den electrischen Strom zersetzt wird, als die Essigsäure. Aus der sich bildenden ölartigen Flüssigkeit wurde bei fractionirter Destillation der gegen 85° übergehende Theil für sich gesammelt; er ergab die Dampfdichte 3,426, während sie sich nach der Formel $\frac{C_2 H_3}{C_{12} H_{13}} = C_{14} H_{16}$ zu 3,455 berechnet, und bei der Analyse die Zahlen :

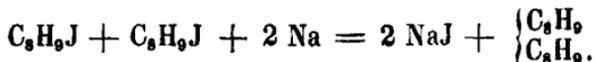
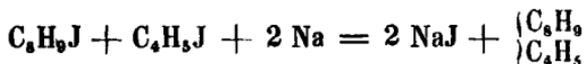
	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	84,40	84,63	84,00
Wasserstoff	15,57	15,44	16,00
	99,97	100,07	100,00.

Die hier untersuchte Flüssigkeit war somit Methyl-Caproyl, doch nicht im ganz reinen Zustand.

Wurtz stellt die physikalischen Eigenschaften der s. g. einfachen und der s. g. gemischten Radicale zusammen, um zu zeigen, daß dieselben Glieder regelmäßiger Reihen sind, und daß für die s. g. einfachen Radicale die verdoppelten Formeln anzunehmen sind, wenn der regelmäßige Zusammenhang zwischen den Formeln und den Eigenschaften nicht unterbrochen werden soll. Diefs geht aus folgender Zusammensetzung hervor :

Radical	Formel	Spec. Gew. bei 0°	Dampfdichte		Siedep.
			beobachtet	berechnet	
Aethyl-Butyl	$C_{12} H_{14} = \begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_8 H_9 \end{matrix}$	0,7011	3,053	2,972	62°
Aethyl-Amyl	$C_{14} H_{16} = \begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_{10} H_{11} \end{matrix}$	0,7069	3,522	3,455	88
Methyl-Caproyl ?	$C_{14} H_{16} = \begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_{12} H_{13} \end{matrix}$?	3,426	3,455	82 ?
Butyl . . .	$C_{16} H_{18} = \begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_8 H_9 \end{matrix}$	0,7057	4,070	3,939	106
Butyl-Amyl	$C_{18} H_{20} = \begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_{10} H_{11} \end{matrix}$	0,7247	4,465	4,423	132
Amyl . . .	$C_{20} H_{22} = \begin{matrix} C_{10} H_{11} \\ C_{10} H_{11} \end{matrix}$	0,7413	4,956	4,907	158
Butyl-Caproyl	$C_{20} H_{22} = \begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_{12} H_{13} \end{matrix}$?	4,917	4,907	155
Caproyl . .	$C_{24} H_{26} = \begin{matrix} C_{12} H_{13} \\ C_{12} H_{13} \end{matrix}$	0,7574	5,983	5,874	202 ?

Ebenso führt die Betrachtung, wie die s. g. einfachen und wie die s. g. gemischten Radicale entstehen, nur dann zu ähnlichen Resultaten, wenn man für die ersteren die verdoppelten Formeln annimmt; z. B. für die Bildung des Aethyl-Butyls und des Butyls :



Wurtz bespricht weiter, daß die Annahme der verdoppelten Formeln für die im freien Zustand befindlichen Radicale zu der Folgerung führt, auch der Wasserstoff, welchen diese Radicale in Verbindungen vertreten können, sei im freien Zustand als H_2 zu betrachten; eine Ansicht, welche schon früher von andern Chemikern als wahrscheinlich betrachtet wurde. Er knüpft hieran weitere Betrachtungen über die Eintheilung der Verbindungen nach verschiedenen Typen. Er vergleicht Quantitäten der verschiedenen Substanzen, welche gleiche Volume (nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise 4 Volume) im gas- oder dampfförmigen Zustand erfüllen. O_4 erfüllt ein eben so großes Volum als H_2 und als H_2O_2 ; er betrachtet den freien Sauerstoff als O_2O_2 , und nimmt an, daß bei der Bildung von Wasser der Wasserstoff auf die Hälfte des Volums, das ihm im freien Zustande zukommt, verdichtet wird und H_2 dann O_2 im Sauerstoff O_2O_2 ersetzt. Für das Ammoniak NH_3 nimmt er an, es stehe zum freien Stickstoff NN in der Beziehung, daß in diesem N durch H_3 ersetzt sei und zwar H_3 hier denselben Raum wie N erfülle, d. h. auf $\frac{1}{3}$ der Raumerfüllung im freien Zustande condensirt sei; man kann sich auch vorstellen, in H_3H_3 , welche auf $\frac{1}{3}$ der Raumerfüllung im freien Zustand (auf 4 Volume) condensirt sind, sei H_3 durch N ersetzt. Durch weiter fortgesetzte Betrachtungen, daß dieselbe Substanz in verschie-

denen Condensationszuständen in Verbindungen enthalten sein könne und dafs mitunter Eine Atomgruppe mehrere andere vertreten könne, kommt Wurtz dahin, die Körper nach verschiedenen Typen zu ordnen, welche die Beziehungen derselben zu einander ausdrücken sollen. Als solche Gruppen von Verbindungen nimmt er z. B. an :

Typus MM	Typus M ₂ M ₂	Typus 2 M ₁ M ₁
HH Freier Wasserst.	O ₂ O ₂ Freier Sauerst.	C ₄ O ₄ O ₄ Oxalsäure
HCl Chlorwasserst.	H ₂ O ₂ Wasser	H ₂ O ₄
C ₄ H ₅ Cl Chloräthyl	C ₄ H ₅ O ₂ Alkohol	C ₂ O ₂ O ₄ Kohlens.
	H	H ₂
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

Diese Classification, welche in vielen Punkten mit der von Gerhardt aufgestellten übereinstimmt, führt Wurtz in den Typen 3 M₂M₂, M₃M₃, 2 M₃M₃, 3 M₃M₃... weiter durch; er hebt hervor, wie nach ihr jede Verbindung wesentlich *binär* constituirt erscheint, und dafs der Gegensatz der Ansichten, ob alle Verbindungen aus dem dualistischen oder aus dem unitarischen Gesichtspunkt zu betrachten seien, sich eben so ausgleiche, wie die früher sich entgegenstehenden Ansichten der Radicaltheorie und der Substitutionstheorie.

Ueber das Populin; nach R. Piria *).

Das von Braconnot 1830 in der Rinde und den Blättern von *Populus tremula* entdeckte Populin bildet, wenn es aus wässeriger oder weingeistiger Lösung krystallisirt ist,

*) Im Auszug aus Il nuovo Cimento I, 198. Eine kurze Mittheilung über die Resultate dieser Untersuchung gab Piria in diesen Annalen LXXXI, 245.