

Einleitung.

Die chemischen Verbindungen, die wir im ersten Bande dieses Werkes abgehandelt haben, werden anorganische genannt, weil sie sich vorzugsweise in der anorganischen Natur als Bestandtheile der Gesteinsarten, Mineralien, der Luft, des Wassers u. s. w. finden, oder weil sie aus anorganischen Materialien dargestellt werden. Diese Verbindungen sind übrigens keineswegs auf die anorganische Natur ausschliesslich beschränkt, denn mehrere davon sind auch Bestandtheile der Pflanzen und Thiere. Werden pflanzliche oder thierische Stoffe, wie z. B. Holz, Blut u. dgl., verbrannt, so bleiben ihre anorganischen Bestandtheile, weil sie unverbrennlich sind, als Asche zurück. Diese Asche beträgt aber bei den meisten derartigen Stoffen nur wenige Procente, und der bei Weitem grössere Antheil derselben ist verbrennlich: er besteht aus organischen

Organische
Materien.

Welcher Art sind nun diese organischen Materien?

Wenn wir pflanzliche oder thierische Stoffe in den Kreis der chemischen Untersuchung ziehen, so finden wir, dass sich daraus durch Operationen, nicht unähnlich denjenigen, deren wir uns zur Isolirung anorganischer chemischer Verbindungen aus Gemengen bedienen, zahlreiche Körper darstellen lassen, die alle Merkmale chemischer Verbindungen an sich tragen, obgleich sie sich von den anorganischen Verbindungen in mehrfacher Beziehung nicht unwesentlich unterscheiden.

Mit den anorganischen Verbindungen stimmen sie darin überein, dass sie ihre Bestandtheile, den allgemeinen stöchiometrischen Gesetzen folgend, nach Aequivalenten enthalten, dass sie ferner durch ihre gegenseitige Einwirkung auf einander ebensowohl als auch durch die Einwirkung anorganischer Reagentien Veränderungen und Umsetzungen erleiden, die sich auf die Affinitätsgesetze zurückführen lassen. So wie die anorganischen Verbindungen sind sie endlich theils krystallisirt, theils amorph, zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig, — viele sind wohlcharakterisirte Säuren, andere dagegen Salzbasen, wieder andere indifferent. In

wiefern sie sich von den anorganischen Verbindungen unterscheiden wird weiter unten erörtert werden.

Organi-
sche Verbin-
dungen.

Derartige Verbindungen hat man organische Verbindungen genannt. Indem man früher glaubte, dass solche Verbindungen nur durch den Lebensprocess erzeugt werden könnten, nahm man an, dass zu ihrer Bildung Kräfte *sui generis* erfordert würden, die nur im lebenden Organismus thätig seien.

Dieselben
lassen sich
vielfach
auch
künstlich
ausserhalb
des Orga-
nismus in
unseren
Laborato-
rien dar-
stellen.

Diese Ansicht hat sich als irrig erwiesen. Zahlreiche organische Verbindungen, die wir als Bestandtheile pflanzlicher oder thierischer Organismen kennen, lassen sich auch künstlich, ausserhalb des Organismus und ohne Mitwirkung desselben, durch rein chemische Umsetzung darstellen. So ist z. B. der Traubenzucker: eine derartige organische Verbindung, ein Bestandtheil des Traubensaftes, vieler süß schmeckender Früchte und gewisser thierischer Secrete. Hier wird er unzweifelhaft durch den Lebensprocess erzeugt. Allein dieser Traubenzucker lässt sich mit allen seinen Eigenschaften auf mehrfache Weise künstlich in unseren Laboratorien darstellen, so z. B. aus Stärkemehl, Holz, Papier, Lumpen und zahlreichen Bitterstoffen.

Organi-
sche Verbin-
dungen
im weite-
ren und
engeren
Sinne.

Indem wir solche dem pflanzlichen oder thierischen Organismus entstammende sogenannte organische Verbindungen mit anderen organischen oder anorganischen Verbindungen unter Umständen zusammenbringen, die die Thätigkeitsäusserungen der chemischen Affinität begünstigen, entstehen daraus durch reciproke Affinität, durch Oxydation, Austausch der Bestandtheile, überhaupt durch chemische Reaction unzählige neue Verbindungen, die in dem Modus ihrer Zusammensetzung ebensowohl wie in ihrem allgemeinen Verhalten mit denjenigen Substanzen, aus denen sie entstanden sind, vollkommene Uebereinstimmung zeigen, obgleich sie durch den Lebensprocess nicht erzeugt sind, und auch häufig noch nie als Bestandtheile der Organismen nachgewiesen wurden. So können wir aus dem oben bereits erwähnten Traubenzucker durch eine gewisse Behandlung desselben Weingeist oder Alkohol darstellen, eine Verbindung, die sich in der Art ihrer Zusammensetzung und ihrem allgemeinen Verhalten ebenso nahe an den Traubenzucker anschliesst, als sie sich von den anorganischen Verbindungen entfernt.

Diese Thatsachen haben die Chemiker genöthigt, den Begriff der organischen Verbindungen weiter auszudehnen, und in der That versteht man gegenwärtig darunter:

- 1) Chemische Verbindungen von gewisser Zusammensetzung, die zunächst durch den Lebensprocess pflanzlicher oder thierischer Organismen erzeugt werden, aber häufig auch auf künstlichem Wege dargestellt werden können.
- 2) Solche chemische Verbindungen, die aus den unter 1 bezeichneten auf sehr mannigfache Weise entstehen, aber in der Art ihrer Zusammensetzung und ihrem allgemeinen Verhalten mit den organischen Verbindungen im engeren Sinne noch übereinstimmen.

Worin besteht nun die Eigenthümlichkeit organischer Verbindungen, und in welchen Punkten unterscheiden sie sich von den unorganischen? — Dieses zu erörtern, ist nun unsere Aufgabe.

Zusammensetzung der organischen Verbindungen.

Die Grundstoffe, aus welchen die organischen Verbindungen bestehen, sind keineswegs der organischen Natur eigenthümliche, denn sie treten auch als Bestandtheile der anorganischen Körper auf.

Fassen wir den Begriff der organischen Verbindungen in dem oben angedeuteten weiteren Sinne, so giebt es von den 61 bis nun bekannten Grundstoffen kaum einen, den man sich nicht als Bestandtheil einer derartigen organischen Verbindung denken könnte. In der That sind viele Grundstoffe auch factisch als fähig erkannt, als Bestandtheile in organische Verbindungen einzutreten.

Bestandtheile organischer Verbindungen im weiteren Sinne können alle Elemente sein.

Andererseits dagegen bestehen die organischen Verbindungen im engeren Sinne, jene nämlich, welche Bestandtheile des pflanzlichen oder thierischen Organismus sind, trotz ihrer grossen Mannigfaltigkeit aus nur sehr wenigen Grundstoffen, es sind nämlich nur fünf, aus welchen sie zusammengesetzt sind.

Bestandtheile der organischen Verbindungen im engeren Sinne sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Diese fünf Grundstoffe sind: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Wenn wir dagegen diese organischen Verbindungen im engeren Sinne unter geeigneten Bedingungen der Einwirkung anderer Grundstoffe, oder auch wohl anorganischer Verbindungen derselben aussetzen, so erhalten wir dadurch eben organische Verbindungen im weiteren Sinne, welche Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, ja selbst Metalle enthalten können.

Alle organischen Verbindungen ohne Ausnahme, die im engeren wie die im weiteren Sinne enthalten Kohlenstoff. Da die wenigen Kohlenstoffverbindungen, welche bei den anorganischen Verbindungen abgehandelt zu werden pflegen: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas, ölbildendes Gas, Kohlensulfid, ohne dass dadurch irgend einer Thatsache Gewalt angethan würde, ebenso gut bei den organischen Verbindungen beschrieben werden könnten, so kann man den Kohlenstoff das organische Element nennen, und die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen definiren.

Alle organischen Verbindungen ohne Ausnahme enthalten Kohlenstoff.

Organische Verbindungen wären dieser Anschauung zu Folge die Verbindungen des Kohlenstoffs, und es würden dadurch alle Unterscheidungen zwischen natürlich vorkommenden und künstlich erzeugten organischen Verbindungen, zwischen solchen im engeren und solchen im weiteren Sinne überflüssig, es würde ferner dadurch die Frage, ob ausser ihrem Kohlenstoffgehalte die organischen Verbindungen auch sonst noch wesentliche Eigenthümlichkeiten darbieten, zu einer solchen von nur secundärer Bedeutung.

Es unterliegt auch gar keinem Zweifel, dass der Kohlenstoffgehalt und die daraus folgende Verbrennlichkeit der organischen Verbindungen als das durchgreifendste und stichhaltigste Unterscheidungsmoment anzusehen ist, namentlich wenn wir Kohlensäure, Kohlenoxyd u. s. w. als in ihrer Zusammensetzung von den organischen Verbindungen nicht wesentlich verschieden betrachten, und es ist sicher, dass es in vielen Fällen schwer hält, abgesehen von dem Kohlenstoffgehalte, aus anderen Charakteren eine allgemein gültige Begriffsbestimmung organischer Verbindungen zu construiren. So wie es zuweilen schwierig ist zu entscheiden, ob Thier ob Pflanze, so hält es auch oft schwer, zu sagen, ob eine Verbindung zu den organischen oder zu den anorganischen zu zählen ist. Die Natur duldet auch hier, wie überall, keine scharfen Grenzen, und bildet Uebergänge, zwieschlächtige Formen, während von diesen Uebergangspunkten sich entfernend die Individualität der Stoffe immer schärfer sich ausprägt.

Es ist deshalb zu weit gegangen, wenn man, weil sich ganz allgemein gültige und durchgreifende Unterschiede zwischen organischen und anorganischen Verbindungen nicht überall geben lassen, jeden Unterschied überhaupt läugnet.

Sonstige
Charaktere
organischer
Verbindungen.

Die Charaktere, welche man als den organischen Verbindungen eigenthümliche anzuführen pflegt, sind es allerdings nicht in dem Sinne, dass aus dem Fehlen des einen oder anderen die Frage: ob organisch ob anorganisch immer zu entscheiden wäre, allein ihre Gesammtheit giebt ein Bild von der Wesenheit der ausgeprägteren Formen, sie lassen den Unterschied in dem Typus und Verhalten in den allgemeinsten Umrissen hervortreten.

Das was sich nun im Allgemeinen zur Charakteristik in dem soeben angedeuteten Sinne anführen liesse, wäre etwa Folgendes:

Sie enthalten
ihre
Elemente
fast immer
in mehreren,
oft
vielen
Aequivalenten.

Die organischen Verbindungen enthalten ihre Bestandtheile fast immer zu mehreren Aequivalenten, in multiplen Verhältnissen. So ist keine organische Verbindung bekannt, welche weniger wie 2 Aeq. Kohlenstoff enthielte, dagegen kennt man solche, welche 54, 60 und mehr Kohlenstoff-Aequivalente enthalten. Auch die übrigen Elemente treten in organischen Verbindungen meist zu mehreren Aequivalenten auf. So ist z. B. die Formel des Traubenzuckers $C_{12}H_{12}O_{12}$, d. h. ein Aequivalent desselben enthält je zwölf Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente. Die Formel der Melissinsäure, eines Bestandtheiles des Wachses, ist $C_{60}H_{60}O_4$, ein Aequivalent derselben enthält sonach sechzig Kohlenstoff-, sechzig Wasserstoff- und vier Sauerstoffäquivalente.

Man hat bestreiten wollen, dass diese Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen für selbe charakteristisch sei, und hat hervorgehoben, dass die einfachsten Körper organischer Natur gerade so viel oder sogar weniger Elemente enthalten, wie die complicirteren anorganischen Verbindungen. Das ist richtig, so ist die Formel der Ameisensäure $C_2H_2O_4$, jene des Ammoniakalauns, einer anorganischen Verbindung

dagegen $\text{Al}_2\text{S}_4\text{H}_{28}\text{O}_{40}\text{N} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3, \text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3 \cdot 24\text{HO}$, allein ebenso richtig ist es, dass alle höheren organischen Verbindungen durchweg durch ihre complexe Zusammensetzung ausgezeichnet sind, während Einfachheit der Zusammensetzung bei den anorganischen Verbindungen die Regel ist.

Keine organische Verbindung enthält, wie bereits erwähnt, weniger als zwei Aequivalente Kohlenstoff, keine, deren Formel genau ermittelt ist, eine ungerade Zahl von Kohlenstoffäquivalenten, dieselbe beträgt also stets $x 2$, sie ist ein Multiplum von zwei.

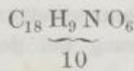
Das Aequivalent des Kohlenstoffs wird bekanntlich = 6 angenommen; da aber der Kohlenstoff in organischen Verbindungen immer zu je 2 Aequivalenten auftritt, so kann man auch wohl sagen, das Aequivalent des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen sei = 12, oder das organische Aequivalent desselben sei ein Doppeläquivalent. Dem entsprechend geben mehrere Chemiker dem Kohlenstoff in organischen Verbindungen das Symbol C_2 , in welchem der horizontale Strich ein Doppeläquivalent andeuten soll. C_2 ist demnach = 12 Gewichtstheilen ($\text{H} = 1$) oder zwei gewöhnlichen Aequivalenten. So ist die Formel des Alkohols $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$. Einige Chemiker schreiben aber dieselbe $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, in welcher C_2 natürlich = C_4 ist.

Diejenigen Chemiker, welche von einem Gegensatze von organischen und anorganischen Verbindungen nichts wissen wollen, und die organischen Verbindungen einfach als Verbindungen des Kohlenstoffs definiren, müssen consequenter Weise die wenigen gewöhnlich in der anorganischen Chemie abgehandelten Kohlenstoffverbindungen ebenfalls in der organischen Chemie abhandeln. Dem steht auch in der That ein erhebliches Bedenken nicht im Wege. Wir werden später sehen, dass Sumpfgas und ölbildendes Gas ganz entschieden zu den organischen Verbindungen gehören, und es ist sehr bemerkenswerth, dass durch die neueren Untersuchungen es sehr wahrscheinlich geworden ist, dass die Formel derjenigen Kohlenstoffverbindungen, welche nach der bisherigen Ansicht nur 1 Aeq. Kohlenstoff enthalten sollten, verdoppelt werden müsse, dass daher die Kohlensäure C_2O_4 , das Kohlenoxyd C_2O_2 , das Kohlenulfid C_2S_4 und das Chlorkohlenoxyd $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ sei. Gewinnt diese Ansicht allgemein Geltung, dann giebt es nur ein Kohlenstoffäquivalent, welches doppelt so gross wie das bisherige, nämlich = 12 ist, und alle Kohlenstoffverbindungen enthalten im Sinne der älteren Anschauung mindestens 2 Aeq. Kohlenstoff. Doch ist über diesen Punkt unter den Chemikern noch keine volle Uebereinstimmung erzielt.

Auch der Sauerstoff und der Schwefel scheinen in organischen Verbindungen nur in paaren Aequivalentzahlen aufzutreten, und es erscheint ferner bemerkenswerth, dass wenn dieses Gesetz auch für die übrigen in organischen Verbindungen vorkommenden Elemente nicht gilt, doch die

Keine organische Verbindung enthält weniger als 2 Aeq. Kohlenstoff, $\text{C}_2 = \text{C} = 12$ kann daher als das organische Aequivalent des Kohlenstoffs angesehen werden.

Summe ihrer Aequivalente meist eine gerade Zahl darstellt. So ist die Formel der Hippursäure



10

jene des Nicotins $\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{N}$

8

jene des Leucins $\text{C}_{12} \text{H}_{13} \text{N O}_4$

14

u. s. w.

Keine organische Verbindung ist unmittelbar aus ihren im freien Zustande zusammengebrachten Elementen darstellbar.

Sie zeigen wenig Beständigkeit in Form und Mischung.

Bereits weiter oben wurde auseinandergesetzt, dass wir unzählige organische Verbindungen künstlich darstellen können, und wir vermögen in der That auch natürlich vorkommende, zunächst durch den Lebensprocess erzeugte oft auf mehrfache Weise in unseren Laboratorien künstlich zu erzeugen, ja wir können selbst aus rein anorganischen Stoffen organische darstellen. Allein es ist kein Beispiel bekannt, dass man eine organische Verbindung unmittelbar aus ihren im freien Zustande zusammengebrachten Grundstoffen dargestellt hätte. Wir können z. B. Schwefelverbindungen der Metalle, Chlorverbindungen der Metalle, Verbindungen der Salzbildner mit gewissen Metalloiden, endlich viele Oxyde unmittelbar aus ihren Bestandtheilen willkürlich erzeugen, indem wir die betreffenden Elemente ohne weitere Vermittelung bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur auf einander einwirken lassen, allein organische Verbindungen sind auf diese Weise noch nicht dargestellt. Die Formel des Traubenzuckers ist $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_{12}$. Wenn wir 72 Gewichtstheile Kohle, 12 Gewichtstheile Wasserstoff und 96 Gewichtstheile Sauerstoff unter allen erdenklichen Bedingungen im freien Zustande zusammenbringen, so erhalten wir keinen Zucker, und ebenso wenig eine andere organische Verbindung auf ähnliche Weise. Es ist gewiss, dass wir auch viele anorganische Verbindungen nicht auf directe Weise darstellen können, und es zu ihrer Bildung oft nöthig ist, die Elemente *in statu nascenti* auf einander wirken zu lassen, allein das entkräftet nicht die Thatsache, dass bei organischen Verbindungen kein einziges Beispiel einer künstlichen Darstellung auf directe Weise durch einfache chemische Einwirkung der freien Grundstoffe auf einander bekannt ist.

Als eine weitere Eigenthümlichkeit organischer Verbindungen hat man ihre geringe Beständigkeit, ihre leichte Zersetzbarkeit angeführt, was man auch wohl einen labilen Schwerpunkt ihrer Bestandtheile nannte. In der That zersetzen sich viele organische Verbindungen sehr leicht, ja manche schon ohne alle äussere Einwirkung in Folge von in ihnen selbst liegenden Bedingungen; Gährung, Fäulniss, Schimmelbildung, Verwesung sind Beispiele scheinbar ohne äussere Einwirkung vor sich gehender Zersetzungen organischer Stoffe. Ebenso werden organische Verbindungen in der Regel auch viel leichter durch die Einwirkung der Wärme zer-

setzt, als dieses bei anorganischen Verbindungen der Fall zu sein pflegt. Sehr viele organische Verbindungen zersetzen sich schon bei einer Temperatur von 120 — 130°. Die leichte Zersetzbarkeit vieler organischer Verbindungen ist am Ende auch Ursache, dass wir durch Behandlung der natürlich vorkommenden organischen Stoffe mit den verschiedensten Reagentien eine so grosse Zahl neuer organischer Verbindungen darstellen können.

Andererseits aber darf nicht verschwiegen werden, dass auch viele anorganische Verbindungen mehr oder weniger leicht zersetzbar sind, wir erinnern nur an den Chlorstickstoff, Jodstickstoff, die Oxyde des Chlors, Stickstoffs und der edlen Metalle, die Stickstoffmetalle u. a. m.

Die leichte Zersetzbarkeit ist daher wohl eine Eigenschaft vieler organischer Verbindungen, keineswegs aber eine ausschliessliche charakteristische Eigenthümlichkeit derselben.

Nach dem Angeführten kann es nicht geläugnet werden, dass der Kohlenstoffgehalt und die aus dem Kohlenstoffgehalte als Consequenz folgende Verbrennlichkeit der organischen Verbindungen das einzige allgemein gültige und durchgreifende Unterscheidungsmoment darstellen, und dass man also die organischen Verbindungen mit gutem Rechte als Kohlenstoffverbindungen definiren kann. Allein es wäre ungerecht, in Abrede stellen zu wollen, dass diesen Kohlenstoffverbindungen ein Typus aufgedrückt sei, der um so deutlicher hervortritt, je complexer ihre Zusammensetzung ist, und um so mehr verblasst, je einfacher sie wird.

Den organischen Verbindungen im engeren Sinne, welche unmittelbare Bestandtheile der thierischen Gewebe sind, fehlt kein einziges der Merkmale, die man als für organische Verbindungen charakteristisch anzuführen pflegt. Sie enthalten ihre Bestandtheile zu mehreren, ja vielen Aequivalenten, sie lassen sich unmittelbar aus ihren Elementen nicht künstlich darstellen, und sie sind endlich sehr leicht zersetzbar. Bei vielen anderen einfacher constituirten Verbindungen fehlen allerdings einzelne dieser Merkmale, und dieselben können daher wohl zur Erläuterung der Eigenschaften ausgeprägter Formen, nicht aber zur Durchführung von Fundamentalunterscheidungen dienen.

Die organische Chemie wäre sonach die Chemie der Verbindungen des Kohlenstoffs. Wollte man streng systematisch verfahren, so müsste man alle organischen Verbindungen beim Kohlenstoff abhandeln, und es gäbe dann nur eine Chemie. Es geschieht, wie bereits im ersten Bande dieses Werkes angeführt wurde, nur aus Zweckmässigkeitsgründen, wenn man die Chemie in zwei Hauptabschnitte theilt: in eine unorganische und eine organische Chemie.

Letztere ist wieder allgemeine theoretische organische Chemie, und angewandte. Da viele organische Verbindungen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere sind, hier durch den Lebensprocess erzeugt werden, und im Organismus vielfach ineinander übergehen, da eine der wichtigsten vitalen Functionen: der Stoffwechsel, sich vielfach

Eintheilung
der organischen
Chemie.

auf chemische Umsetzungen organischer Verbindungen zurückführen lässt: Umsetzungen, die häufig identisch sind, oder ähnlich mit denjenigen, die wir in diesen organischen Verbindungen in unseren Laboratorien hervorgerufen können, so hat das Studium der im pflanzlichen und thierischen Organismus vorkommenden organischen Verbindungen und ihrer Metamorphosen ein bestimmtes physiologisches Interesse. Hieraus ergibt sich eine Eintheilung der angewandten organischen Chemie in Phytochemie oder Pflanzenchemie und Zoochemie oder Thierchemie. Sie beide: die Phytochemie und Zoochemie, sind nothwendige Prämissen der physiologischen Chemie, deren Aufgabe es ist, die chemischen Metamorphosen des Stoffes in den lebenden Organismen zu verfolgen und nachzuweisen.

Bestandtheile der organischen Verbindungen und Gruppierung derselben.

Bestandtheile organischer Verbindungen im weiteren Sinne können alle Elemente sein. Bestandtheile organischer Verbindungen im engeren Sinne dagegen sind, wie bereits oben erwähnt wurde, nur fünf Grundstoffe: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Einige organische Verbindungen bestehen nur aus zweien dieser Grundstoffe, andere aus dreien, wieder andere aus vieren, und einige endlich aus allen fünf.

Die Anordnung der Elemente in organischen Verbindungen macht nächstehendes Schema anschaulich.

Die organischen Verbindungen bestehen aus:



Die organischen Verbindungen sind daher binär, ternär, quaternär oder quintär zusammengesetzt.

Constitution der organischen Verbindungen.

Bevor wir die Theorieen, welche über die Constitution der organischen Verbindungen aufgestellt und zur Geltung gelangt sind, näher ins Auge fassen, erscheint es zweckmässig, den Begriff der Constitution chemischer Verbindungen überhaupt zu erörtern.

Die Chemiker sind übereingekommen, die durch die Analyse chemi-

schwerer Verbindungen erhaltenen Resultate, insofern die Analyse das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile feststellte, sohin eine quantitative war, nicht in procentischen Gewichtszahlen, sondern in sogenannten Formeln darzustellen, einem einfacheren Ausdrucke der quantitativen Zusammensetzung, basirt auf die Theorie der Mischungsgewichte oder Aequivalente, und in Symbolen die relative Zahl der Mischungsgewichte der Bestandtheile, das relative Gewichtsverhältniss derselben ausdrückend.

Was versteht man unter chemischer Constitution?

Wenn wir z. B. das schwefelsaure Kali analysiren, so finden wir, dass in 100 Theilen desselben 44,9 Gewichtsthle. Kalium, 18,4 Gewichtsthle. Schwefel, und 36,7 Gewichtsthle. Sauerstoff enthalten sind. Hieraus berechnet sich die empirische Formel

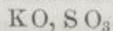
Empirische Formeln.



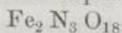
ein Ausdruck, der sagt, dass auf 39,2 Gewichtsthle. oder 1 Aeq. Kalium 32 Gewichtsthle. oder 4 Aeq. Sauerstoff, und 16 Gewichtsthle. oder 1 Aeq. Schwefel im schwefelsauren Kali enthalten sind.

Dies ist einfach das Resultat der Analyse, es ist Thatsache. Durch die Analyse aber und die daraus abgeleiteten empirischen Formeln erhalten wir keinen Aufschluss darüber, in welcher Weise die Elemente im schwefelsauren Kali gruppirt oder gelagert sind, ob in einem Moleküle oder Atom schwefelsauren Kalis 1 Atom Kalium, 1 Atom Schwefel und 4 Atome Sauerstoff einfach nebeneinander oder übereinander gelagert sind, oder ob darin eine bestimmte Lagerung der einzelnen Atome in der Weise gegeben ist, dass zwei nähere Atomgruppen mit einander vereinigt sind. Dies wird in der That durch die Bildungsweise und das Verhalten des schwefelsauren Kalis sehr wahrscheinlich. Wir erhalten das schwefelsaure Kali, indem wir die Atomgruppe SO_3 , d. h. Schwefelsäure, auf die Atomgruppe $\text{KO} = \text{Kaliumoxyd}$ einwirken lassen, und zwar auf directe, oder indirecte Weise durch reciproke Affinität; wir können ferner das schwefelsaure Kali in Schwefelsäure und in Kali wieder zerlegen, es zerfällt in diese beiden Atomgruppen durch Einwirkungen der verschiedensten Art. Dies veranlasst uns anzunehmen, dass im schwefelsauren Kali zwei nähere Atomgruppen mit einander durch Affinität verbunden sind: die Schwefelsäure, SO_3 , und das Kaliumoxyd, KO , und wir drücken dies aus durch die rationale Formel:

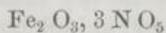
Rationelle Formeln.



In derselben Weise verwandeln wir die aus der Analyse des salpetersauren Eisenoxyds abgeleitete empirische Formel



in die rationale

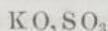


welche ausdrückt, dass wir uns im salpetersauren Eisenoxyd die Atomgruppe $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ mit der Atomgruppe oder resp. drei Atomgruppen: 3NO_5 vereinigt denken, welche sonach eine Anschauung giebt von der wahrscheinlichen Lagerung oder Gruppierung der Atome im salpetersauren Eisenoxyd.

Eine rationelle chemische Formel ist demnach der Ausdruck für die Anschauung, die wir uns über die Lagerung der Atome, über die Gruppierung derselben in einem zusammengesetzten Molekül einer chemischen Verbindung zunächst aus ihrer Bildungsweise, ihrem Verhalten und ihren Umsetzungen gebildet haben: mit anderen Worten über ihre chemische Constitution.

Es sind über die chemische Constitution einer organischen Verbindung verschiedene Anschauungen möglich.

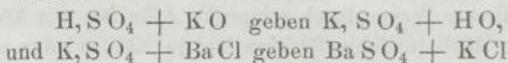
Es muss dabei hervorgehoben werden, dass bei allen Untersuchungen über die Constitution chemischer Verbindungen das Gebiet der reinen Thatsache bereits überschritten, und das der Hypothesen betreten ist. Denn die Lagerung der Atome in einer Verbindung kann man weder sehen, noch in irgend einer anderen Weise mit mathematischer Bestimmtheit ermitteln. Thatsache ist es, dass wir schwefelsaures Kali erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kali, dass Schwefelsäure und Kali zu jener Verbindung, die wir schwefelsaures Kali nennen, zusammentreten; Thatsache ist es ferner, dass wir aus ihr Schwefelsäure und Kali wieder erhalten können, allein ob diese beiden Atomgruppen darin wirklich noch so gelagert sind, lässt sich mit Bestimmtheit nicht entscheiden, lässt sich so wenig entscheiden, dass selbst über die Constitution dieser verhältnissmässig so einfachen Verbindung zwei verschiedene Anschauungen bestehen. Während die Einen die rationelle Formel des schwefelsauren Kalis



schreiben, schreiben sie die Anhänger der Wasserstoffsäuretheorie



und nehmen demnach eine ganz andere Gruppierung der Atome an. Bildung und Verhalten der Verbindung stimmt ebenso gut mit dieser Formel wie mit der ersten:



u. s. w.

Obgleich eine rationelle Formel immer schon eine gewisse Hypothese in sich schliesst, so kann man doch sagen, dass eine Verbindung für die eine rationelle Formel nicht aufgestellt wurde und nicht gegeben werden kann, noch nicht studirt ist. Denn eine solche, wenn sie Werth hat, ist nicht aus rein willkürlicher Speculation, sondern stets aus der Kenntniss der Umsetzungen, Spaltungen und der Bildungsweise der betreffenden Verbindung abgeleitet, und giebt sonach, ganz abgesehen von ihrer absoluten Wahrheit, einen einfachen Ausdruck für das chemische Verhalten derselben.

Was nun die Constitution organischer Verbindungen in der soeben erläuterten Bedeutung anbelangt, so ist bei der complexen Zusammensetzung derselben und bei der Mannigfaltigkeit ihrer Umsetzungen und Spaltungen der Verschiedenheit der Anschauung über ihre rationelle Formel ein noch weit grösserer Spielraum gegeben, wie bei den anorganischen Verbindungen, andererseits aber kann man hier wo möglich noch

weniger wie in der anorganischen Chemie die Frage über die chemische Constitution oder die Lagerung der Atome bei Seite schieben, denn die Zusammensetzung gewisser organischer Verbindungen nöthigt uns, eine verschiedene Lagerung ihrer Atome anzunehmen und einen Ausdruck dafür zu suchen.

Es giebt nämlich viele organische Verbindungen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, dieselben Grundstoffe in gleichem Gewichtsverhältnisse enthalten, und für welche daher die gleiche empirische Formel abgeleitet werden kann, und die demungeachtet in ihren Eigenschaften vollkommen von einander abweichen, die mit einem Worte total verschiedene Körper sind.

Solche Verbindungen nennt man im Allgemeinen isomere (von *ισομερής*, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Hat man Gründe, anzunehmen, dass derartige Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung insofern verschiedene empirische Formeln besitzen, als sie Multipla von einander sind, oder sich durch Multiplication mit einer ganzen Zahl von einer einfacheren Formel ableiten lassen, so nennt man sie polymer.

Isomerie.
Polymerie.

So besitzen z. B. Aldehyd und Essigäther die gleiche procentische Zusammensetzung, beide enthalten in 100 Theilen 54,6 Gewichtstheile Kohlenstoff, 9,1 Gewichtstheile Wasserstoff und 36,3 Gewichtstheile Sauerstoff, für beide liesse sich daher die empirische Formel $C_4H_4O_2$ ableiten. Allein aus dem Studium der beiden Körper ergibt sich, dass das Aequivalent des einen doppelt so gross ist, wie das des andern, dass also in einem Aequivalent des einen noch einmal so viel Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind, wie in dem des andern. In der That geben wir dem Aldehyd die empirische Formel $C_4H_4O_2$, dem Essigäther $C_8H_8O_4$. Diese beiden Körper sind polymer.

Ebenso sind:

Oelbildendes Gas	C_4H_4 ,
Propylen	C_6H_6 ,
Butylen	C_8H_8 ,
Amylen	$C_{10}H_{10}$

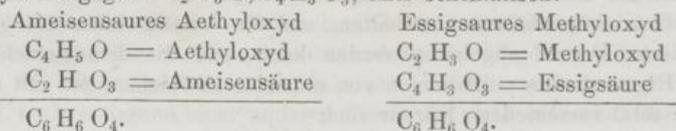
polymere Körper. Ihre Formeln sind Multipla von der einfacheren Formel C_2H_2 .

In allen Fällen aber, wo Anhaltspunkte für das Vorhandensein der Polymerie bei gleich zusammengesetzten Körpern fehlen, wo auch ihr Aequivalent gleich gross ist, bleibt uns, wenn wir der Zusammensetzung einen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Verbindung zugestehen wollen, was als ein unabweisbares Postulat erscheint, nichts übrig, als anzunehmen, dass die Lagerung der Atome in den beiden Verbindungen eine verschiedene sei, dass sie von einander abweichende rationale Formeln besitzen. In vielen Fällen lässt sich dies in der That nachweisen.

So sind das Ameisensaure Aethyloxyd und das essigsaure Methyloxyd zwei Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung und glei-

cher empirischer Formel. Das Verhalten derselben lehrt aber, dass sie beide eine verschiedene Gruppierung ihrer Atome haben, dass sie, wie man sich auch ausdrücken kann, verschiedene nähere Bestandtheile besitzen.

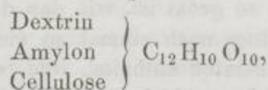
Die Formel für beide Verbindungen ist empirisch: $C_6H_6O_4$. Die rationelle Formel aber des ameisensauren Aethyloxyds kann folgendermassen ausgedrückt werden: C_4H_5O, C_2HO_3 , jene des essigsauren Methyloxyds dagegen: $C_2H_3O, C_4H_3O_3$, oder schematisch:



Das ameisensaure Aethyloxyd enthält die näheren Atomgruppen C_4H_5O und C_2HO_3 , das essigsaure Methyloxyd davon verschiedene, nämlich C_2H_3O und $C_4H_3O_3$.

Diese Art isomerer Körper, bei welcher eine verschiedene Lagerung der Atome gegeben ist, nennt man auch wohl metamere.

In dem obigen Beispiele kann ein Zweifel darüber, dass die rationalen Formeln verschiedene sind, nicht bestehen, welche Verschiedenheit der Anschauung auch über den richtigen Ausdruck derselben bestehen mag, in anderen Fällen fehlen aber alle und jede Anhaltspunkte für die Aufstellung rationaler Formeln, und es bleibt nun hier die Isomerie so lange unerklärt, bis solche Anhaltspunkte gewonnen sind. So ist die empirische Formel nachstehender organischer Verbindungen die gleiche:



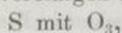
während ihre Eigenschaften wesentlich verschiedene sind. Wir ahnen, dass die Lagerung der Atome bei den einzelnen eine verschiedene sei, allein wir haben dafür keine Beweise. Solche Körper nennt man isomere im engeren Sinne, allein überall wohl wird sich mit der Zeit eine derartige Isomerie in Polymerie oder Metamerie auflösen, und gerade diese Fälle machen es am klarsten, dass wir einen Körper erst dann kennen, wenn wir eine rationelle Formel für ihn aufzustellen vermögen, wenn wir seine chemische Constitution erforscht haben.

Der Ausdruck, welchen wir unseren Anschauungen über die Constitution chemischer Verbindungen geben, ist stets Ausfluss einer bestimmten Theorie: eines Systems. So liegt allen bisher üblichen Formeln der anorganischen Chemie das dualistische System zu Grunde. Wir denken uns nämlich die Entstehung der chemischen Verbindungen immer als eine Art Paarung oder Copulation entweder einfacher chemischer Individuen, der Grundstoffe, oder je zweier vereinigter Gruppen solcher Individuen, und auf gleiche Weise deuten wir uns auch alle Umsetzungen. So ist

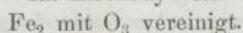
im Kaliumoxyd K mit O verbunden,
im Wasser H mit O,

Den rationalen Formeln der anorganischen Chemie liegt das dualistische System zu Grunde.

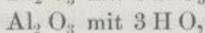
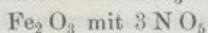
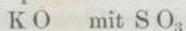
dagegen in der Schwefelsäure vereinigen sich



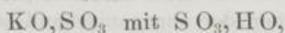
es verbindet sich also hier eine Atomgruppe des einen Elements mit einem Atom des anderen. Im Eisenoxyd sind



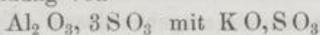
In den Salzen und Hydraten paart sich Atomgruppe mit Atomgruppe:



in den sauren Salzen und Doppelsalzen findet ein ähnliches Verhältniss statt, so ist das saure schwefelsaure Kali eine Verbindung von



der Alaun eine Verbindung von



u. s. w.

Immer nehmen wir also in den anorganischen Verbindungen nach der herrschenden Anschauungsweise zwei nähere Bestandtheile an, welche entweder einfach, oder selbst Verbindungen sind. Wir unterscheiden in diesem Sinne Verbindungen erster, zweiter und dritter Ordnung.

Das dualistische System hat sich in der anorganischen Chemie durchgreifende Geltung verschafft, und es unterliegt keinem Zweifel, dass es, nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft consequent durchgeführt, beinahe alle Erscheinungen in befriedigender Weise erklärt. Auch sind die Angriffe, welche in jüngster Zeit gegen dieses System von einzelnen Seiten gerichtet wurden, im Ganzen ziemlich schüchtern gewesen und haben nicht vermocht, die Herrschaft desselben ernstlich zu gefährden.

Wesentlich verschieden gestalten sich aber die Verhältnisse in der organischen Chemie. Hier ist über die Constitution organischer Verbindungen noch nie eine solche Uebereinstimmung der Ansichten erzielt, wie sie in dem dualistischen System in der anorganischen Chemie ihren Ausdruck findet. Der Grund ist unschwer einzusehen. Er liegt in der verhältnissmässig geringeren Ausbildung der organischen Chemie, die, eine junge Wissenschaft, erst in den letzten zwei bis drei Decennien des laufenden Jahrhunderts eine gewisse Höhe ihrer Entwicklung erreicht hat, er liegt aber auch in der schwierigen Deutung der hier ungleich mannigfaltigeren und verwickelteren Erscheinungen, die nicht selten eine mehrfache Auslegung auf gleich befriedigende Weise gestatten.

Die wichtigsten Theorien, welche über die Constitution organischer Verbindungen aufgestellt wurden, sind die Radicaltheorie und die Typentheorie. Schliesst sich erstere an das dualistische System der anorganischen Chemie an, und ist sie gleich diesem wesentlich eine dualistische, so ist letztere eine unitäre. Radicaltheorie und Typentheorie stehen insofern im innigsten Zusammenhange, als die Typentheorie aus der Radicaltheorie herausgewachsen ist, sie differiren aber in der Grundanschauung über chemische Constitution.

Wichti-
gere Theo-
rien über
die Consti-
tution or-
ganischer
Verbin-
dungen.

Die Radicaltheorie versucht, die Constitution organischer Verbindungen mit jener der anorganischen in Einklang zu bringen, sie deutet sie auf dualistische Weise in dem oben erläuterten Sinne, die Typentheorie wirft das ganze dualistische System über den Haufen, sie stellt für die chemische Constitution organischer Verbindungen ganz andere Normen auf, die, als allgemein gültig anerkannt, zum Sturze des dualistischen Systems auch in der anorganischen Chemie führen müssten. Bringt sonach die Radicaltheorie die Constitution organischer Verbindungen auf einen Ausdruck, der Jedem, dem das dualistische System geläufig ist, ohne Weiteres verständlich erscheint, so verfährt die Typentheorie entschieden revolutionär und radical, sie stellt neue Principien auf, die auf das zum Abschluss gebrachte System der anorganischen Chemie zersetzend wirken, und nichts Geringeres wie den Sturz desselben bezwecken. Dem aufmerksamen Beobachter kann es nicht entgehen, dass die Typentheorie im raschen Vordringen begriffen ist, dass, je ungestümer und kühner ihre Angriffe werden, desto weniger entschieden die Vertheidigung zu Werke geht, und dass, obgleich der Kampf noch nicht ausgekämpft ist, der Sieg der Typentheorie zunächst auf dem Gebiete der organischen Chemie für die nächste Zukunft so gut wie entschieden scheint.

Neben der Radicaltheorie und Typentheorie ist noch die Kerntheorie zu erwähnen, die, obgleich sie es nicht zu allgemeinerer Geltung zu bringen vermochte, doch eine gewisse Entwicklungsstufe der organischen Chemie bezeichnet, und daher nicht ganz mit Stillschweigen übergangen werden darf.

Theorie der organischen Radicale.

Begriff organischer Radicale.

Unter organischen oder zusammengesetzten Radicalen versteht man Verbindungen des Kohlenstoffs, die sich wie Elemente verhalten, sich mit letzteren nach Art von solchen vereinigen, in chemischen Verbindungen durch Elemente ersetzt oder vertreten werden können, die aber auch unter sich Verbindungen eingehen und sich gegenseitig vertreten können. Die organischen Radicale sind zusammengesetzte Körper, die sich wie einfache verhalten.

Hinweis auf das Ammonium.

Wir haben bereits in der anorganischen Chemie ein zusammengesetztes Radical kennen gelernt: das Ammonium. Obgleich aus NH_4 bestehend, verhält es sich doch ganz so wie ein Metall, wie ein Element. So wie das Kalium giebt es mit Quecksilber ein Amalgam, in seinen Verbindungen zeigt es die vollkommenste Analogie mit den Verbindungen der Alkalimetalle, und seine Salze sind sogar mit denen des Kaliums isomorph; es verbindet sich mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod, ganz so wie Kalium oder Natrium, und es kann andere Metalle in Verbindungen vertreten. Wenn wir das Ammonium kein organisches Radical nennen, so geschieht es nur deshalb, weil es keinen Kohlenstoff enthält.

Ein eingehenderes Studium der organischen Verbindungen ergab, dass in vielen derselben eine zusammengesetzte Atomgruppe, ein zusammengesetzter Körper als näherer Bestandtheil angenommen werden könne, der in seinen Verbindungsverhältnissen sich ganz wie die Elemente verhält und wie diese von einer Verbindung in eine andere übertragen werden kann, dass sie als Verbindungen von organischen Radicalen mit Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff, anderen Elementen oder anderen organischen Radicalen betrachtet werden können.

So wie demnach in den anorganischen Verbindungen zunächst Elemente mit Elementen verbunden wären, so wären in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale mit zusammengesetzten Radicalen oder mit Elementen vereinigt.

Von dem Standpunkte der Radicaltheorie wäre sonach die organische Chemie zu definiren als Chemie der zusammengesetzten organischen Radicale.

Die Radicaltheorie denkt sich die Constitution organischer Verbindungen von jener der anorganischen nur darin verschieden, dass dort zusammengesetzte Körper sich wie die Elemente in letzteren verhalten. Die Art der Gruppierung der Atome oder Atomgruppen ist aber nach dieser Theorie eine vollkommen analoge dualistische. Nachstehende Beispiele werden dies versinnlichen. In einer Reihe organischer Verbindungen ist ein zusammengesetztes Radical enthalten, dessen Zusammensetzung durch die Formel C_4H_5 ausgedrückt wird. Dieses Radical hat den Namen Aethyl erhalten. In seinen Verbindungen zeigt es die grösste Analogie mit denen des Kaliums; es ist ein metallähnliches Radical. Nachstehendes Schema, in welchem wir der Kürze halber dem Aethyl das Symbol Ae geben, macht dies anschaulich.

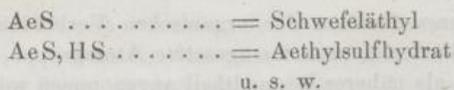
Die Radicaltheorie fasst die organischen Verbindungen analog den anorganischen in dualistischer Weise auf.

Kalium = K

KO	= Kaliumoxyd
KO, HO	= Kalihydrat
KO, SO ₃	= Schwefelsaures Kali
KO, SO ₃ .HO, SO ₃		= Saures schwefelsaures Kali
KCl	= Chlorkalium
KBr	= Bromkalium
KS	= Schwefelkalium
KS, HS	= Kaliumsulfhydrat
		u. s. w.

Aethyl = Ae = C_4H_5

AeO	= Aethyloxyd
AeO, HO	= Aethyloxyhydrat
AeO, SO ₃	= Schwefelsaures Aethyloxyd
AeO, SO ₃ .HO, SO ₃		= Saures schwefelsaures Aethyloxyd
AeCl	= Chloräthyl
AeBr	= Bromäthyl



Ae, d. h. C_4H_5 , spielt demnach dieselbe Rolle wie Kalium, und nach der Radicaltheorie sind die Verbindungen des einen wie die des anderen in ihrem Typus vollkommen analog, die Bestandtheile sind hier wie dort gleich gruppirt. Auch in der Darstellung der Umsetzungen zeigt sich die vollständige Uebereinstimmung. Wenn wir Chloräthyl unter geeigneten Bedingungen mit Kalihydrat zusammenbringen, so erhalten wir Chlorkalium und Aethyloxydhydrat, was wir durch folgende Formelgleichung ausdrücken:

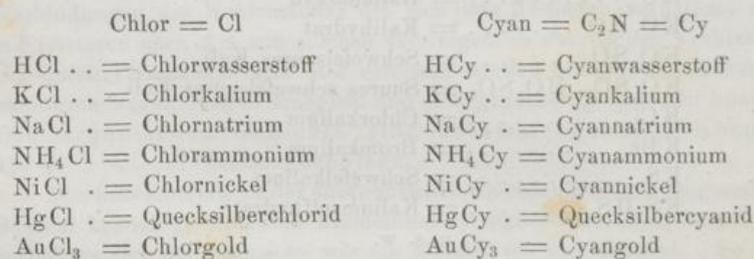


es kann also das Aethyl und das Kalium in Verbindungen sich gegenseitig ersetzen.

Wie man sieht, ist die Analogie vollkommen.

Wo möglich noch prägnanter lässt sich der Begriff der organischen Radicale, und die Uebereinstimmung der der dualistischen anorganischen und der der Radicaltheorie zu Grunde liegenden Anschauungen durch die Verbindungen des Cyans erläutern.

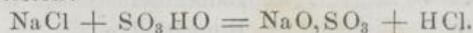
Das Aethyl ist ein metallähnliches Radical, das Cyan aber verhält sich vollkommen wie die Salzbildner: Chlor, Brom, Jod und Fluor; es ist factisch ein Salzbildner. Es bildet mit Wasserstoff eine Wasserstoffsäure, mit Metallen Haloidsalze und kann in seinen Verbindungen durch andere Salzbildner vertreten werden. Der wesentlichste Unterschied des Cyans von den anderen Salzbildnern besteht eben darin, dass es ein zusammengesetzter, aus C_2N bestehender Körper* ist, während Chlor, Brom und Jod für einfach gehalten werden. Die Analogie der Verbindungen macht nachstehendes Schema anschaulich:



u. s. w.

Die Verbindungen des Cyans erleiden Umsetzungen, welche denen der Verbindungen der Salzbildner vollkommen analog sind.

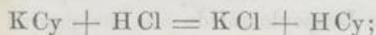
Chlornatrium und Schwefelsäurehydrat geben schwefelsaures Natrium und Chlorwasserstoff:



Cyannatrium und Schwefelsäurehydrat geben schwefelsaures Natron und Cyanwasserstoff:



Cyankalium und Chlorwasserstoff geben Chlorkalium und Cyanwasserstoff:



es können sich demnach Chlor und Cyan in Verbindungen ersetzen oder vertreten.

Wie man aus diesen und den weiter oben gegebenen Beispielen leicht erkennt, ist es nicht die Zusammengesetztheit, welche das Charakteristische der organischen Radicale darstellt, sondern nur der Umstand, dass diese zusammengesetzten Körper sich wie einfache verhalten, dass sie in ihren Verbindungen eine den Elementen analoge Stellung einnehmen, und in der That sich auch nach Aequivalenten durch Elemente vertreten lassen.

Wenn die Radicaltheorie in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale als nähere Bestandtheile annimmt, so entsteht die Frage, inwiefern eine derartige Annahme berechtigt ist; es ist natürlich, dass man fragen wird, wie viele organische Radicale giebt es, oder wie viele sind bekannt, kennt man sie im isolirten Zustande, so wie man die Elemente kennt, oder beruht ihre Annahme nur auf Conjecturen?

Die Antwort auf diese Fragen ist folgende: Man hat in der That eine Anzahl organischer Radicale dargestellt, allein bevor noch ein einziges im isolirten Zustande bekannt war, war die Theorie der organischen Radicale bereits im Entstehen. Das im isolirten Zustande 1815 von Gay-Lussac dargestellte Cyan gab das erste Beispiel eines isolirbaren Radicals, und ist auch heute noch einer der schlagendsten Beweise für die Existenz organischer Radicale; allein viele organische Radicale, die man annimmt, kennt man nicht im isolirten Zustande, man hat sie nur daraus erschlossen, dass man bei Umsetzungen organischer Verbindungen eine bestimmte Atomgruppe, eben das Radical, ungeändert aus einer Verbindung in eine andere überführen, dass man mehrere Verbindungen dieser selben Atomgruppe mit verschiedenen Elementen darstellen konnte, oder dass man bei verschiedenen Zersetzungen organischer Körper immer gewisse gleich zusammengesetzte Reste unangegriffen bleiben sah.

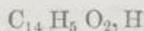
So ist das Aethyl zwar jetzt im isolirten Zustande bekannt, allein lange bevor dies der Fall war, war es schon aus seinen Verbindungen erschlossen. Das Benzoyl, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2$, ist ein Radical, welches bis auf den gegenwärtigen Augenblick noch nicht isolirt ist und von dem es sehr fraglich ist, ob es jemals isolirt werden wird; demungeachtet ist es gerade dieses Radical, welches, von Liebig und Wöhler bei sehr wichtigen folgenreichen Untersuchungen dieser Chemiker erschlossen, am meisten zur Ausbildung der Radicaltheorie beigetragen hat.

Das Bittermandelöl, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$, kann als die Wasserstoffverbin-

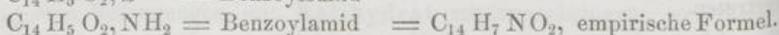
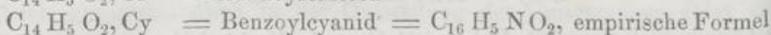
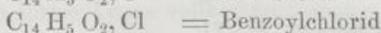
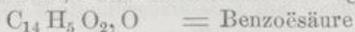
Nur wenige organische Radicale sind isolirt bekannt, viele aber aus ihren Verbindungen erschlossen.

Erläuterung dieses Satzes durch die Betrachtung der Benzoylverbindungen.

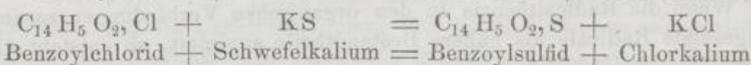
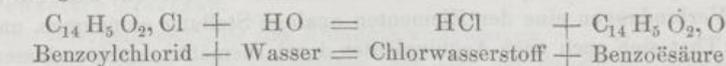
ung des Radicals Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, angesehen werden. Demnach wäre seine rationelle Formel



Indem im Bittermandelöl der Wasserstoff durch O, Cl, Cy, S, N H₂ ersetzt ist, entstehen die Verbindungen



In allen diesen Verbindungen sieht man demnach die Atomgruppe $C_{14}H_5O_2$ wiederkehren und gewissermassen ein Ganzes für sich bilden. Sie lässt sich aber auch als solches von einer Verbindung in eine andere übertragen:



u. s. w.

Diese Beispiele genügen, um den Begriff organischer Radicale zu erläutern, sie zeigen aber auch, dass die der Radicaltheorie zu Grunde liegende Anschauung von der Gruppierung der Atome oder Atomcomplexe in den organischen Verbindungen die dualistische ist, und die Anordnung der Bestandtheile in selben mit jener in den anorganischen Verbindungen in vollkommene Uebereinstimmung gebracht wird, mit dem einzigen Unterschiede, dass bei letzteren einfache, bei ersteren zusammengesetzte Radicale fungiren.

Die organischen Radicale bilden Oxyde, Chloride, Sulfüre, Sulfhydrate, die Oxyde verbinden sich mit Säuren zu salzähnlichen Verbindungen u. s. w., wie dies aus obigen Beispielen, namentlich beim Aethyl, zur Genüge ersichtlich ist.

Die Radicale, welche man gegenwärtig kennt, oder hypothetisch annimmt, sind binär oder ternär zusammengesetzt. Viele davon bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, andere aus Kohlenstoff und Sauerstoff, wieder andere aus Kohlenstoff und Stickstoff, endlich nimmt man auch aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Radicale an.

Ihrem Charakter nach sind viele organische Radicale gewissermassen Wiederholungen des Wasserstoffs oder der Metalle; sie verhalten sich diesen Elementen ähnlich elektropositiv und nehmen in ihren Verbindungen eine ähnliche Stellung ein wie diese Elemente. Andere, wie z. B. das Cyan, sind vollkommene Analoga des Chlors; viele endlich zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Verbindungen vorzugsweise organische Säuren sind: Säureradiale.

Zusammen-
setzung
der organischen
Radicale.

Eine wesentliche Erweiterung, zugleich aber auch mehrfache Modificationen erfuhren die Ansichten über die organischen Radicale durch die Entwicklung der Lehre von der Substitution.

Durch die dieser Lehre zu Grunde liegenden höchst wichtigen Thatsachen eröffneten sich für die weitere Entwicklung der organischen Chemie ganz neue Gesichtspunkte, und indem man sich von diesen leitete, kam man zu Principien, die zur Emancipation von der bis dahin befolgten Methode führten, die Verbindungsverhältnisse der anorganischen Chemie als Modell für diejenigen der organischen Chemie zu betrachten.

Lehre von der Substitution.

Indem man das Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegen Chlor studirte, machte man die wichtige Beobachtung, dass dieselben bei der Einwirkung des Chlors Wasserstoff verlieren, der an Chlor gebunden als Salzsäure fortgeht, während für jedes auf diese Weise austretende Aequivalent H ein Aequivalent Cl in die organische Verbindung eintritt. Auf diese Weise entstehen chlorhaltige organische Verbindungen, die, obgleich chlorhaltig, im Allgemeinen noch den Charakter ihrer Muttersubstanz, aus der sie entstanden sind, besitzen.

War die letztere eine Säure, so sind sie Säuren, war sie eine Base, so sind sie Basen. Der Typus der Verbindung ist nicht verändert, obgleich, so kann man sich es denken, an die Stelle von Wasserstoff Chlor getreten ist, und obgleich im Sinne der elektrochemischen Theorie an die Stelle des eminent elektropositiven Wasserstoffs das ebenso eminent elektronegative Chlor getreten ist. Nicht minder merkwürdig ist es, dass dieses einen Bestandtheil organischer Verbindungen bildende Chlor durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar ist, woraus hervorgeht, dass es in der organischen Verbindung eine andere Stellung einnimmt.

Ein weiteres Studium der organischen Verbindungen ergab ferner, dass ähnlich dem Chlor sich Brom und Jod verhalten, und dass auch diese Salzbildner den Wasserstoff in organischen Verbindungen Aequivalent für Aequivalent substituiren, ja dass zusammengesetzte Körper, wie Untersalpetersäure NO_2 , schweflige Säure SO_2 , Amid NH_2 , den Wasserstoff in organischen Verbindungen ersetzen können.

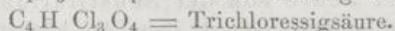
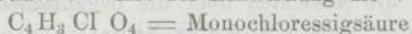
Durch diese sehr merkwürdigen Thatsachen war es ausser Zweifel gesetzt, dass der Wasserstoff in den organischen Verbindungen, und somit für die Anhänger der Radicaltheorie auch in den organischen Radicalen, eine besondere Beweglichkeit besitzen müsse, zugleich aber wurde daraus gefolgert, dass die Stellung des Wasserstoffs darin eine eigenenthümliche und für den Charakter der Verbindung maasgebende sein müsse.

Indem nun in organischen Radicalen der Wasserstoff zum Theil oder ganz durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure u. s. w. ersetzt wird, entstehen aus den primären Radicalen secundäre.

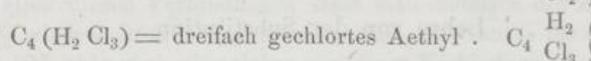
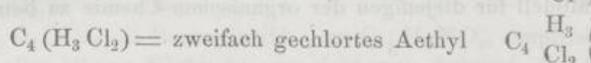
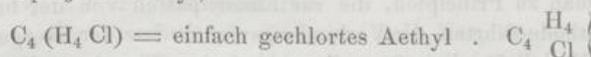
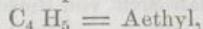
Entwickelung der Lehre von der Substitution.

Secundäre Radicale.

Indem wir auf Essigsäure, $C_4 H_4 O_4$, Chlor einwirken lassen, erhalten wir je nach der Dauer und Art der Einwirkung die Verbindungen:

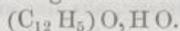


So können wir im Radical Aethyl den Wasserstoff durch Chlor Aequivalent für Aequivalent ersetzen, und erhalten so die Verbindungen:

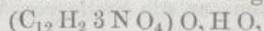


u. s. w.

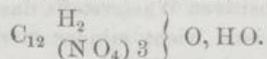
In dem in der Phenylsäure angenommenen Radical Phenyl: $C_{12} H_5$, kann der Wasserstoff durch Chlor, Brom und Untersalpetersäure vertreten werden. So ist die Trinitrophenylsäure Phenylsäure, in welcher 3 Aequivalente H durch ebenso viele Aequivalente Untersalpetersäure: NO_4 , vertreten sind. Die empirische Formel der Phenylsäure ist $C_{12} H_6 O_2$. Die Radicaltheorie fasst sie als das Oxyhydrat des Radicals Phenyl auf, und giebt ihr die rationale Formel:



In der Trinitrophenylsäure sind 3 Aeq. H des Radicals durch 3 NO_4 vertreten, die Formel dieser Verbindung ist demnach:



was man der Uebersichtlichkeit halber auch wohl schreibt:



Indem man später beobachtete, dass auch der Sauerstoff in organischen Verbindungen durch Schwefel, dieser durch Selen und Tellur vertreten werden könne, erhielt die Lehre von der Substitution einen weiteren Zusatz, und es lassen sich nun ihre Hauptsätze in folgender Weise zusammenfassen:

Haupt-
sätze der
Substitu-
tions-
theorie.

1. In den organischen Verbindungen stellen die organischen Radicale Atomgruppen dar, welche, durch starke Affinitäten zusammengehalten, dem Angriff chemischer Kräfte einen gewissen Widerstand entgegensetzen; enthalten sie Wasserstoff, so ist es vorzugsweise dieser, welcher loser gebunden erscheint, indem er durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure, schweflige Säure, Amid und andere Atomencomplexe vertreten werden kann. Auf diese Weise entstehen secundäre Radicale, deren Verbindungen im Allgemeinen noch denselben Charakter besitzen, wie die der primären Radicale.

2. Da der Charakter organischer Verbindungen keine wesentliche Aenderung erleidet, wenn der elektropositive Wasserstoff darin durch elektronegative Elemente oder Atomgruppen, wie Chlor und Untersal-

petersäure, substituirt wird, so kann die elektrochemische Theorie auf die Verbindungsverhältnisse der organischen Chemie keine Anwendung finden. Zugleich kann aber daraus gefolgert werden, dass der Charakter der organischen Verbindungen bis zu einem gewissen Grade weniger von der Natur ihrer Bestandtheile, als vielmehr von der Stellung, welche letztere einnehmen, abhängig ist.

3. So wie der Wasserstoff in organischen Verbindungen durch Cl, Br, J u. s. w. ersetzt werden kann, so können umgekehrt Cl, Br, J u. s. w. wieder durch Wasserstoff substituirt werden.

4. Ausser dem Wasserstoff kann auch der Sauerstoff in organischen Verbindungen substituirt werden, und zwar durch S, Se und Te, und letztere Stoffe können sich darin wechselseitig ersetzen.

Lehre von den gepaarten Radicalen.

Einige Radicale besitzen die Eigenschaft, Elemente in sich aufzunehmen, ohne dadurch ihre Eigenschaft als Radicale zu verlieren. Das Element, mit dem sie sich vereinigen, tritt sonach in das Radical selbst ein, wird ein integrierender Bestandtheil desselben und macht dasselbe zu einem neuen, welches, so wie das ursprüngliche, sich wie ein einfacher Körper oder Element verhält, sich aus seinen Verbindungen in andere unverändert übertragen lässt, durch Elemente oder andere Radicale vertreten werden kann, u. s. f. Solche Radicale nennt man gepaarte Radicale, und den neu hinzutretenden Bestandtheil den Paarling.

Begriff der gepaarten Radicale.

Wenn z. B. Cyan: C_2N , mit Eisen, Kobalt, Platin oder Schwefel unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht wird, so entstehen die Radicale Ferrocyan: Cy_3Fe , Ferridcyan: Cy_6Fe_2 , Cobaltidcyan: Cy_6Co_2 , Platincyan: Cy_2Pt , Rhodan: C_2NS_2 , gepaarte Radicale, deren Verbindungen im Allgemeinen einen ähnlichen Charakter zeigen, wie die des Cyans selbst, und in welchen die Metalle, oder beziehungsweise der Schwefel, durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar sind.

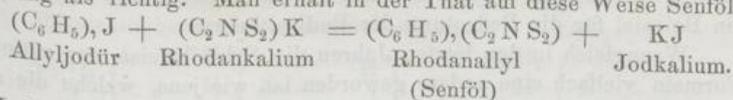
Unter gewissen Umständen trennen sich die gepaarten Radicale in ihre näheren Bestandtheile, oder letztere verbinden sich mit anderen Elementen und zerfallen in neue Körper.

Die gepaarten Radicale sind übrigens zum grossen Theile nur hypothetisch, und aus gewissen Zersetzungen und Spaltungen organischer Verbindungen erschlossen.

Die Entwicklung der Theorie der organischen Radicale, deren Principien wir hier in den allgemeinsten Umrissen dargelegt haben, ist in einem gewissen Sinne die Entwicklung der organischen Chemie selbst. Sie ist der erste und folgenreichste Versuch einer wissenschaftlichen Deutung der Affinitätserscheinungen auf dem Gebiete der organischen Natur. Die wichtigsten Epoche machenden Ent-

Praktische und theoretische Wichtigkeit der Radicaltheorie.

aussetzung als richtig. Man erhält in der That auf diese Weise Senföl:



Indem wir im Senföl die zwei Radicale vereinigt annehmen, haben wir allerdings zunächst eine Hypothese aufgestellt, allein diese Hypothese stützte sich auf bestimmte Thatsachen, und sie bestand die Probe. Indem es uns gelang, die beiden Radicale in andere Atomgruppen oder Verbindungen überzuführen, war nicht nur allein ein indirecter Beweis für ihre Existenz im Sinne der Radicaltheorie geliefert, sondern es waren uns dadurch auch die Mittel dargeboten, Verbindungen, deren Zusammenhang vorher Niemand ahnte, künstlich in einander überzuführen, Körper künstlich zu erzeugen, die man vorher auf diesem Wege nicht erhalten konnte. Dass Senföl zufällig ein Körper ist, der eine beschränkte Anwendung findet, und dessen künstliche Darstellung daher von keiner grossen praktischen Wichtigkeit ist, erscheint von keinem Belange für den principiellen Werth derselben, denn ebenso gut kann es uns gelingen, durch Schlüsse und Erwägungen, analog den obigen, Methoden zur künstlichen Darstellung von organischen Körpern zu ersinnen, die, in der Natur sehr sparsam vorkommend, aber als Arzneimittel oder sonst sehr wichtig, eben ihres sparsamen Vorkommens wegen sehr kostspielig sind, dann aber, wenn es gelingt, sie künstlich darzustellen, billiger und leichter zugänglich sein werden. Ein Stoff der Art wäre z. B. das als Fiebermittel schwer entbehrliche aber gegenwärtig noch sehr theure Chinin.

Als man im Alkohol oder Weingeist das Radical Aethyl: C_4H_9 , erschlossen hatte, war damit der Weg zur Darstellung einer Menge neuer Verbindungen gebahnt. Man stellte die Schwefel-, die Cyan-, die Chlor-, die Jodverbindung des Aethyls dar, man erkannte im Aether das Oxyd des Aethyls, in den Naphten der alten Chemie Verbindungen dieses Oxyds mit Säuren, man gewann endlich in dem Jodäthyl ein Mittel, um durch Einwirkung desselben auf Ammoniak sehr merkwürdige organische Basen darzustellen.

Als man im Winter-green-oil oder Gaultheriaöl, dem ätherischen Oele einer auf New-Jersey wachsenden Pflanze: der *Gaultheria procumbens*, eine Verbindung der Salicylsäure mit dem Oxyde des Radicals Methyl: C_2H_3 , erkannt hatte, bot seine künstliche Darstellung, die insofern praktisch nicht unwichtig ist, als dieses Oel seines Wohlgeruches halber in der Parfümerie angewandt wird, keine Schwierigkeit mehr dar. Man erhält es durch Destillation von Holzgeist oder Methyloxyhydrat: C_2H_3O, HO , mit Salicylsäure und Schwefelsäure; umgekehrt hat man in der Destillation desselben mit Kali ein Mittel, um reinen Holzgeist zu gewinnen.

Wir haben die vorstehenden Beispiele nur hervorgehoben, weil sie uns besonders geeignet schienen, den Werth und Nutzen der Radicaltheorie deutlich zu machen, am Ende aber ist, wie gesagt, die ganze or-

ganische Chemie, so wie sie sich bis auf die letzten Jahre entwickelt hat, ein Beispiel für die Bedeutung der Radicaltheorie.

Der Kern der Radicaltheorie ist auch in die neueren Theorien übergegangen.

Wenngleich in den letzten Jahren die Schreibweise der rationellen Formeln vielfach eine andere geworden ist, wie jene, welche die streng dualistische Radicaltheorie bis dahin befolgte, so ist doch der eigentliche Kern der Radicaltheorie: die Annahme von Atomgruppen, welche die Elemente vertreten, und aus einer in andere Verbindungen übertragen werden können, unangetastet geblieben, denn es ändert an der Grundanschauung wenig, wenn man die Radicale, wie dies von einzelnen Chemikern geschieht, sie alles Hypothetischen entkleidend, „bei bestimmten Reactionen unangegriffen bleibende Reste“ nennt. Ja gerade die Anschauung, dass diese Reste als Elemente fungiren, und letztere in Verbindungen Aequivalent für Aequivalent vertreten können, und auch nach räumlichen Verhältnissen vertreten können, ist der Grundpfeiler für das System geworden, welches wir unter dem Namen der Typentheorie sogleich eingehender besprechen wollen.

Theorie der Typen von Gerhardt.

Die Theorie der Typen in ihrer gegenwärtigen Gestaltung ist im Wesentlichen eine Verschmelzung der Theorie der organischen Radicale der dualistischen Anschauung entkleidet, mit der Substitutionstheorie in jenem weiteren Sinne, in welchem sie von Dumas als Typentheorie entwickelt wurde.

Hauptsätze der Dumas'schen Typentheorie.

Die Hauptsätze dieser Dumas'schen Typentheorie waren folgende:

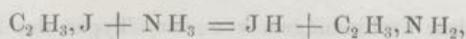
1. Die Elemente eines zusammengesetzten Körpers können Aequivalent für Aequivalent durch andere Elemente oder Atomgruppen, die sich wie Elemente verhalten, ersetzt werden.

2. Findet Substitution zu gleichen Aequivalenten statt, so behält der Körper seinen chemischen Typus, und das eingetretene Element oder der eingetretene Atomcomplex spielt in ihm dieselbe Rolle, wie der Bestandtheil, der substituirt ist.

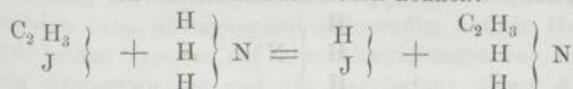
Dieser Theorie zufolge könnten demnach in zusammengesetzten Körpern überhaupt die Elemente und insbesondere der Wasserstoff vertreten werden, ohne Aenderung des chemischen Typus, während nach der Substitutionstheorie im engeren Sinne zunächst nur der Wasserstoff in organischen Verbindungen ins Auge gefasst wurde.

Zusammengesetzte Ammoniake.

Sehr wichtige Untersuchungen haben ergeben, dass durch Einwirkung gewisser Verbindungen organischer Radicale auf Ammoniak, einer bekanntlich anorganischen Verbindung, der Wasserstoff in letzterem ganz oder zum Theil durch diese organischen Radicale ersetzt werden kann, und dass auf diese Weise Verbindungen entstehen, die mit dem Ammoniak die grösste Analogie: noch ganz seinen Typus zeigen. Wenn wir z. B. auf Ammoniak Jodmethyl: C_2H_5J , einwirken lassen, so erhalten wir Jodwasserstoffsäure und Methylamin, nach folgender Formelgleichung:



was wir übersichtlicher auch so ausdrücken können:



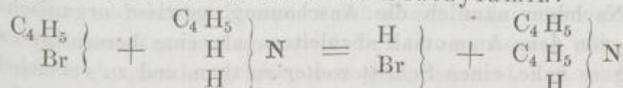
Jodmethyl Ammoniak Jodwasserstoff Methylamin,

indem es dadurch anschaulicher wird, dass im Ammoniak 1 Aeq. H gegen 1 Aeq. Methyl ausgetauscht ist.

Das Methylamin ist gasförmig, riecht scharf, dem Ammoniak sehr ähnlich, ist stark alkalisch, giebt mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel, bildet Salze ähnlich dem Ammoniak, ist in Wasser noch löslicher wie Ammoniakgas, kurz, ist dem Ammoniak so nahe verwandt, dass es gar nicht leicht ist, es davon zu unterscheiden.

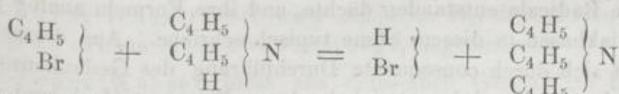
Das Aethylamin: $C_4 H_5, N H_2$, oder $\left. \begin{array}{c} C_4 H_5 \\ H \\ H \end{array} \right\} N$, mit Bromäthyl

behandelt, giebt Bromwasserstoffsäure und Diäthylamin:



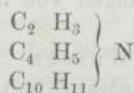
Bromäthyl Aethylamin Bromwasserstoff Dyäthylamin.

Diäthylamin mit Bromäthyl behandelt, giebt Bromwasserstoff und Triäthylamin:



Bromäthyl Dyäthylamin Bromwasserstoff Triäthylamin.

Ebenso können wir auch, und zwar auf ähnliche Weise, die 3 Aeq. H durch drei verschiedene Radicale substituiren. So ist das Methyl-Aethyl-Amylamin Ammoniak, in welchem 1 Aeq. H durch Methyl, 1 Aeq. durch Aethyl und 1 Aeq. durch Amyl vertreten ist. Die empirische Formel dieser Verbindung: $C_{16} H_{19} N$, muss also, um den genetischen Zusammenhang mit dem Ammoniak hervortreten zu lassen, geschrieben werden:



Derartiger „Ammoniake“, in welchen der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch organische Radicale substituirt ist, ist nun eine grosse Anzahl dargestellt, und wenn wir diese Verbindungen Ammoniake nennen, so giebt uns ihre Bildung und ihr Typus dazu sicherlich eine gewisse Berechtigung, ihr ganzes Verhalten ist das des Ammoniaks, abgeschwächt allerdings nach Maassgabe der Zahl der an die Stelle des Wasserstoffs eintretenden Radicale.

Es gibt also Verbindungen von dem Typus des Ammoniaks, es gibt Körper, die von dem Typus des Ammoniaks:



sich ganz ungezwungen ableiten. Das Ammoniak ist ein Typus im Sinne der Gerhardt'schen Typentheorie, von dem sich eine gewisse Anzahl organischer Verbindungen ableiten lässt.

Es ist ganz unläugbar, dass diese Verbindungen im Sinne der Gerhardt'schen Typentheorie ihre einfachste und naturgemässeste Deutung finden, während ihre Auffassung im Sinne der älteren Radicaltheorie als Verbindungen der Radicale mit Amid, Imid und Stickstoff über ihre Genese keinen so leicht fasslichen Aufschluss gibt, und viel gezwungener erscheint.

Die Gerhardt'sche Typentheorie leitet alle organischen Verbindungen von gewissen als Typus dienenden einfachen anorganischen Verbindungen durch Eintreten von organischen Radicalen an die Stelle von Wasserstoff ab.

Haupt- oder Grundtypen.

Abgeleitete Typen.

Multiple und gemischte Typen.

Die Entdeckung dieser sogenannten Ammoniakbasen und ihre Deutung als substituirte Ammoniake ist der eigentliche Ausgangspunkt für die Gerhardt'sche Typentheorie geworden. Nachdem nämlich die Anschauung, gewisse organische Verbindungen von dem Ammoniak abzuleiten, als eine berechtigte anerkannt war, lag es nahe, einen Schritt weiter zu thun, und zu versuchen, ob sich nicht andere Classen organischer Verbindungen auf andere einfache anorganische Verbindungen als Typen in dem Sinne beziehen liessen, dass man sie sich durch Vertretung des Wasserstoffs dieser Typen durch organische Radicale entstanden dächte, und ihre Formeln analog jenen der Ammoniakbasen in diesem Sinne typisch schriebe. Aus dieser Betrachtung hat sich durch consequente Durchführung des Gedankens die Typentheorie Gerhardt's entwickelt, deren Wesen, einfach und ganz allgemein ausgedrückt, darin besteht, dass von den einfachsten Repräsentanten einer gewissen durch etwas Gemeinsames verbundenen Reihe von Verbindungen, wenn man will, von Vergleichseinheiten, den sogenannten Typen, alle organische Verbindungen durch Einführung von organischen Radicalen an die Stelle des Wasserstoffs abgeleitet werden.

1. Die Haupt- oder Grundtypen, von welchen in gedachter Weise die organischen Verbindungen von den Anhängern der Typentheorie abgeleitet werden, sind:

1. Wasserstoff. 2. Wasser. 3. Ammoniak.

2. Von diesen Haupttypen abgeleitete Typen sind:

1. Chlorwasserstoff. 2. Schwefelwasserstoff.
3. Phosphorwasserstoff.

3. Von den Haupt- oder primären Typen leiten sich weiter ab die secundären und tertiären, überhaupt die multiplen Typen, endlich

4. Die gemischten Typen.

Bevor wir auf die Typentheorie und die Erläuterung der obigen Typen näher eingehen, erscheint es für das Verständniss dieser höchst

wichtig gewordenen Theorie, ohne deren Kenntniss keine wissenschaftliche Abhandlung aus dem Gebiete der organischen Chemie mehr verstanden werden kann, unumgänglich nothwendig, auf die Hauptsätze des Gerhardt'schen Systems, auf seine Abweichungen von den bisher gewöhnlichen Atomgewichten und die Begründung dieser Abweichungen Bezug zu nehmen. Diese Hauptsätze sind folgende:

Hauptsätze der Gerhardt'schen Typentheorie.

1. Ein genaueres Studium der Volumenverhältnisse organischer in Dampfgestalt gedachter Verbindungen hat ergeben, dass äquivalente Mengen derselben gleiche Räume erfüllen, und dass der Raum, den ein Aequivalent einer organischen Verbindung in Dampfform einnimmt, 4 mal so gross ist, wie der von einem Aequivalent Sauerstoff erfüllte, dass mit anderen Worten das Aequivalentvolumen aller organischen Verbindungen gleich, und zwar = 4 Vol. ist.

Das Aequivalentvolumen aller flüchtigen organischen Verbindungen ist = 4 Vol.

2. Da die Typen Wasserstoff, Wasser, Ammoniak u. s. w. die Vergleichseinheiten für die organischen Verbindungen, und je das einfachste und Anfangsglied der Reihe sind, deren Charaktere sie typisch andeuten sollen, und da der Raum, welchen ein Aequivalent des einen Typus, des Ammoniaks, einnimmt = 4 Vol. ist, so werden alle Grundtypen auf solche Aequivalentgrössen bezogen, die = 4 Vol. sind.

Alle Typen werden auf eine solche Aequivalentgrösse bezogen, die 4 Vol. in Dampfgestalt entspricht.

Nun ist
 1 Aeq. H = 2 Vol.
 1 „ HO = 2 „
 1 „ NH₃ = 4 „

Der Typus Wasserstoff wird daher = H₂, d. h. 2 Aequivalente Wasserstoff zu einem Molekül vereinigt, angenommen.

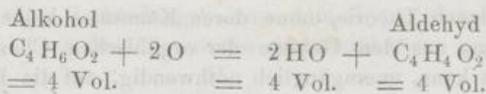
Der Typus Wasser muss aus demselben Grunde = H₂O₂ = 2 HO = 4 Vol. geschrieben werden, und entspricht demnach ebenfalls zwei zu einem Molekül vereinigten Aequivalenten. Dadurch werden alle Haupttypen auf ein gleiches räumliches Verhältniss von 4 Vol. gebracht:

H₂ = 4 Vol. H₂O₂ = 4 Vol. H₃N = 4 Vol.

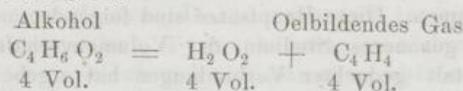
Es sprechen auch noch andere Gründe dafür, HO, insofern es bei Umsetzungen organischer Verbindungen in Thätigkeit kommt, mit dem Wirkungswerth 18 = H₂O₂ auftretend anzunehmen. Nennt man nämlich Aequivalente diejenigen Gewichtsmengen der Körper, die bei chemischen Wirkungen sich vertreten oder gleichwerthig sind, so muss man das organische Aequivalent des Wassers doppelt so gross annehmen, wie das gewöhnliche, man muss es = 18 setzen, denn die Erfahrung lehrt, dass wenn eine organische Verbindung durch Einwirkung von Sauerstoff Wasserstoff als Wasser verliert, oder auch wohl assimilirt, dies stets in einem Gewichtsverhältnisse geschieht, welches mindestens zwei Aequivalenten entspricht.

Gründe für die Verdoppelung des Aequivalentes des Wassers, sofern dasselbe bei Umsetzungen organischer Verbindungen als Factor auftritt.

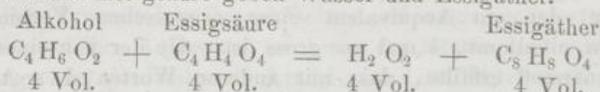
So nehmen z. B. alle Alkohole bei ihrem Uebergang in Aldehyde 2 Aeq. Sauerstoff auf, und es treten dieselben als 2 Aeq. Wasser aus:



Alkohol mit Schwefelsäure erhitzt giebt ölbildendes Gas und Wasser; es zerfällt in diese Stoffe.



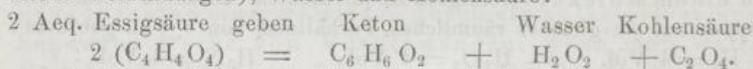
Alkohol und Essigsäure geben Wasser und Essigäther.



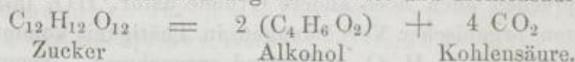
Gründe für die Verdoppelung des Aequivalents des Kohlenstoffs, des Sauerstoffs und des Schwefels.

Aehnlich wie mit dem Wasser verhält es sich mit der Kohlensäure. Bereits im Eingange dieses Werkes wurde erwähnt, dass alle organischen Verbindungen eine paare Zahl von Kohlenstoffäquivalenten enthalten, dass es keine organische Verbindung mit weniger wie 2 C gebe. Wenn dem so ist, so versteht es sich von selbst, dass wenn C aus organischen Verbindungen austritt oder assimiliert wird, dieses stets mit einem Wirkungswerth von mindestens 12 Gewthln. = 2 Aequivalenten geschehen wird. Tritt er als Kohlensäure aus oder ein, so wird das Gewichtsverhältniss derselben $\text{C}_2\text{O}_4 = 44$ entsprechen müssen, da sich mit zwei Aequivalenten Kohlenstoff vier Aequivalente Sauerstoff zu Kohlensäure verbinden. Dieses ist nun in der That der Fall; die Kohlensäure tritt bei Umsetzungen organischer Körper stets mit einem Wirkungswerthe von mindestens 2 Aequivalenten = C_2O_4 auf.

So zerfallen gewisse organische Säuren, wozu auch die Essigsäure gehört, beim Erhitzen ihrer neutralen Salze in Ketone (bestimmte organische Verbindungen), Wasser und Kohlensäure:



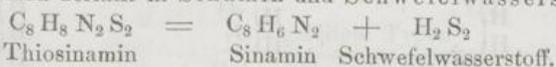
Zucker zerfällt durch Gährung in Alkohol und Kohlensäure:



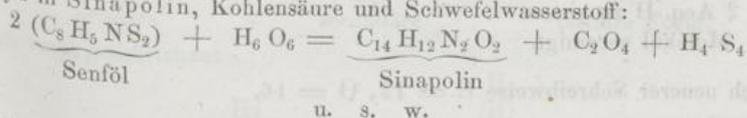
Ist C_2 die geringste Menge bei organischen Umsetzungen in Wirkung tretenden Kohlenstoffs, ist demnach das organische Aequivalent des Kohlenstoffs = 12 oder C_2 , so muss das organische Aequivalent der Kohlensäure = 44 oder C_2O_4 sein. Das Kohlenoxyd ist dann C_2O_2 und O_2 die geringste Menge Sauerstoff, die sich mit Kohlenstoff zu vereinigen vermag. Tritt überdies Sauerstoff aus oder ein, so geschieht dieses stets zu mindestens 2 Aequivalenten, und es wurde im Eingange des Werkes schon hervorgehoben, dass alle gut studirten organischen Verbindungen in ihrer Formel eine paare Anzahl von Sauerstoffäquivalenten darbieten. O_2 repräsentirt also in organischen Verbindungen ein untheilbares Molekül oder, wenn man will, sein organisches Aequivalent, ebenso wie C_2 das organische Aequivalent des Kohlenstoffs darstellt.

Was für den Sauerstoff gilt, muss auch für den Schwefel gelten; in der That kennt man keine organische Verbindung, deren Aequivalent genau festgestellt ist, welche weniger wie zwei Aequivalente S und eine unpaare Zahl derselben enthielte. Wenn ferner Schwefel in der Form von Schwefelwasserstoff aus organischen Verbindungen aus- oder in selbe eintritt, so geschieht dieses stets zu mindestens zwei Aequivalenten.

Thiosinamin zerfällt in Sinamin und Schwefelwasserstoff:



Senföl spaltet sich bei Gegenwart von Wasser und einem Metall-oxyd in Sinapolin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff:



Demnach wäre:

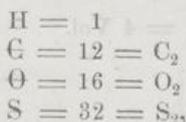
Das organische Aequivalent des Kohlenstoffs = 12, d. h. ein Doppeläquivalent zu einem untheilbaren Molekül vereinigt.

Das organische Aequivalent des Sauerstoffs = 16, d. h. zwei Aequivalente zu einem untheilbaren Molekül vereinigt.

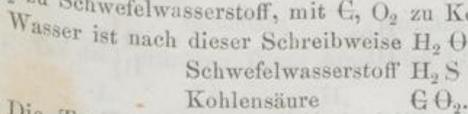
Das organische Aequivalent des Wassers = 18, d. h. zwei Aequivalente zu einem Molekül vereinigt.

Das organische Aequivalent des Schwefels = 32, = S₂, das des Schwefelwasserstoffs daher 34, = H₂S₂, und jenes der Kohlensäure = 44 = C₂O₄, wenn H = 1 ist.

Diesen auch noch auf sonstige Gründe, deren Entwickelung uns hier zu weit führen würde, gestützten Folgerungen entsprechend werden von Gerhardt und den Anhängern seines Systems die Aequivalentgewichte der Körper mehrfach anders angenommen, wie bisher, und es ist namentlich, wenn



wobei der durch das Symbol gezogene horizontale Strich das Doppeläquivalent andeutet, und es verbinden sich mit Θ, H₂ zu Wasser, mit S, H₂ zu Schwefelwasserstoff, mit C, O₂ zu Kohlensäure.



Die Typen werden demzufolge bei gleichem Werthe verschieden geschrieben; nach dem Gesagten bietet aber das Verständniss der verschiedenen Schreibweise und ihrer Bedeutung keine Schwierigkeit mehr dar.

Die Typen sind demnach folgende:

I. Grund- oder Haupttypen:

Nach älterer Schreibweise:

I.	II.	III.
Wasserstoff	Wasser	Ammoniak
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{O}_2$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{N}$
= 4 Vol.	= 4 Vol.	= 4 Vol.
2 Aeq. H zu einem Molekül vereinigt.		

Nach neuerer Schreibweise $\Theta = 12$, $\Theta = 16$.

I.	II.	III.
Wasserstoff	Wasser	Ammoniak
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \Theta$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{N}$

II. Abgeleitete Typen.

Nach älterer Schreibweise:

I.	II.	III.
Chlorwasserstoff	Schwefelwasserstoff	Phosphorwasserstoff
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{S}_2$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{P}$
= 4 Vol.	= 4 Vol.	= 4 Vol.

Nach neuerer Schreibweise:

I.	II.	III.
Chlorwasserstoff	Schwefelwasserstoff	Phosphorwasserstoff
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{S}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{P}$

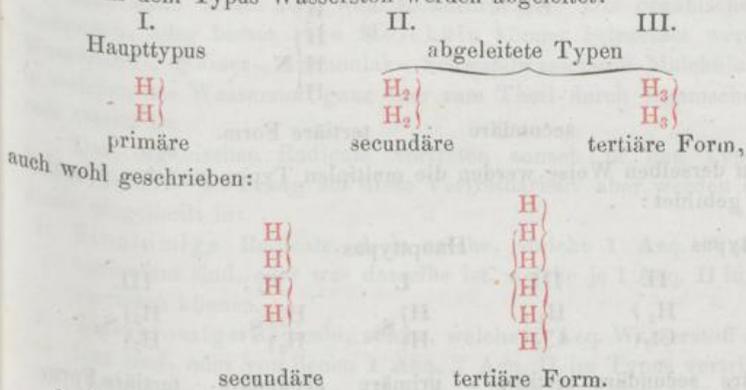
Man sieht auf den ersten Blick, dass die abgeleiteten Typen aus den Grundtypen selbst schon durch Substitution entstehen.

H Cl ist = HH, in dem 1 H durch Cl vertreten ist, H₂ S₂ ist H₂ O₂, in dem 2 O durch 2 S vertreten sind, und H₃ P ist H₃ N, in welchem an die Stelle des Stickstoffs der Phosphor getreten ist.

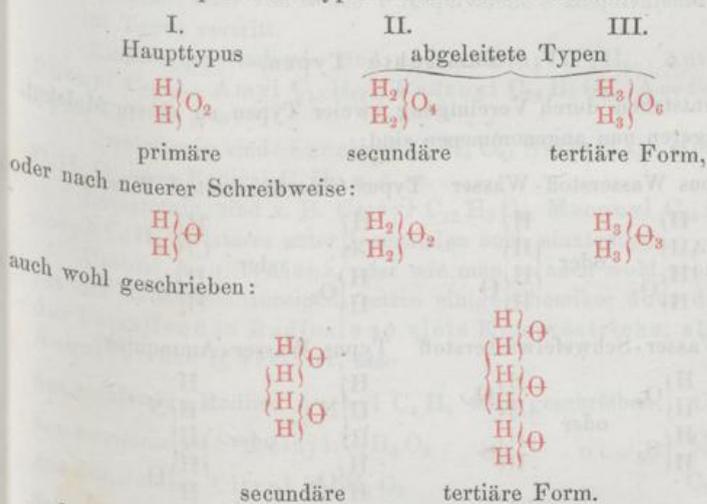
III. Multiple Typen.

Es werden darunter einfache Multipla der Grund- oder Haupttypen oder der abgeleiteten Typen verstanden; man nennt sie auch wohl secundäre und tertiäre Formen.

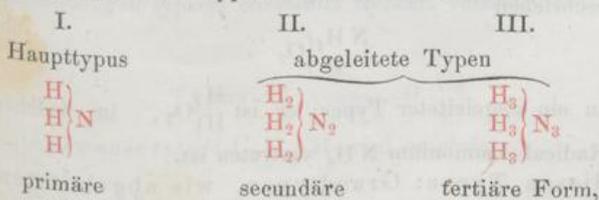
1. Aus dem Typus Wasserstoff werden abgeleitet:



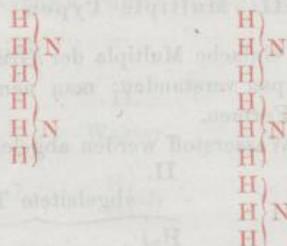
2. Aus dem primären Typus Wasser leiten sich ab:



3. Aus dem primären Typus Ammoniak leiten sich ab:



auch wohl geschrieben:



secundäre

tertiäre Form.

In derselben Weise werden die multiplen Typen aus den abgeleiteten gebildet:

Haupttypus

I.



primäre

II.



secundäre

III.



tertiäre

Haupttypus

I.



primäre

II.



secundäre

III.



tertiäre Form

u. s. w.

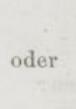
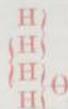
IV. Gemischte Typen.

Sie entstehen durch Vereinigung zweier Typen zu einem Molekül. Die wichtigeren nun angenommenen sind:

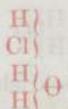
Typus Wasserstoff-Wasser Typus Chlorwasserstoff-Wasser



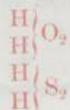
oder



oder



Typus Wasser-Schwefelwasserstoff



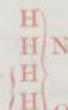
oder



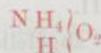
Typus Wasser-Ammoniak



oder



letzterer Typus wird auch als Typus Ammoniumoxydhydrat bezeichnet, und geschrieben



und ist dann ein abgeleiteter Typus; er ist $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}_2$, in welchem 1 H durch das Radical Ammonium NH_4 vertreten ist.

Aus diesen Typen: Grundtypen, wie abgeleiteten: mul-

tipeln und gemischten werden nun die organischen Verbindungen in der Art abgeleitet, dass in letzteren der Wasserstoff des betreffenden Typus ganz oder zum Theil durch organische Radicale, und in den Salzen der organischen Säuren durch Metalle vertreten ist. Dem entsprechend schreibt man auch ihre Formeln als typische Formeln.

Typische Formeln.

Man kann dieses auch wohl so ausdrücken: Die organischen Verbindungen, oder besser ihre Moleküle können betrachtet werden als Wasserstoff-, Wasser-, Ammoniak-, Schwefelwasserstoff-Moleküle u. s. w., in welchen der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch organische Radicale ersetzt ist.

Die organischen Radicale vertreten sonach in den Typen den Wasserstoff. In Bezug auf diese Vertretbarkeit aber werden die Radicale eingetheilt in:

1. Einatomige Radicale, d. h. solche, welche 1 Aeq. Wasserstoff äquivalent sind, oder was dasselbe ist, welche je 1 Aeq. H im Typus vertreten können.
2. Zweiatomige Radicale, solche, welche 2 Aeq. Wasserstoff äquivalent sind, oder von denen 1 Aeq. 2 Aeq. H im Typus vertritt.
3. Dreiatomige Radicale, solche, welche 3 Aeq. Wasserstoff äquivalent sind, oder von denen 1 Aequivalent 3 Aequivalente Wasserstoff im Typus vertritt.

Ein- und mehratomige Radicale.

Einatomige Radicale sind z. B. Methyl C_2H_3 , Aethyl C_4H_5 , Phenyl $C_{12}H_5$, Amyl $C_{10}H_{11}$, Benzoyl $C_{14}H_5O_2$, Acetyl $C_4H_3O_2$, Cyan C_2N u. s. w.

Zweiatomig sind: Succinyl $C_8H_4O_4$, Salicyl $C_{14}H_4O_2$, Lactyl $C_6H_4O_2$, das Radical C_4H_4 u. s. w.

Dreiatomig sind z. B. Citryl $C_{12}H_5O_8$, Meconyl $C_{14}HO_8$, Glyceryl C_6H_5 (letzteres unter Umständen auch einatomig).

Um die Aequivalenz, oder wie man es auch wohl nennt, Basicität der Radicale anzuzeigen, setzen einige Chemiker über die Formel der betreffenden Radicale so viele Kommastriche, als dasselbe Aequivalente H vertritt, also

das einatomige Radical Aethyl C_4H_5 wird geschrieben $C_4H_5^I$
 das zweiatomige Succinyl $C_8H_4O_4$ " " $C_8H_4O_4^{II}$
 das dreiatomige Citryl $C_{12}H_5O_8$ " " $C_{12}H_5O_8^{III}$

In welcher Weise nun nach diesen Prämissen die Formeln organischer Verbindungen typisch construiert werden, versinnlichen nachstehende Beispiele.

Erläuterung der Ableitung organischer Verbindungen aus den Typen durch Beispiele.

Typus Wasserstoff $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$

Aethylwasserstoff C_4H_5 , H wird geschrieben $C_4H_5^I$
 $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$

leitet sich demnach vom Typus $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ ab durch Substitution von

1 Aeq. H durch C_4H_5 .

Aldehyd $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ ist $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\text{H}_3}\text{O}_2$ }

d. h. ein Aeq. H vertreten durch $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\text{H}_3}\text{O}_2$.

Keton $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ist $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\text{H}_3}\text{O}_2$ }
 $\text{C}_2\overset{\text{H}}{\text{H}_3}$ }

d. h. $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ in welchem 1 Aeq. H durch $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\text{H}_3}\text{O}_2$, Acetyl, und
das andere durch $\text{C}_2\overset{\text{H}}{\text{H}_3}$: Methyl vertreten ist.

Typus Wasser $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}\text{O}_2$

Alkohol $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ kann betrachtet werden als $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\text{H}_5}\text{O}_2$ }

d. h. als Typus Wasser primäre Form, in dem 1 Aeq. H durch
das Radical Aethyl C_4H_5 vertreten ist.

Essigsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ist typisch $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\text{H}_3}\text{O}_2$ }
 H } O_2

Essigsäures Kali $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4, \text{K}$ $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\text{H}_3}\text{O}_2$ }
 K } O_2

Essigäther $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\text{H}_3}\text{O}_2$ }
 $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\text{H}_5}$ } O_2

Benzoësäure $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4$ $\text{C}_{14}\overset{\text{H}}{\text{H}_5}\text{O}_2$ }
 H } O_2

Benzoësäureanhydrid $\text{C}_{28}\text{H}_{10}\text{O}_6$ $\text{C}_{14}\overset{\text{H}}{\text{H}_5}\text{O}_2$ }
 $\text{C}_{14}\overset{\text{H}}{\text{H}_5}\text{O}_2$ } O_2

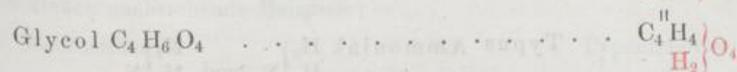
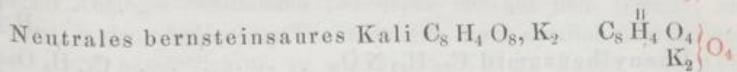
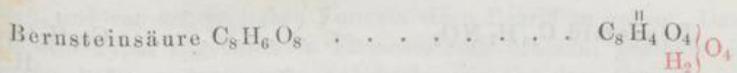
Aether $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\text{H}_5}$ }
 $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\text{H}_5}$ } O_2

Milchsäureanhydrid $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ $\text{C}_6\overset{\text{H}}{\text{H}_4}\text{O}_2$ } O_2

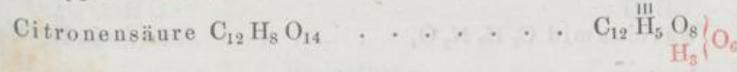
d. h. es werden im Milchsäureanhydrid die beiden Aeq. H de
Typus $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}\text{O}_2$ durch das zweiatomige Radical $\text{C}_6\overset{\text{H}}{\text{H}_4}\text{O}_2$ sub
stituiert gedacht.

Typus Wasser $\begin{matrix} \text{H}_2 \\ | \\ \text{H}_2 \end{matrix}\text{O}_4$ und $\begin{matrix} \text{H}_3 \\ | \\ \text{H}_3 \end{matrix}\text{O}_6$

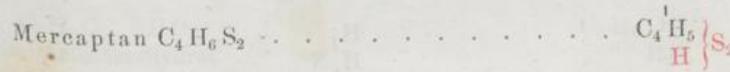
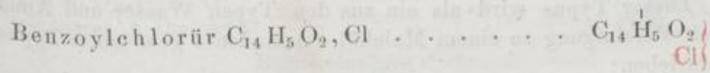
Vom Typus Wasser, secundäre Form, leiten sich beispiels
weise ab:



Vom Typus **Wasser**, tertiäre Form:

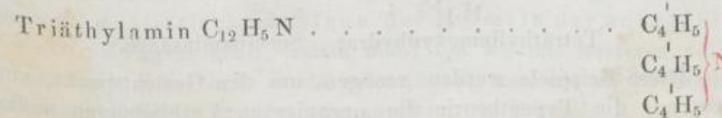
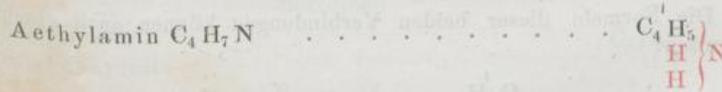


Typus **Chlorwasserstoff** $\left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\}$ und **Schwefelwasserstoff** $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} S_2$



u. s. w.

Typus **Ammoniak** $\left. \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$



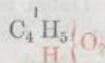
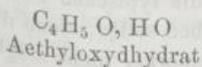
erläutern, und von den typischen Formeln einen Begriff zu geben. Dass wir die dem Typus angehörenden Elemente roth drucken, geschieht in diesem für Anfänger bestimmten Lehrbuche nur aus dem Grunde, um den Typus in den abgeleiteten Verbindungen recht deutlich hervortreten zu lassen, und namentlich um zu versinnlichen, was darin von dem Typus übrig bleibt. Zur Erläuterung des principiellen Unterschiedes in der Schreibweise der Formeln nach der Radical- und nach der Typentheorie dienen nachstehende Beispiele;

Beispiele zur Erläuterung des principiellen Unterschiedes der Schreibweise der Formeln nach der Radical- und Typentheorie.

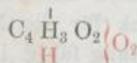
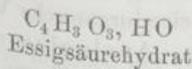
Radicaltheorie

Typentheorie

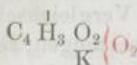
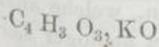
Alkohol



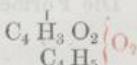
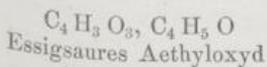
Essigsäure



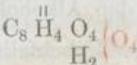
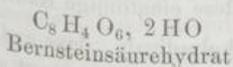
Essigsaures Kali



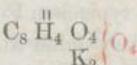
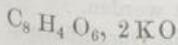
Essigäther



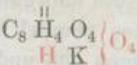
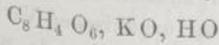
Bernsteinsäure



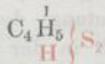
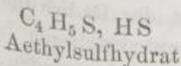
Neutrales bernsteinsaures Kali



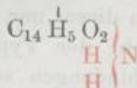
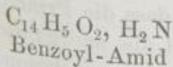
Saures bernsteinsaures Kali



Mercaptan



Benzamid



Während sonach die Formeln organischer Verbindungen nach der Radicaltheorie dualistisch im Sinne der Formeln der anorganischen Verbindungen sind, indem man, um sie mit letzteren vollkommen identisch zu machen, nichts weiter nöthig hat, wie an die Stelle der organischen Radicale anorganische zu setzen, z. B.:

Die Formeln der Radicaltheorie sind dualistisch.

O₂ }
H }
H }
O₂ }
H₃ }
H }

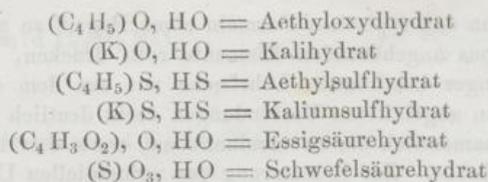
O₄ }
H₂ }
H₂ }
O₈ }
H₃ }
H₃ }

Ammonia
typus auch

H₅ }
H }
O₄ }
O₄ }

beschrieb

von we
uffasst,

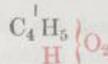


Die Formeln der Typentheorie sind unitär.

sind die Formeln der Typentheorie unitäre, d. h. abgeleitet von einer Vergleichseinheit: dem Typus, und führen sie die organischen Verbindungen nicht auf zwei oder mehrere mit einander verbundene näherte Bestandtheile zurück, sondern repräsentiren ein Ganzes.

Dabei ist aber wohl zu berücksichtigen, dass die typischen Formeln nicht die factische Lagerung der Atome wiedergeben sollen, denn diese thatsächlich festzustellen, ist, wie bereits oben bemerkt, nicht möglich, sondern nur ein einfacherer und in vielen Fällen naturgemässer Ausdruck für die Metamorphosen sein sollen, deren eine organische Verbindung fähig ist, sie bezeichnen Beziehungen, Analogien und Umsetzungen der organischen Verbindungen. Der Typus ist die Vergleichseinheit für alle organischen Verbindungen, welche analoge Zersetzungen zeigen wie er, oder welche das Product analoger Zersetzungen sind.

Die Formel



für den Alkohol sagt also, dass C_4H_5 durch andere einatomige Radicale, dass H ebenfalls durch C_4H_5 oder andere Alkoholradicale, dass endlich O_2 durch S_2 ersetzbar ist, und so fort in ähnlicher Weise müssen auch die typischen Formeln anderer Verbindungen gedeutet werden.

Einfluss der Typentheorie auf die anorganische Chemie. Rückwirkung derselben auf die Formeln gewisser anorganischer Verbindungen.

Wir haben bereits weiter oben erwähnt, dass die Durchführung des unitären Systems in der organischen Chemie nicht ohne Rückwirkung auf die anorganische Chemie bleiben konnte. Anorganische Verbindungen gehen nämlich nicht selten in die Zusammensetzung organischer Verbindungen ein, und es ist klar, dass wenn Metalle, wenn Metalloxyde, wenn anorganische Säuren Bestandtheile organischer Verbindungen bilden, die Deutung derartiger Verbindungen vom Standpunkt der Radicaltheorie sich in der Regel ohne besondere Schwierigkeit bewerkstelligen lässt, sollen dieselben aber durch typische Formeln ausgedrückt werden, so kann dieses nur unter der Voraussetzung geschehen, dass die Principien, welche der Typentheorie zu Grunde liegen, auch auf die anorganischen Verbindungen selbst ausgedehnt werden. Dieses erscheint insbesondere bei den Salzen und bei den Säuren nothwendig.

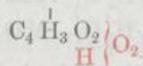
Nach der Radicaltheorie sind die Salze, insofern sie Sauerstoffsalze sind (vergl. Bd. I, S. 350), Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit Metalloxyden. Nach der Typentheorie aber sind die Salze organischer Säuren mit anorganischer Basis nicht Verbindungen der ersteren mit

Metalloxyden, sondern der basische Wasserstoff der Säuren ist durch Metalle vertreten.

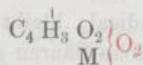
Einbasische organische Säuren sind solche, die nur 1 Aequivalent durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, mehrbasische aber solche, welche mehr wie 1 Aequivalent durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten.

Theorie der ein- und mehrbasischen Säuren.

Die Essigsäure z. B. ist eine einbasische Säure. Ihre typische Formel ist:

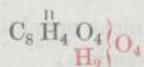


Ihre Salze haben, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen, die Formel



es ist in ihnen der typische Wasserstoff durch Metalle vertreten, während nach der Radicaltheorie die Formel der essigsäuren Salze, wenn M ein beliebiges Metall bedeutet, $C_4 H_3 O_3, MO$ ist.

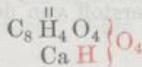
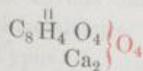
Eine zweibasische Säure ist die Bernsteinsäure. Ihre typische Formel ist



sie enthält demnach zwei durch Metalle vertretbare Aequivalente Wasserstoff; je nachdem beide Aequivalente, oder nur eines durch Metalle vertreten werden, bilden sich aus ihr zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure.

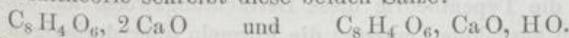
Ihre neutralen Salze enthalten an der Stelle von 2 Aeq. H 2 Aeq. Metall.

Ihre sauren Salze enthalten 1 Aeq. Metall und noch 1 Aeq. vertretbaren H:

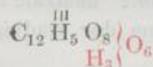


Neutraler bernsteinsaurer Kalk. Saurer bernsteinsaurer Kalk.

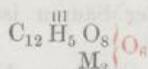
Die Radicaltheorie schreibt diese beiden Salze:



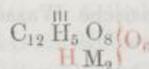
Die Citronensäure ist eine dreibasische Säure. Ihre typische Formel ist:



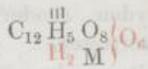
sie enthält also 3 Aeq. durch Metalle vertretbaren H. Je nachdem 3, 2 oder 1 Aeq. durch Metalle wirklich vertreten sind, entstehen 3 Reihen von Salzen: 1. neutrale, 2. saure erster Ordnung und 3. saure zweiter Ordnung:



Neutrales Salz.

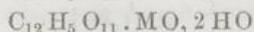
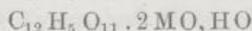


Erstes saures Salz.

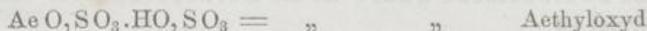
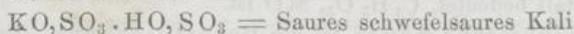


Zweites saures Salz.

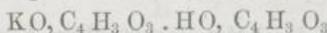
In der That bildet die Citronensäure diese drei Reihen von Salzen, die nach der Radicaltheorie geschrieben werden:



Indem die Typentheorie die einbasischen organischen Säuren von dem Typus $\begin{array}{l} H \\ H \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \\ O_2 \end{array} \right.$ ableitet, und zwar durch Substitution von 1 Aeq. H durch ein einatomiges Säureradical, bleibt nur 1 Aeq. H durch Metalle vertretbar, und es können solche Säuren gar keine sauren Salze bilden, was nach der Radicaltheorie nicht so einleuchtend erscheint; denn da letztere die sauren Salze häufig auch als Verbindungen der neutralen Salze mit Säurehydrat auffasst, z. B.:



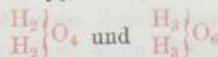
so ist nach dieser Anschauung nicht ersichtlich, warum es nicht auch ein saures essigsaures Kali giebt, nämlich:



u. s. w.,

was nach der typischen Formel von vornherein als Unmöglichkeit erscheint.

Es ist nach der Typentheorie eine aus ihr nothwendig folgende Consequenz, alle Säuren, die saure Salze bilden, als mehrbasische zu betrachten, und je nach der Zahl durch Metalle vertretbarer Aequivalente Wasserstoff von den Typen



abzuleiten.

Verdoppelung der Formel der Schwefel- und Kohlensäure.

Indem die Typentheorie diese Betrachtungsweise auf die anorganischen Säuren ausdehnte, mussten die Formeln aller derjenigen anorganischen Säuren, welche bis dahin für einbasisch gehalten wurden, aber zwei Reihen von Salzen bilden: neutrale und saure, eine Aenderung erleiden, sie mussten im Sinne der Radicaltheorie eine Verdoppelung erleiden.

Die Schwefelsäure ist dann nicht SO_3, HO sondern $S_2O_6, 2HO$

Die Kohlensäure nicht CO_2, HO sondern $C_2O_4, 2HO,$

was übrigens die Typentheorie schon aus dem Aequivalent des Schwefels = 32, und dem des Kohlenstoffs = 12 folgern musste.

Um diese Anschauungsweise aber in typischen Formeln auszudrücken,

war man genöthigt, auch in den anorganischen Säuren Radicale anzunehmen, die in den Typen den typischen Wasserstoff vertreten.

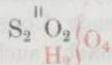
So nimmt man in der Salpetersäure das Radical Nitroyl: $N^I O_4$, in der salpetrigen Säure das Radical $N^I O_2$, in der Schwefelsäure das zweiatomige Radical Sulfuryl: $S_2^{II} O_4$, in der dreibasischen Phosphorsäure das dreiatomige Radical Phosphoryl: $P^{III} O_2$, in der Kohlensäure das zweiatomige Radical Carbonyl: $C_2^{II} O_2$, an.

Nachstehend geben wir die typischen Formen einiger anorganischer Säuren:

		Typus	$\begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix} \left\{ O_2 \right.$	
$N^I O_4 \left\{ O_2 \right.$	$N^I O_4 \left\{ O_2 \right.$	$N^I O_2 \left\{ O_2 \right.$	$S_2^{II} O_4 \left\{ O_2 \right.$	$C_2^{II} O_2 \left\{ O_2 \right.$
Salpetersäure	Salpetersäure-anhydrid	Salpetrige Säure	Schwefelsäure-anhydrid	Kohlensäure-anhydrid
Typus			Typus	
$\begin{matrix} H_2 \\ \\ H_2 \end{matrix} \left\{ O_4 \right.$	$S_2^{II} O_4 \left\{ O_4 \right.$	$C_2^{II} O_2 \left\{ O_4 \right.$	$\begin{matrix} H_3 \\ \\ H_3 \end{matrix} \left\{ O_6 \right.$	$P^{III} O_2 \left\{ O_6 \right.$
	Schwefelsäure	Kohlensäure		Dreibasische Phosphorsäure

Die Salze leiten sich aus diesen typischen Formeln von selbst ab.

Bezüglich der Formeln anderer anorganischer Säuren herrscht Verschiedenheit der Ansichten. So geben die Einen der schwefligen Säure die typische Formel:



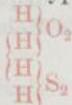
und nehmen daraus das Radical $S_2 O_2$, sonach ein sauerstoffärmeres wie das der Schwefelsäure an, während Andere diese Säure von dem gemischten Typus:



ableiten, und sie schreiben $\begin{matrix} H \\ | \\ S_2^{II} O_4 \\ | \\ H \end{matrix} \left\{ O_2 \right.$

Wasserstoff-Wasser.

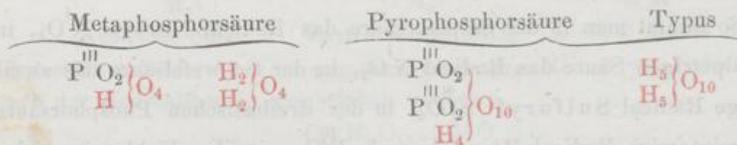
Die unterschweflige Säure wird von Einigen abgeleitet von dem gemischten Typus:



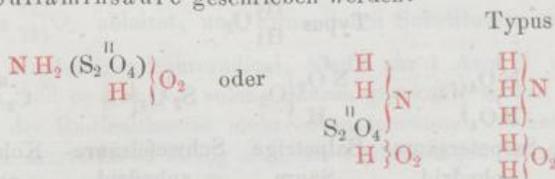
und wird geschrieben $\begin{matrix} H \\ | \\ S_2^{II} O_4 \\ | \\ H \end{matrix} \left\{ S_2 \right.$

Die Borsäure wird geschrieben $\begin{matrix} III \\ | \\ B O \\ | \\ H_3 \end{matrix} \left\{ O_6 \right.$, während einige Chemiker

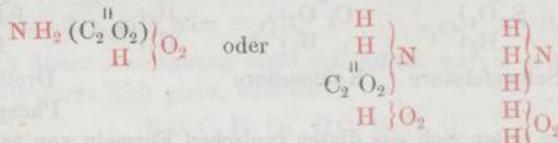
die Formeln der Meta- und Pyrophosphorsäure sich wie folgt typisch zurechtlegen:



Es ist in der That gelungen, die Atomcomplexe Sulfuryl: $\text{S}_2 \text{O}_4$, Carbonyl: $\text{C}_2 \text{O}_2$, Nitroyl: NO , in andere Verbindungen überzutragen, und damit eine Berechtigung für ihre Annahme zu gewinnen; so kann z. B. die Sulfaminsäure geschrieben werden:



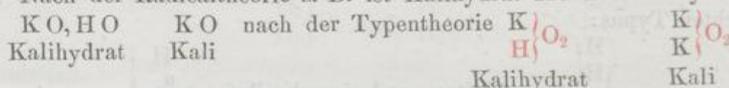
die Carbaminsäure:



für welche Formeln auch die Bildungsweise dieser Verbindungen spricht, allein in anderen Fällen ist die Annahme derartiger Radicale in anorganischen Säuren bis jetzt noch rein hypothetisch, und nur als eine auf anorganische Verbindungen übergreifende Consequenz der Typentheorie zu betrachten. Diese Consequenz macht auch andere Aenderungen in den Atomgewichten nöthig.

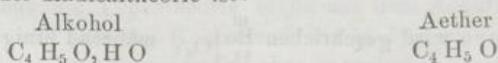
Sonstige Aenderungen der Atomgewichte als Consequenz der Annahme der Typentheorie.

Nach der Radicaltheorie z. B. ist Kalihydrat und Kaliumoxyd:

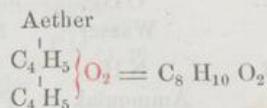
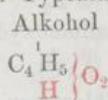


es wäre sonach im freien Kali doppelt so viel Kalium enthalten, wie im Kalihydrat, oder es wäre die Formel KO zu verdoppeln. Es würde uns zu weit führen, auf die Gründe, auf die sich die Berechtigung derartiger Annahmen stützen soll, näher einzugehen. Wo bei organischen Verbindungen eine derartige Verdoppelung des Aequivalentes nach Typentheorie eintritt, stützt sich dieses meist auf die Volumverhältnisse der Verbindungen.

Nach der Radicaltheorie ist:



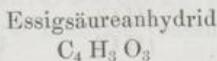
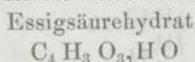
Nach der Typentheorie aber:



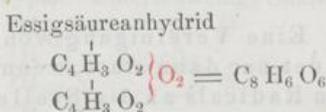
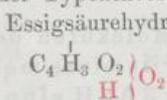
Da man Grund hat anzunehmen, dass das Aequivalentvolumen aller organischen Verbindungen = 4 Vol. sei, so rechtfertigt sich die Verdoppelung der Formel des Aethers unter anderen Gründen auch dadurch, dass das Aequivalentvolumen des Alkohols in der That = 4 Vol. ist, jenes des Aethers mit der Formel $C_4 H_5 O$ aber = 2 Vol. mit der Formel $C_8 H_{10} O_2$ aber natürlich auch = 4 Vol.

Aehnlich verhält es sich mit den wasserfreien einbasischen Säuren, z. B. der Essigsäure:

Nach der Radicaltheorie ist:



Nach der Typentheorie aber:



In der neuesten Zeit hat man den Versuch gemacht, die Typen aus der Natur der Elemente selbst abzuleiten, indem man dabei von dem Satze ausging, dass die Zahl der mit einem Atom eines Elementes oder Radicals verbundenen Atome anderer Elemente oder Radicale abhängig sei von der „Basicität“ oder Verwandtschaftsgrösse der Bestandtheile.

Versuch, die Typen aus der Natur der Elemente abzuleiten.

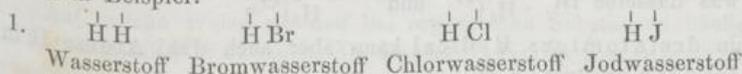
Von diesem Gesichtspunkte aus zerfallen die Elemente in:

1. Einatomige, wie z. B. $\overset{I}{H}$, $\overset{I}{Cl}$, $\overset{I}{Br}$, $\overset{I}{J}$, $\overset{I}{K}$
2. Zweiatomige, „ „ $\overset{II}{O}$, $\overset{II}{S}$, $\overset{II}{Se}$
3. Dreiatomige, „ „ $\overset{III}{N}$, $\overset{III}{P}$, $\overset{III}{As}$
4. Vieratomige, „ „ $\overset{IV}{C}$

Ein- und mehratomige Elemente.

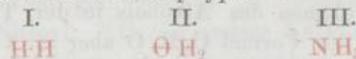
Das heisst ein Atom $\overset{I}{H}$, $\overset{I}{Cl}$, $\overset{I}{Br}$, $\overset{I}{J}$, $\overset{I}{K}$ verbindet sich mit je einem Atom eines anderen einatomigen Elementes oder Radicals, ein Atom $\overset{II}{O}$, $\overset{II}{S}$ u. s. w. mit je zwei Atomen eines einatomigen Elementes oder Radicals, ein Atom $\overset{III}{N}$, $\overset{III}{P}$, $\overset{III}{As}$ mit je drei Atomen eines einatomigen Elementes oder Radicals, ein Atom $\overset{IV}{C}$ mit je vier Atomen eines einatomigen Elementes oder Radicals.

Zum Beispiel:

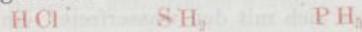


2.	$\overset{\text{II}}{\text{O}}\overset{\text{I}}{\text{H}}_2$ Wasser	$\overset{\text{II}}{\text{S}}\overset{\text{I}}{\text{H}}_2$ Schwefelwasserstoff	$\overset{\text{II}}{\text{O}}\overset{\text{I}}{\text{K}}_2$ Kaliumoxyd
3.	$\overset{\text{III}}{\text{N}}\overset{\text{I}}{\text{H}}_3$ Ammoniak	$\overset{\text{III}}{\text{P}}\overset{\text{I}}{\text{H}}_3$ Phosphorwasserstoff	$\overset{\text{III}}{\text{As}}\overset{\text{I}}{\text{Cl}}_3$ Chlorarsen
4.	$\overset{\text{III}}{\text{C}}\overset{\text{I}}{\text{H}}_4$ Sumpfgas	$\overset{\text{III}}{\text{C}}\overset{\text{II}}{\text{O}}_2$ Kohlensäure	$\overset{\text{III}}{\text{C}}\overset{\text{II}}{\text{O}}\overset{\text{I}}{\text{Cl}}_2$ Carbonylchlorür
			$\overset{\text{III}}{\text{C}}\overset{\text{III}}{\text{N}}\overset{\text{I}}{\text{H}}$ Cyanwasserstoff

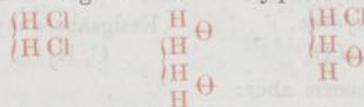
Hieraus ergeben sich die Haupttypen:



Ferner die abgeleiteten:



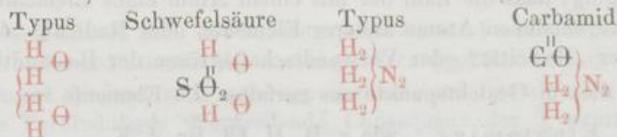
Durch Vereinigung mehrerer Moleküle der Typen entstehen die multiplen und die gemischten Typen:



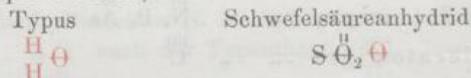
Theorie
von
Kekulé.

Eine Vereinigung von mehreren Molekülen der Typen findet nur dann statt, wenn durch Eintritt eines mehratomigen Radicals an die Stelle von 2 oder 3 At. H eine Ursache des Zusammenhaltes stattfindet.

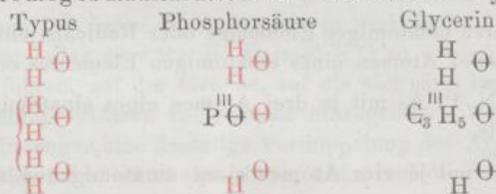
Ein zweiatomiges Radical kann zwei Moleküle der Typen zusammenhalten, z. B.:



Ein zweiatomiges Radical kann aber auch zwei H in einem Molekül des Typus ersetzen; z. B.:

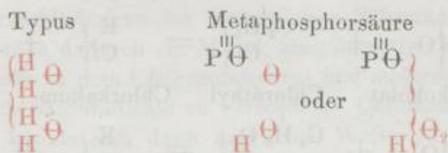


Ein dreiatomiges Radical hält drei Moleküle der Typen zusammen:

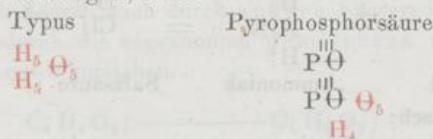


oder was dasselbe ist $\overset{\text{III}}{\text{P}}\overset{\text{II}}{\text{O}}\left\{ \overset{\text{II}}{\text{O}}_3 \right.$ und $\overset{\text{III}}{\text{C}}\overset{\text{II}}{\text{H}}_5\left\{ \overset{\text{II}}{\text{O}}_3 \right.$

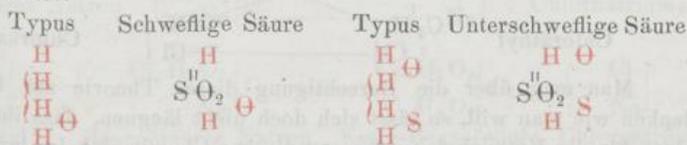
ein dreiatomiges Radical kann aber auch drei Atome H in 2 Molekülen ersetzen; z. B.:



Ein mehratomiges Radical kann endlich, indem es öfter in die Atomgruppe eintritt, eine grössere Anzahl von Molekülen der Typen vereinigen; z. B.:



In ähnlicher Weise können auch mehrere Moleküle verschiedener Typen durch mehratomige Radicale zusammengehalten werden; z. B.:



u. s. w.

Die Grundidee dieser Ansichten ist, dass durch Eintritt mehratomiger Radicale eine grössere Anzahl vorher getrennter Moleküle zu einem untheilbaren Molekül vereinigt werden kann.

Noch näher auf derartige theoretische Speculationen einzugehen, dürfte sich mit dem Zwecke dieses Lehrbuches kaum vereinbaren lassen. Doch müssen wir auf den in dieser Theorie ausgeprägten Unterschied von Atom und Molekül aufmerksam machen.

Unterschied von Atom und Molekül.

Atom nennt die Theorie die kleinste chemisch-untheilbare Menge eines Stoffes, die wir in Verbindungen annehmen;

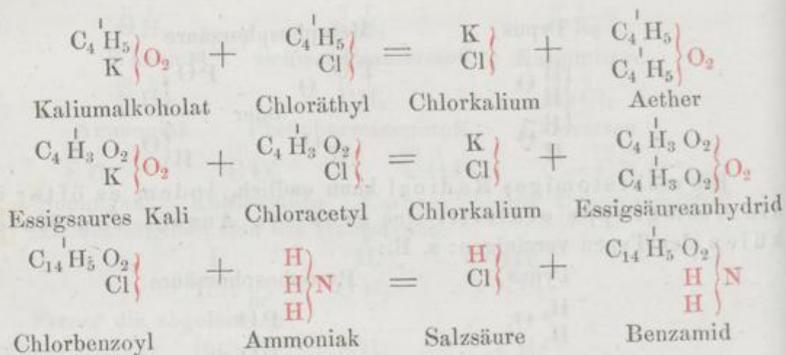
Molekül dagegen die geringste Menge von Substanz, welche im freien Zustande existiren kann, und die bei chemischen Metamorphosen in Wirkung tritt.

H repräsentirt ein Atom, HH ein Molekül Wasserstoff, H₂ O₂ ein Molekül Wasser etc.

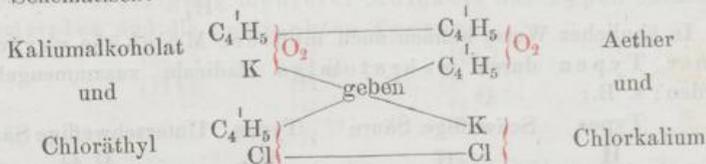
Die Typentheorie nach allen Seiten kritisch zu beleuchten, kann nicht die Aufgabe eines Elementarlehrbuches sein, für uns muss es genügen, darauf hinzuweisen, dass selbe, obgleich es ihr eben so wenig gelungen ist, wie der Radicaltheorie, alle organischen Verbindungen einzureihen, in der organischen Chemie von Tag zu Tag mehr Boden gewinnt.

Auf welche Weise sie den bei organischen Substanzen häufigsten Modus chemischer Wirkungen: die wechselseitige Zersetzung, anschaulich macht, zeigen nachstehende Beispiele:

Auffassung der wechselseitigen Zersetzung durch die Typentheorie.



Schematisch:

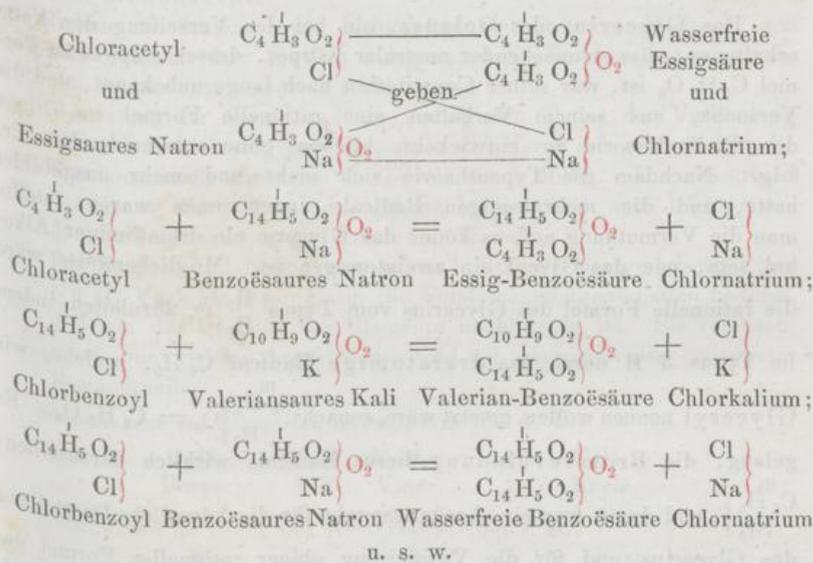


Theoretische und praktische Wichtigkeit der Typentheorie. Ammoniakbasen, Anhydride, gemischte Aether.

Man mag über die Berechtigung dieser Theorie zur Herrschaft denken wie man will, so lässt sich doch nicht läugnen, dass ihre Grundideen für die Entwicklung der organischen Chemie sich im hohen Grade fruchtbringend erwiesen haben. Die Entdeckung der sogenannten Ammoniakbasen gehört zu den wichtigsten der Neuzeit, und ist selbst der Grundstein für den Aufbau des Systems geworden, ebenso ist die Darstellung der wasserfreien Säuren, der gemischten Aether, sowie die künstliche Gewinnung gewisser organischer Verbindungen durch die Typentheorie ermöglicht worden.

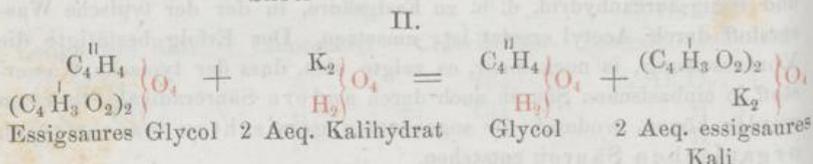
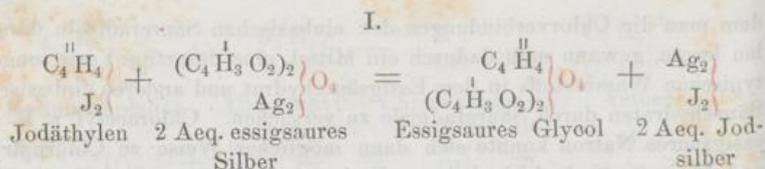
Wenn das Essigsäurehydrat wirklich $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{H}$, d. h. Wasser ist, in welchem 1 Aeq. H durch das einatomige Säureradical Acetyl: $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$ ersetzt ist, so kann aus dem Essigsäurehydrat durch blossen Austritt von Wasser die wasserfreie Essigsäure nicht gebildet werden, da dann das Essigsäurehydrat nur 1 Aeq. typischen oder ersetzbaren Wasserstoff enthält, somit nicht genug, um sich mit Sauerstoff zu H_2O zu vereinigen. In der That gelang es bis dahin nicht, durch Austritt von Wasser aus dem Essigsäurehydrat wasserfreie Essigsäure darzustellen. Aber wenn es gelänge, so schloss man weiter, das vertretbare Aeq. H im Essigsäurehydrat durch das Säureradical $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$: Acetyl zu ersetzen, so hätte man dann eine Verbindung die Essigsäure wäre ohne vertretbaren Wasserstoff, somit keine Säure mehr, sondern ein Anhydrid: wasserfreie Essigsäure, und zwar zwei Atome zu einem Molekül vereinigt, d. h. mit einem doppelt so grossen Atomgewicht als bisher für die wasserfreie Essigsäure hypothetisch angenommen war. In

dem man die Chlorverbindungen der einbasischen Säureradicale darstellen lernte, gewann man dadurch ein Mittel, eine derartige Vertretung des typischen Wasserstoffs in dem Essigsäurehydrat und anderen einbasischen Säurehydraten durch Säureradicale zu versuchen. Chloracetyl z. B. und essigsaures Natron konnte sich dann möglicher Weise zu Chlornatrium und Essigsäureanhydrid, d. h. zu Essigsäure, in der der typische Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist, umsetzen. Der Erfolg bestätigte die Voraussetzung, ja noch mehr, es zeigte sich, dass der typische Wasserstoff in einbasischen Säuren auch durch andere Säureradicale vertreten werden könne, wodurch die sogenannten gemischten wasserfreien organischen Säuren entstehen.

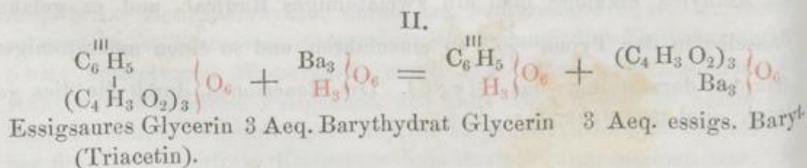
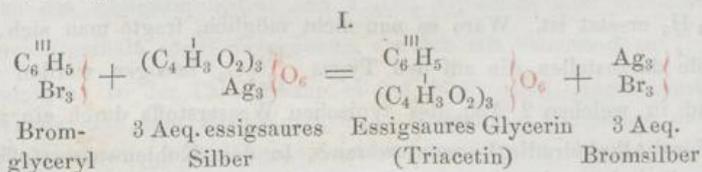


Der Alkohol $C_4 \overset{|}{H}_5 \{ O_2$ kann betrachtet werden als Wasser, in welchem 1 Aeq. typischer Wasserstoff durch das einatomige Radical Aethyl $C_4 \overset{|}{H}_5$ ersetzt ist. Wäre es nun nicht möglich, fragte man sich, Alkohole darzustellen, die auf den Typus $\overset{|}{H}_2 \{ O_4$ bezogen werden müssen, und in welchen 2 Aeq. des typischen Wasserstoffs durch ein zweiatomiges Alkoholradical ersetzt wären? In dem Kohlenwasserstoffe $C_4 \overset{||}{H}_4 =$ Aethylen erkannte man ein zweiatomiges Radical, und es gelang dasselbe in den Typus $\overset{|}{H}_2 \{ O_4$ einzuführen, und so einen mehratomigen Alkohol darzustellen: das Glycol. Die Reactionen, durch die dies gelang, sind nachstehende:

Mehratomige Alkohole.



Das Glycerin oder Oelsüss, ein bei der Verseifung der Fette erhaltener, süß schmeckender neutraler Körper, dessen empirische Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ist, war seiner Constitution nach lange unbekannt, und die Versuche, aus seinem Verhalten eine rationelle Formel im Sinne der Radicaltheorie zu entwickeln, blieben ohne entscheidenden Erfolg. Nachdem die Typentheorie sich mehr und mehr ausgebildet hatte, und die mehratomigen Radicale angenommen waren, stellte man die Vermuthung auf, es könne das Glycerin ein dreiatomiger Alkohol sein, wie das Glycol ein zweiatomiger ist. Möglicherweise wäre die rationelle Formel des Glycerins vom Typus $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \left\{ \text{O}_6 \right\}$ abzuleiten, indem im Typus 3 H durch das dreiatomige Radical $\text{C}_6^{\text{III}}\text{H}_5$, welches wir Glyceryl nennen wollen, ersetzt wäre, sonach $\begin{array}{c} \text{C}_6^{\text{III}}\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \left\{ \text{O}_6 \right\} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Es gelang, die Bromverbindung dieses Radicals wirklich darzustellen: $\begin{array}{c} \text{C}_6^{\text{III}}\text{H}_5 \\ \text{Br}_3 \end{array}$, und damit war ein Ausgangspunkt für die künstliche Darstellung des Glycerins und für die Verifizierung obiger rationeller Formel gewonnen. Von den betreffenden theoretischen Voraussetzungen ausgehend gelang es in der That, das Glycerin künstlich darzustellen, und zwar durch folgende Reactionen:



Laurent's Kerntheorie.

Diese Theorie hat nur mehr historisches Interesse; sie wurde nie allgemeiner angenommen, und ist gegenwärtig beinahe in Vergessenheit gerathen. Da sie aber in Gmelin's grossem Handbuche der organischen Chemie adoptirt wurde, so müssen wir hier ihre Hauptsätze wenigstens skizziren. Sie sind folgende:

1. Die organischen Verbindungen sind auf sogenannte Kerne zurückzuführen: Atomcomplexe von Kohlenstoff und Wasserstoff; Stammkerne, oder Atomcomplexe, in welchen der Wasserstoff durch andere Elemente oder Atomcomplexe vertreten ist; abgeleitete Kerne oder Nebenkerne.
2. Indem die Stamm- oder Nebenkerne sich mit verschiedenen sich ausserhalb der Kerne anlagernden Stoffen vereinigen, entstehen zusammengesetztere Verbindungen.
3. Vertretung der Atome im Kern ändert den Typus der Verbindung nicht, was sich dagegen ausserhalb des Kerns anlagert, ändert die Fundamenteigenschaften der Verbindung völlig. Die ausserhalb des Kerns sich anlagernden Atome trennen sich auch leichter von der Verbindung, wie die Atome der Kerne.
4. Die Stamm- und Nebenkerne haben bestimmte mathematische Figuren als Vorbild, deren Form die Fundamenteigenschaften bedingt, und von der Qualität der Elemente unabhängig ist. Sie repräsentiren eine gleiche Aequivalenzzahl auf gleiche Weise geordneter Bestandtheile.

Hauptsätze
der Kern-
theorie.

Stammkerne im Sinne der Kerntheorie sind z. B.:

$C_2 H_2$	$C_4 H_4$	$C_6 H_4$
Forme	Vine	Kryle

Nebenkerne im Sinne der Kerntheorie sind z. B.:

$C_2 H S$	$C_4 H Cl_3$	$C_6 N_4$
$C_2 H Cl$	$C_4 Cl_4$	

Verbindungen der Stammkerne z. B.:

$C_4 H_4, HO =$ Aether
$C_4 H_4, O_2 =$ Aldehyd

Verbindungen der abgeleiteten Kerne:

$C_4 H_2 O_2, O_6 =$ Oxalsäure
$C_4 H Cl_3, O_4 =$ Trichloressigsäure.

Man sieht leicht, dass die Kerne einige Familienähnlichkeit mit den Radicalen darbieten, und dass sich in der Kerntheorie die Lehre von der Substitution und von den Typen im Dumas'schen Sinne wieder spiegelt. Die Theorie gehörte einem Uebergangsstadium unserer Anschauungen über die Constitution organischer Verbindungen an, und kann gegenwärtig mehr wie historischen Werth nicht beanspruchen.

Geschichtliches zu den Theorien

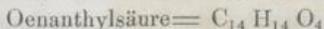
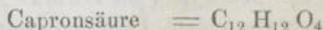
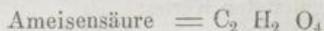
Geschichtliches zu den Theorien über Constitution organischer Verbindungen. — Als die eigentlichen Begründer der Radicaltheorie sind Liebig und Wöhler, sowie die Schulen dieser beiden berühmten Chemiker zu betrachten; wengleich lange vor ihnen schon Lavoisier und Berzelius den Gedanken ausgesprochen hatten, dass die organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale, die anorganischen dagegen einfache enthielten, so war es doch den obengenannten deutschen Chemikern und ihren zahlreichen Schülern vorbehalten, für die Existenz übertragbarer und sich den Elementen ähnlich verhaltender Atomcomplexe wissenschaftliche Beweise beizubringen. An der weiteren Ausbildung der Theorie durch Speculation und Experiment bethätigten sich insbesondere Frankland, Kolbe und Löwig. (Isolirung der Radicale, gepaarte Radicale, metallhaltige Radicale.)

Die Lehre von der Substitution, von Laurent und Dumas aufgestellt und durch zahlreiche Untersuchungen constatirt, führte zur Theorie der Typen von Dumas und zur Kerntheorie Laurent's. Die Begründer der Typentheorie in ihrer gegenwärtigen Gestalt sind Ch. Gerhardt und Williamson. Auf die Untersuchungen von W. A. Hofmann, A. Wurtz und ihre eigenen, sowie jene anderer namentlich französischer Chemiker fussend, sprachen sie den Grundgedanken der Theorie zuerst in bestimmter Weise aus, und führten ihn zu einem consequenten Systeme durch. Für die Verpflanzung desselben auf deutschen Boden sind namentlich einige jüngere Chemiker, wie Limpricht und Kekulé, thätig gewesen, von welchen letzterer dasselbe weiter auszubilden und tiefer zu begründen bemüht ist.

Homologe und heterologe Reihen.

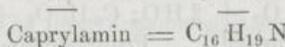
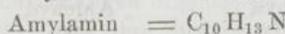
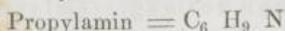
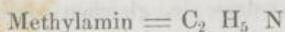
Homologie.

Viele organische Verbindungen, die ihrem chemischen Charakter nach sehr nahe verwandt sind, zeigen eine sehr bemerkenswerthe Analogie der Zusammensetzung. Sie lassen sich nämlich in Reihen bringen, deren einzelne Glieder sich in ihrer Zusammensetzung durch n mal C_2H_2 unterscheiden, und zwar in der Art, dass, von dem Anfangsgliede beginnend, jedes nachfolgende C_2H_2 mehr enthält. Eine derartige homologe Reihe bilden die einbasischen Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_nO_4$, nämlich:

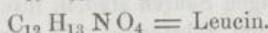
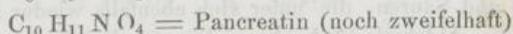
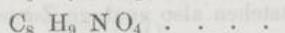
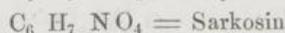
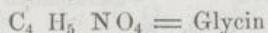
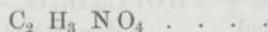


etc. etc.

Ferner die substituirten Ammoniake oder Ammoniakbasen:



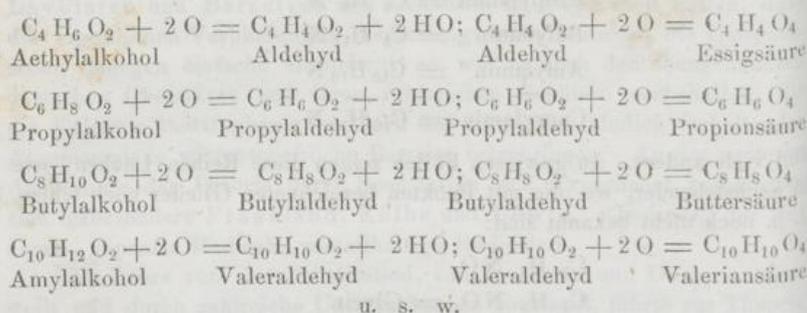
und viele andere. In gewissen Fällen zeigen diese Reihen Lücken, wie in nachstehender, wo die mit Punkten bezeichneten Glieder noch fehlen, d. h. noch nicht bekannt sind:



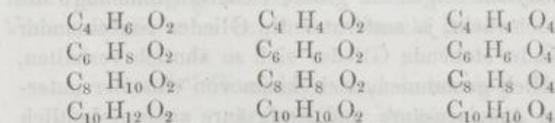
Homologen Reihen angehörende organische Verbindungen zeigen stets gleichen Typus und chemischen Charakter. Entweder sind die Glieder alle Säuren, oder alle Basen, oder Alkohole u. s. w. Auch in ihren besonderen Eigenschaften zeigen sie grosse Uebereinstimmung, die sich aber um so mehr abschwächt, je entfernter die Glieder von einander sind, während nebeneinander stehende Glieder sich so ähnlich verhalten, dass sie zuweilen, äusserlich genommen, sich kaum von einander unterscheiden lassen. So sind Ameisensäure und Essigsäure ausserordentlich ähnliche Säuren, dagegen lassen sich durch ihre Eigenschaften Ameisensäure und Stearinsäure, letztere eines der höheren Glieder der Reihe, kaum mehr als Glieder einer Reihe erkennen. Bei dieser homologen Reihe lässt sich die Regelmässigkeit in der Abschwächung der Eigenschaften mit Erhöhung des $\text{C}_n \text{H}_n$ -Factors sehr gut verfolgen. Von der Ameisensäure, dem ersten Gliede, beginnend, nimmt mit jedem nachfolgenden Gliede die Löslichkeit in Wasser und die Sättigungscapazität ab, dagegen steigt der Siedepunkt (vergl. unten) und die Consistenz. Die niedrigeren Glieder der Reihe sind flüchtig, die höheren nicht flüchtig, die niedrigeren flüssig, die höheren fest, bei den letzteren steigt aber mit dem $\text{C}_n \text{H}_n$ -Factor auch der Schmelzpunkt. Es zeigt sich sonach in der steigenden Differenz der Eigenschaften ein ähnliches Verhältniss wie bei den basischen Metalloxyden, vom Kali beginnend bis zur Thonerde. Während Kali und Natron, Strontian und Baryt, die nebeneinander stehenden Glieder einer natürlichen Reihe von Basen, die grösste Analogie zeigen, ist eine Aehnlichkeit zwischen Kali und Thonerde, den Endgliedern der Reihe, kaum mehr zu erkennen.

Die Glieder homologer Reihen geben analoge Zersetzungsproducte, die unter sich selbst wieder homolog sind.

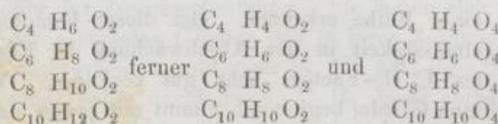
Die Uebereinstimmung in den Gliedern homologer Reihen gibt sich auch dadurch zu erkennen, dass sie, gleichen zersetzenden Einwirkungen ausgesetzt, analoge Zersetzungsproducte geben, die selbst wieder unter sich homolog sind:



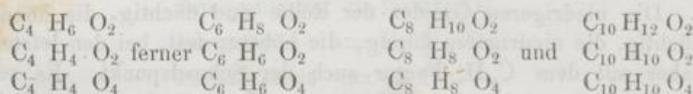
Aus den Alkoholen entstehen also analoge Zersetzungsproducte: Aldehyde und Säuren, die unter sich ebenfalls wieder homolog sind. Die Alkohole, Aldehyde und obigen Säuren sind in ihrer gegenseitigen Beziehung nicht homolog, es sind Substanzen, die durch chemische Metamorphosen auseinander erzeugt werden; indem man derartige Substanzen in eine Reihe zusammenfasst, erhält man die sogenannten heterologen oder genetischen Reihen. In nachstehendem Schema:



sind



homolog, dagegen:



heterolog.

Wir werden weiter unten die hohe Bedeutung der Classification der organischen Verbindungen nach homologen und heterologen Reihen näher besprechen.

Physikalische Verhältnisse organischer Verbindungen.

a. Siedepunktsgesetze homologer Verbindungen.

Siedepunktsgesetze homologer Verbindungen.

Bei flüssigen und flüchtigen organischen Verbindungen hat man die Beobachtung gemacht, dass ihre Siedepunkte in einer bestimmten und einfachen Beziehung zu ihrer Zusammensetzung stehen, so zwar, dass die Siedepunktdifferenzen den Zusammensetzungs-differenzen proportional sind. Namentlich beobachtet man dies bei homologen Reihen.

Bei diesen hat sich das Gesetz herausgestellt, dass eine Zusammensetzungs-differenz von C_2H_2 einer Siedepunktdifferenz von 19° entspricht.

So z. B.

Ameisensäure	$C_2 H_2 O_4$	siedet bei $99^\circ C.$	} Diff. $19^\circ C.$
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$	„ „ 118°	
Propionsäure	$C_6 H_6 O_4$	„ „ 137°	
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$	„ „ 156°	
Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4$	„ „ 175°	
ferner			
Methylalkohol	$C_2 H_4 O_2$	„ „ $59^\circ C.$	} Diff. $19^\circ C.$
Aethylalkohol	$C_4 H_6 O_2$	„ „ 78°	
Propylalkohol	$C_6 H_8 O_2$	„ „ 97°	
Butylalkohol	$C_8 H_{10} O_2$	„ „ 116°	
Amylalkohol	$C_{10} H_{12} O_2$	„ „ 135°	

Es gilt dies Gesetz aber nur für wirklich homologe Reihen, für Verbindungen von demselben Typus.

Essigsäure, $C_4H_4O_4$, und essigsaures Methyl, $C_6H_6O_4$, unterscheiden sich ebenfalls in ihrer Zusammensetzung durch C_2H_2 , sie gehören aber einem verschiedenen Typus an, und es findet sich daher auch die Siedepunktsgesetzlichkeit bei ihnen nicht. Die Essigsäure siedet bei $118^\circ C.$, das essigsaure Methyl bei $55^\circ C.$, die Siedepunktdifferenz beträgt daher hier nicht 19° sondern 63° . Dagegen bei den wirklich homologen Körpern:

Essigsaures Methyl	$C_6 H_6 O_4$	siedet bei $55^\circ C.$	} Diff. $19^\circ C.$
Essigsaures Aethyl	$C_8 H_8 O_4$	„ „ 74°	

zeigt sich die Regelmässigkeit wieder.

b. Volumenverhältnisse organischer Verbindungen.

Volumenverhältnisse organischer Verbindungen.

Unter specifischem Volumen oder Aequivalentvolumen (vergl. Bd. I, S. 572) verstehen wir die relativen Räume, welche äqui-

valente Gewichtsmengen verschiedener Körper in Gas- oder Dampf-
gestalt erfüllen. Man erhält für diese relativen Räume einen Ausdruck,
indem man mit dem specifischen Gewichte des Gases oder Dampfes in
das Aequivalentgewicht dividirt. Der Quotient ist das specifische Vo-
lumen. Er zeigt das Verhältniss der Volumina äquivalenter Gewichts-
mengen verschiedener Körper an. Auf diese Weise ergibt sich das spe-
cifische Volumen nachstehender Elemente und Verbindungen wie folgt:

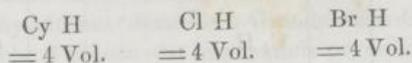
Substanz	Formel	Aequivalent- gewicht	Specifisches Gewicht Atm. L = 1	Relative Raumerfü- lung oder specif. Vol.
Sauerstoff	O	8	1,108	7,22
Wasserstoff	H	1	0,0693	14,44
Stickstoff	N	14	0,969	14,44
Chlor	Cl	35,5	2,458	14,44
Chlorwasserstoff . .	H Cl	36,5	1,246	28,88
Ammoniak	N H ₃	17	0,589	28,88
Chloräthyl	C ₂ H ₅ Cl	64,5	2,233	28,88
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	60	2,078	28,88
Cyanwasserstoff . .	C ₂ N H	27	0,935	28,88
Valeriansaures Aethyl	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	130	4,501	28,88

Man sieht auf den ersten Blick, dass der Raum, welchen 1 Aeq. H
einnimmt, genau doppelt so gross ist, wie der von 1 Aeq. O er-
füllte ($14,44 : 7,22 = 2 : 1$), dass ferner der Raum, welchen je 1 Aequi-
valent der in obiger Tabelle angeführten organischen Verbindungen er-
füllt, viermal so gross ist, wie der von 1 Aeq. Sauerstoff erfüllte ($7,22 \times 4$
 $= 28,88$). Gehen wir von dem Volumen des Sauerstoffs als Einheit
aus, setzen wir das Aequivalentvolumen des Sauerstoffs = 1, so ist das
obiger organischer Verbindungen = 4. So wie obige organische Ver-
bindungen verhalten sich alle flüchtigen organischen Verbindungen, alle
haben ein gleiches Aequivalentvolumen, welches viermal so gross ist, wie
das des Sauerstoffs. Da aber die Atom- oder Aequivalentgewichte orga-
nischer Substanzen sehr verschieden sind, so folgt, dass das Volumen
organischer Verbindungen von ihrem Aequivalentgewichte unabhängig ist.

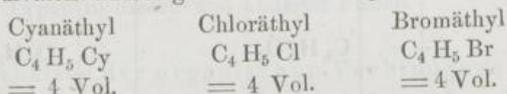
Wir müssen ferner annehmen, dass, wenn organische Radicale Ele-
mente in Verbindungen ersetzen, sie dieselben auch nach bestimmten
Raumverhältnissen vertreten, dass sie in der Verbindung denselben
Raum einnehmen, den früher das Element eingenommen hat.

Der Raum, welchen 1 Aeq. Cyan in der Cyanwasserstoffsäure ein-
nimmt, ist äquivalent demjenigen, welchen 1 Aeq. Cl in der Chlor-

wasserstoffsäure, 1 Aeq. Brom in der Bromwasserstoffsäure einnimmt, denn

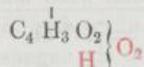


Ein Aequivalent nachfolgender Verbindungen



nimmt denselben Raum ein, wie die Wasserstoffverbindungen des Cyans, Chlors u. s. w., wir müssen daher annehmen, dass der Raum, welchen das organische Radical in diesen Verbindungen erfüllt, derselbe ist, welchen der Wasserstoff in den Wasserstoffsäuren einnimmt.

Ebenso ist es mit den Substitutionsproducten. Wenn in der Essigsäure der Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, so ändert sich das Volumen der Verbindung nicht. Wenn in dieser Säure nach der typischen Formel



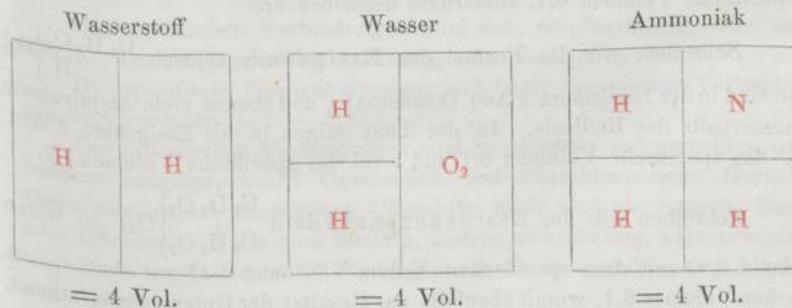
H durch Acetyl $\overset{1}{\text{C}}_4 \text{H}_3 \text{O}_2$ vertreten wird und das Essigsäureanhydrid entsteht, so bleibt das Volumen dasselbe.

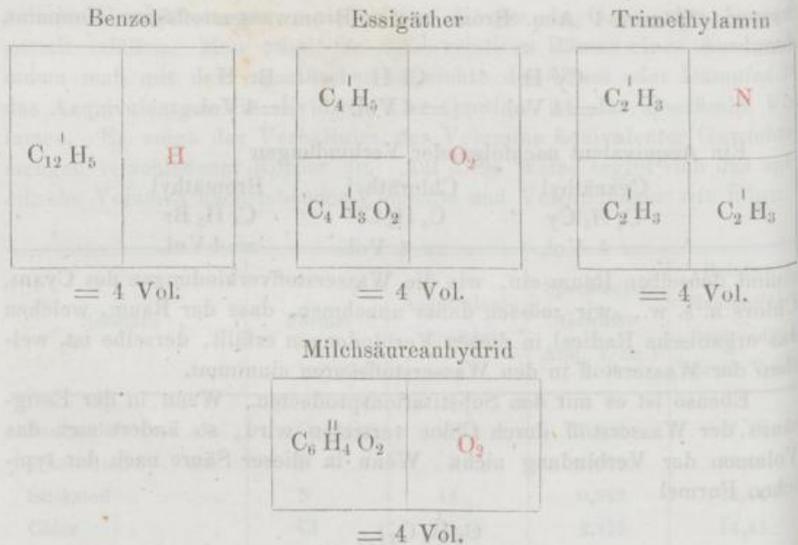
Hieraus ergibt sich, dass die Radicale sich nicht nur gewichtlich vertreten können, sondern dass sie auch einen äquivalenten Raum einnehmen, wie die Radicale oder Elemente, welche sie vertreten, z. B. der Wasserstoff, indem das Volumen der Verbindung sich nicht ändert mit dem durch das eintretende Radical veränderten Atomgewicht.

Einatomige Radicale sind also nicht allein solche, welche 1 Aeq. H gewichtlich äquivalent sind, sondern es sind auch solche, welche in der Verbindung denselben Raum einnehmen, wie das eine Aequivalent Wasserstoff, welches sie ersetzt haben.

Zweiatomige Radicale sind äquivalent 2 H, aber auch räumlich äquivalent 2 H u. s. w.

Mit Rücksicht auf die Typentheorie lässt sich dies durch nachstehende schematische Zeichnungen anschaulich machen:





Das Volumen einer organischen Verbindung in Gasform ist nicht gleich der Summe der Volumina der darin enthaltenen Bestandtheile, es findet vielmehr Condensation in einem einfachen Verhältniss statt, und zwar stellt sich das Gesetz heraus:

1. Aequivalente Mengen organischer Verbindungen erfüllen gleiche Räume, und der Raum, welchen 1 Aequivalent einer organischen Verbindung erfüllt, ist viermal so gross, wie der von 1 Aeq. O erfüllte.
2. Die Radicale vertreten Elemente oder andere Radicale in organischen Verbindungen nicht allein gewichtlich, sondern auch räumlich.

Bei der Feststellung der specifischen Volumina organischer Verbindungen hat sich ferner ergeben, dass das specifische Volumen des Sauerstoffs ein verschiedenes ist, je nachdem er sich innerhalb oder ausserhalb des Radicals befindet, mit anderen Worten, je nachdem er typisch ist oder nicht. Innerhalb eines Radicals hat nämlich der Sauerstoff das specifische Volumen 6,1, ausserhalb desselben 3,9.

Schreiben wir die Formel der Essigsäure typisch $C_4H_3O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ H \end{matrix} \right.$ so sind in der Essigsäure 2 Aeq. O innerhalb, und ebenso viele Aequivalente ausserhalb des Radicals. In der That zeigen in der Essigsäure 2 Aeq. O das specifische Volumen 6,1 und zwei das specifische Volumen 3,9.

Schreiben wir das Essigsäureanhydrid $C_4H_3O_2 \left\{ \begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix} \right\} O_2$, so wäre darin 2 O mit dem specifischen Volum 3,9, und 4 O mit dem specifischen Volumen 6,1, womit ebenfalls das Resultat der Untersuchung stimmt.

Die Radicale vertreten Elemente oder andere Radicale nicht allein gewichtlich, sondern auch räumlich. Verschiedenes specifisches Volumen des Sauerstoffs in organischen Verbindungen, je nachdem er sich ausserhalb oder innerhalb des Radicals befindet.

Hieraus geht also hervor, dass das Radical der Essigsäure nicht C_4H_5 sein kann, denn dann wären 4 O ausserhalb des Radicals, und dass das Essigsäureanhydrid aus demselben Grunde nicht $C_4H_3O_3$ sein kann.

Das spezifische Volumen des Sauerstoffs organischer Verbindungen gibt demnach eine Controle für ihre Formel und ist eine Stütze der Theorie der Typen in diesen und anderen Fällen.

c. Verhalten der organischen Verbindungen gegen den polarisirten Lichtstrahl.

Gewisse organische Verbindungen haben in Lösung die Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Lässt man nämlich den polarisirten Lichtstrahl durch diese Lösungen gehen, die man in Glasröhren zwischen die beiden Spiegel des Polarisationsapparates eingeschaltet hat, so erscheint im Zerlegungsspiegel ein lebhaft gefärbtes Bild, dessen Farbe sich ändert, wenn dieser Spiegel gedreht wird. Je nachdem man ihn nach rechts oder nach links drehen muss, damit die Farben in der Ordnung roth, orange, gelb, grün, blau, violett auf einander folgen, bezeichnet man die Lösungen als die Polarisationsebene nach rechts oder nach links drehend.

Es ist bemerkenswerth, dass bis nun das Drehungsvermögen nur bei solchen organischen Verbindungen beobachtet wurde, die durch den Lebensprocess erzeugt sind, oder die wenigstens aus Verbindungen dieses Ursprungs entstanden sind.

Die Krystalle einiger sehr ähnlicher organischer Substanzen sind verschieden durch die Lage gewisser hemiedrischer Flächen, welche bei den Krystallen der einen Verbindung an der rechten, bei denen der andern an der linken Seite liegen, so dass die Form der einen das genaue Spiegelbild der andern ist. Die Lösungen solcher Krystalle verhalten sich gewöhnlich gegen polarisirtes Licht entgegengesetzt. Die rechts hemiedrischen drehen die Polarisationsebene nach rechts, die links hemiedrischen nach links.

Allgemeine Eigenschaften organischer Verbindungen.

Die organischen Verbindungen sind fest, tropfbarflüssig oder gasförmig. Die festen sind krystallisirbar oder amorph.

Das spezifische Gewicht flüssiger und fester organischer Verbindungen liegt zwischen 0,62 — 2,33.

Die organischen Verbindungen sind geschmack- und geruchlos, oder besitzen ausgesprochenen Geschmack und charakteristische Gerüche. Ihrem allgemeinen chemischen Charakter nach sind sie Säuren, Basen oder indifferent. Viele sind flüchtig, andere nichtflüchtig, alle brennbar.

Die Hauptlösungsmittel für organische Stoffe sind Wasser, Alkohol und Aether.

Allgemeine
Eigenschaften
organischer
Verbindungen.

Gesetzmässigkeiten in der Einwirkung chemisch wirksamer Stoffe auf organische Verbindungen.

Bei den Zersetzungen und Metamorphosen organischer Verbindungen durch die Einwirkung anderer Stoffe beobachtet man, dass dabei häufig gewisse Reste unangegriffen bleiben, die sich auch insofern als inniger gebunden erweisen, als sie sich in andere Verbindungen übertragen lassen. Diese Reste sind die organischen Radicale, und ihr Unangegriffenbleiben zeigt, dass in ihnen die Elemente zu inniger gebundenen Atomcomplexen vereinigt sind. Allein es ist dabei wohl zu berücksichtigen, dass es von der Energie der Einwirkung abhängt, wie weit die Immunität der Radicale bewahrt bleibt. Es werden nämlich die Radicale nicht selten auch selbst angegriffen, es wird ihnen z. B. durch einwirkenden Sauerstoff Wasserstoff entzogen, sie werden dadurch in wasserstoffärmere Radicale übergeführt, u. s. w.

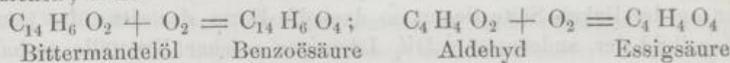
Die Einwirkung zersetzender Agentien bietet übrigens bei den organischen Verbindungen gewisse Gesetzmässigkeiten dar, deren wesentliche wir nun folgen lassen.

Einwirkung des Sauerstoffs.

Einwirkung des Sauerstoffs.

Die Wirkung des Sauerstoffs auf organische Verbindungen ist natürlich eine oxydirende. Sie erfolgt aber mit verschiedener Energie und unter verschiedenen Modalitäten.

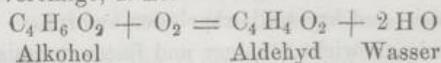
1. Manche organische Substanzen oxydiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen; z. B.:



Bittermandelöl Benzoösäure Aldehyd Essigsäure

Diese Oxydation wird zuweilen durch die Gegenwart dritter Körper, die als Sauerstoff-Ueberträger wirken, sehr begünstigt. Ein solcher Körper ist das Platinschwarz.

2. Die Oxydation der organischen Verbindung erfolgt erst bei höherer Temperatur, oder sie ist eine indirecte. Der einwirkende Sauerstoff entzieht der organischen Verbindung Wasserstoff, mit welchem er sich zu Wasser vereinigt; z. B.:



Alkohol Aldehyd Wasser

der Superoxyde, der Chromsäure, der Oxyde der schweren Metalle,

3. Aehnlich wie der freie Sauerstoff wirkt der in den Superoxyden, der Chromsäure und den Oxyden der schweren Metalle gebundene.

Die Chromsäure wirkt auf viele organische Verbindungen so energisch oxydirend ein, dass sie sich entzünden und verbrennen. In wässriger Lösung wirkt die Chromsäure weniger heftig ein, ebenso wenn man statt reiner Chromsäure ein Gemisch von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure anwendet.

Es tritt dabei der Fall ein, dass die organische Verbindung einfach Sauerstoff aufnimmt, oder dass ihr unter Bildung von Wasser Wasserstoff entzogen wird. Häufig wird aber auch ein Theil des Kohlenstoffs derselben oxydirt und in Kohlensäure verwandelt. Die Chromsäure geht dabei in Chromoxyd über.

Aehnlich wie die Chromsäure wirkt die Chlorsäure. Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure wirkt lebhaft oxydirend, zugleich aber durch das Freiwerden des Chlors wie Chlorgas.

Die Oxyde der schweren Metalle, besonders die Superoxyde, geben ebenfalls unter Umständen ihren Sauerstoff leicht an organische Verbindungen ab, indem sie dabei in niedrigere Oxyde oder in regulinische Metalle übergehen. Beim blossen Zusammenreiben mit trockenem Bleisuperoxyd verbrennen manche organische Verbindungen, wie z. B. Weinsäure. Aehnlich wie reine Superoxyde wirken Gemische von Superoxyden mit Schwefelsäure, z. B. Mangansuperoxyd und Schwefelsäure.

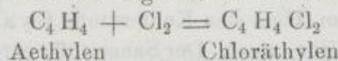
Auch Kupferoxyd wirkt unter Umständen oxydirend auf die Lösungen organischer Substanzen, namentlich bei Gegenwart von freiem Alkali. Das Oxyd wird dabei zu Oxydul reducirt. Wenn man organische Substanzen mit Kupferoxyd glüht, so verbrennen sie vollständig. Sämmtlicher Kohlenstoff wird zu Kohlensäure, sämmtlicher Wasserstoff zu Wasser oxydirt. Auf diesem Verhalten beruht das Princip der organischen Elementaranalyse.

4. Ozonsauerstoff wirkt auf viele organische Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur ein, auf die gewöhnlicher Sauerstoff bei dieser Temperatur keine Einwirkung zeigt. Die Art der Wirkung ist häufig der der Superoxyde analog. des Ozon-sauerstoffs.

Einwirkung des Chlors, Broms und Jods.

Die Modalitäten der Einwirkung sind folgende:

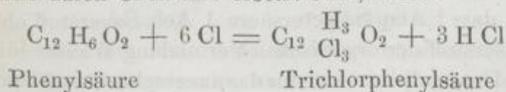
1. Es findet einfacher Eintritt des Chlors statt: directe Addition desselben zu dem Molekül der organischen Verbindung; z. B.:

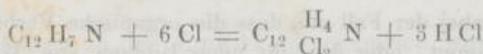


Einwirkung von Chlor, Brom und Jod.

2. Das Chlor entzieht der organischen Verbindung einen Theil ihres Wasserstoffs, damit Chlorwasserstoffsäure bildend, welche entweicht, und die als Chlorwasserstoffsäure ausgetretenen Wasserstoffatome werden durch ebensoviele Chloratome ersetzt (Substitution).

Ist die organische Verbindung eine Säure, so ist das Substitutionsproduct ebenfalls eine Säure, und zwar eine stärkere; ist sie eine Base, so ist das Substitutionsproduct eine Base, aber eine um so schwächere, je mehr H-Atome durch Cl-Atome ersetzt sind; z. B.:

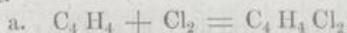




Phenylamin

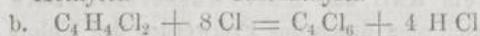
Trichlorphenylamin

3. Es finden die unter 1 und 2 beschriebenen Einwirkungen nach einander statt.



Aethylen

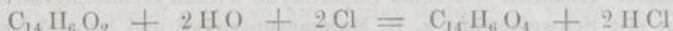
Chloräthylen



Chloräthylen

Chlorkohlenstoff

4. Das Chlor wirkt auf organische Verbindungen bei Gegenwart von Wasser indirect oxydirend. Es wird dabei Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff in die organische Verbindung eintritt, während der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt; z. B.:



Bittermandelöl

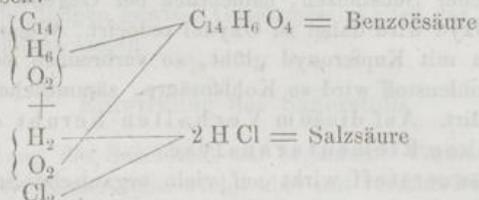
Wasser

Chlor

Benzoësäure

Salzsäure

Schematisch:



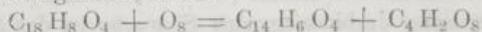
Das Bleichen organischer Stoffe durch Chlor ist zum Theil ebenfalls auf die Einwirkung des Chlors im letzteren Sinne zurückzuführen.

Analog dem Chlor wirken Brom und Jod auf organische Verbindungen ein.

Einwirkung der Salpetersäure.

Einwirkung von Salpetersäure.

1. Die Salpetersäure wirkt energisch oxydirend, wobei sie selbst zu NO_3 , NO_2 , oder wohl auch gänzlich zu N reducirt wird, der entweicht oder mit einem Theil des Kohlenstoffs Cyan bildet (s. Bildungsweisen des Cyans, weiter unten). Der Sauerstoff tritt entweder geradezu in die organische Verbindung ein, oder er oxydirt einen Theil des Wasserstoffs zu Wasser, oder es findet beides gleichzeitig statt. Ein Theil des Kohlenstoffs der organischen Verbindung wird nicht selten in Oxalsäure oder Kohlensäure übergeführt; z. B.:



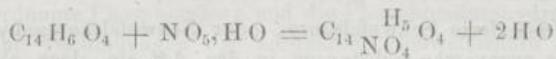
Zimmtsäure

Benzoësäure

Oxalsäure

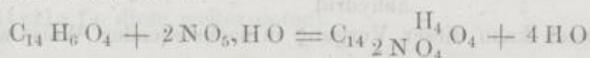
2. Bei niedriger Temperatur wirkt Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf gewisse organische Verbindungen derart ein, dass 1 Aeq. Salpetersäure 1 Aeq. Sauerstoff abgibt, welches mit 1 Aeq. Wasserstoff der organischen Verbindung Wasser bildet, während die so erzeugte Untersalpetersäure für das ausgeschiedene Aequivalent Was-

Wasserstoff in die organische Verbindung eintritt. Es findet also Substitution eines Aequivalents Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure oder Nitroyl statt:



Benzoësäure Salpetersäure Nitrobenzoësäure

Bei Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure findet noch leichter diese Substitution statt, und es werden dann nicht selten mehr wie 1, 2, 3- und mehr Aequivalente Wasserstoff durch Untersalpetersäure substituirt:



Benzoësäure Salpetersäure Binitrobenzoësäure.

Derartige Substitutionsproducte werden Nitroverbindungen genannt. Sie besitzen meistens den Charakter der Verbindung, aus der sie entstanden sind. Säure bleibt Säure, Base Base, indifferente Stoffe bleiben indifferent.

Nitroverbindungen. Allgemeiner Charakter derselben.

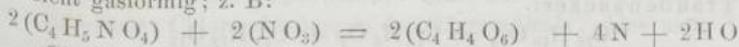
Die meisten Nitroverbindungen verpuffen beim Erhitzen mehr oder weniger heftig; einige sind stark gelb gefärbt. Die Schiessbaumwolle liefert ein Beispiel einer stark verpuffenden Nitroverbindung.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Die salpetrige Säure wirkt im Allgemeinen heftig oxydirend. In vielen Fällen gestaltet sich ihre Wirkung wie folgt:

Einwirkung der salpetrigen Säure.

1 Aeq. Wasserstoff wird durch 1 Aeq. O der salpetrigen Säure zu Wasser oxydirt, 2 Aeq. O treten in die organische Verbindung, und N entweicht gasförmig; z. B:



Glycin Salpetrige S. Glycölsäure

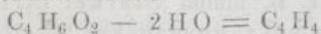
Man sieht, dass aller Stickstoff, auch der der stickstoffhaltigen organischen Verbindung, in solchen Fällen entweicht. Die so gebildeten Producte sind Säuren.

Einwirkung der Schwefelsäure.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist je nachdem sie mehr oder weniger concentrirt oder als Anhydrid in Anwendung kommt, sehr verschieden. Die häufigsten Fälle sind folgende:

der Schwefelsäure.

1. Sie entzieht den organischen Verbindungen Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten, die zu Wasser zusammentreten und von der Säure aufgenommen werden:



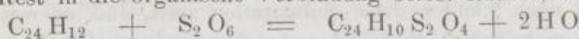
Alkohol Aethylen

2. Die Einwirkung ist, namentlich bei höherer Temperatur tritt dieser Fall ein, eine tiefgehende, es tritt Schwärzung und Verkohlung

der organischen Substanz ein, ein Theil der Schwefelsäure wird reducirt und entweicht als schweflige Säure, während Kohlensäure, Kohlenoxyd und viele andere Producte gebildet werden.

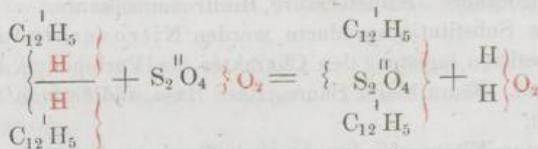
Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids,

3. Wasserfreie Schwefelsäure, oder Schwefelsäureanhydrid, wirkt auf gewisse organische Substanzen in der Art ein, dass ein Theil des Sauerstoffs mit Wasserstoff der organischen Substanz Wasser bildet, während der Rest in die organische Verbindung selbst eintritt; z. B.:



2. Aeq. Benzol Schwefelsäureanhydrid Sulfobenzid

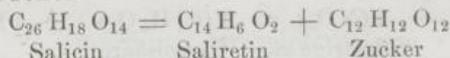
Typisch kann dieser Vorgang in nachstehender Weise ausgedrückt werden:



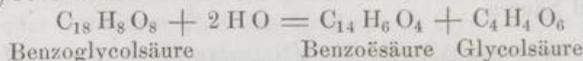
Mit Worten: das zweiatomige Radical S_2O_4 tritt an die Stelle von 2 H zweier Typen HH, und hält die zwei Moleküle derselben zu einem Ganzen: hier zum Sulfobenzid, vereinigt.

der verdünnten Schwefelsäure.

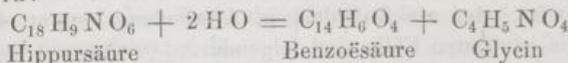
4. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt zuweilen sogenannte Spaltung organischer Verbindungen, d. h. ein einfaches Zerfallen derselben in einfachere Atomcomplexe, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers aufgenommen werden, ohne dass aber im Uebrigen die Schwefelsäure als solche sich an der Zersetzung betheiligt. So zerfällt z. B. Salicin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geradeauf in Saliretin und Traubenzucker:



Benzoglycolsäure unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure und Glycolsäure:



Hippursäure zerfällt unter gleichen Bedingungen in Benzoësäure und Glycin:



5. Verdünnte Schwefelsäure veranlasst organische Verbindungen Wasser abzugeben oder solches aufzunehmen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure z. B. nimmt Stärke: $C_{12}H_{10}O_{10}$, 2 Aeq. HO auf und verwandelt sich in Traubenzucker: $C_{12}H_{12}O_{12}$. Chlolsäure dagegen: $C_{48}H_{40}O_{10}$, verliert beim Kochen mit Schwefelsäure 4 Aeq. HO und geht in Dyslysin: $C_{48}H_{36}O_6$, über.

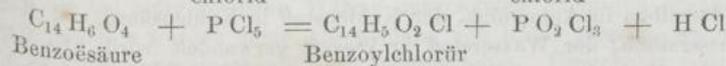
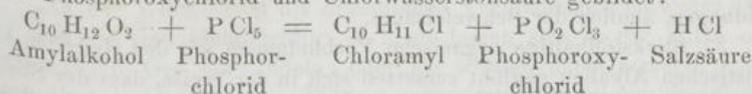
Einwirkung der Phosphorsäure.

Die verdünnte Phosphorsäure und die Phosphorsäurehydrate wirken auf organische Verbindungen der verdünnten Schwefelsäure ganz analog ein. Einwirkung der Phosphorsäure,

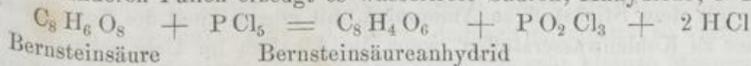
Das Phosphorsäureanhydrid wirkt ähnlich dem Schwefelsäureanhydrid, und zwar vorzugsweise Wasser entziehend. Bernsteinsäure geht dadurch in Bernsteinsäureanhydrid, Alkohol in Aethylen über, u. s. w. Die Ammoniaksalze organischer Säuren verwandeln sich in die entsprechenden Nitrile (s. diese weiter unten).

Einwirkung des Phosphorchlorids.

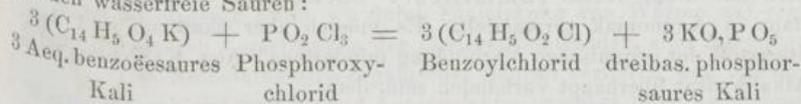
Das Phosphorchlorid: PCl_5 , wirkt auf manche organische Verbindungen in sehr bemerkenswerther Weise ein; es treten nämlich unter seiner Einwirkung aus der sauerstoffhaltigen Verbindung 2 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff aus, und 1 Aeq. Chlor in selbe ein; es wird dabei Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoffsäure gebildet: des Phosphorchlorids,



In anderen Fällen erzeugt es wasserfreie Säuren, Anhydride; z. B.:

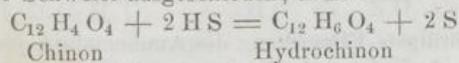


Aehnlich wie das Phosphorchlorid wirkt das Phosphoroxychlorid. Es erzeugt Chlorverbindungen der Säureradicale, oder unter Umständen wasserfreie Säuren: des Phosphoroxychlorids,



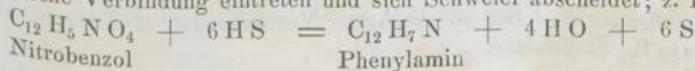
Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

1. Es wird der Wasserstoff in die organische Verbindung aufgenommen und der Schwefel ausgeschieden; z. B.:



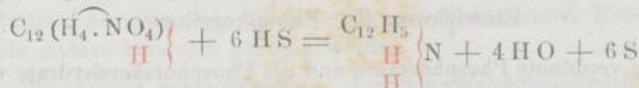
Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

2. Nitroverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff häufig in der Weise zersetzt, dass 4 Aeq. O der Nitroverbindung mit 4 Aeq. H des Schwefelwasserstoffs Wasser bilden, 2 Aeq. H des letzteren in die organische Verbindung eintreten und sich Schwefel abscheidet; z. B.:



Die eigentümliche Zersetzung der Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff bietet einen Weg zur Darstellung künstlicher organischer Basen.

Typisch geschrieben:

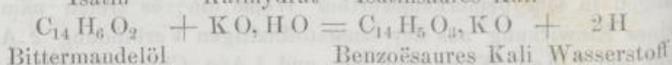
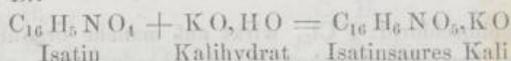


Diese eigentümliche Zersetzung der Nitroverbindungen ist deshalb besonders interessant, weil sie einen Weg darbietet, um aus Nitroverbindungen eine Reihe künstlicher organischer Basen darzustellen.

Einwirkung der caustischen Alkalien.

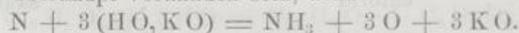
Einwirkung der caustischen Alkalien.

1. Die caustischen Alkalien bewirken Oxydation organischer Verbindungen und führen dieselben häufig in Säuren über, mit denen sie sich verbinden; z. B.:



2. Die caustischen Alkalien bewirken Spaltungen organischer Verbindungen, ähnlich der Schwefelsäure.

3. Stickstoffhaltige organische Verbindungen mit den Hydraten der caustischen Alkalien gegläht zersetzen sich in der Weise, dass der Stickstoff derselben in Ammoniak, der Kohlenstoff in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe, der Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Es wird dabei das Hydratwasser der Alkalien zerlegt, der Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak, mit einem Theil des Kohlenstoffs ferner zu Kohlenwasserstoffen, wenn die Alkalien im Ueberschusse einwirken, der Sauerstoff dagegen mit Kohlenstoff zu Kohlensäure, und mit dem Wasserstoff zu Wasser. Bei gehörigem Verhältniss der Alkalien wird auf diese Weise sämmtlicher Stickstoff der organischen Substanz in Ammoniak verwandelt. Es müssen aber dann auf je 1 Aeq. Stickstoff der organischen Verbindung mindestens 3 Aeq. Kalihydrat oder Alkalihydrat überhaupt vorhanden sein, denn:

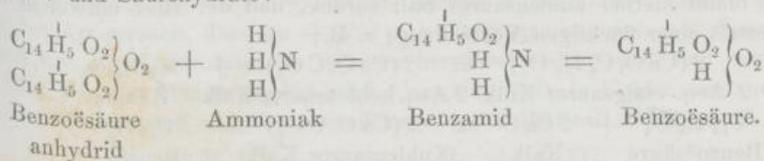
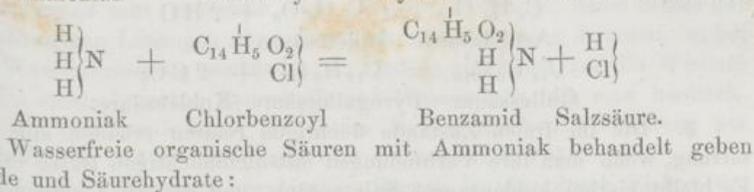
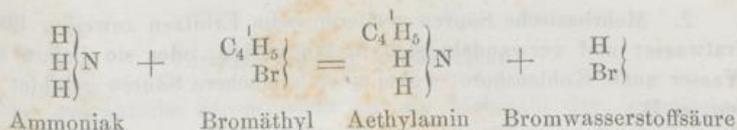


Hierauf gründet sich eine Methode der quantitativen Stickstoffbestimmung.

Einwirkung des Ammoniaks.

Einwirkung des Ammoniaks.

Die merkwürdigste Einwirkung des Ammoniaks auf organische Verbindungen ist die bereits bei der Begründung der Typentheorie erwähnte. Die Chlor-, Jod- und Bromverbindungen organischer Radicale setzen sich nämlich durch Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch die organischen Radicale in sogenannte substituirte Ammoniake und eine Wasserstoffsäure um. Die so erzeugten Verbindungen sind Basen oder Amide: z. B.:



Einwirkung der Wärme.

In der Wärme sind die organischen Verbindungen entweder flüchtig oder sie sind nichtflüchtig; d. h. sie lassen sich in der Hitze ohne Zersetzung in Gas verwandeln, oder sie werden dabei zersetzt. Aber auch die bei einer gewissen Wärme unzersetzten flüchtigen organischen Verbindungen werden unter Abscheidung von Kohle zersetzt, wenn man sie in Dampfform durch glühende Röhren leitet. Umgekehrt gelingt es zuweilen, schwerflüchtige Substanzen: solche, deren Zersetzungstemperatur ihrem Siedepunkte sehr nahe liegt, dadurch unzersetzt zu verflüchtigen, zu destilliren, dass man die Operation mit sehr kleinen Mengen, im luftleeren Raume oder in einem Gasstrome vornimmt, welcher auf die Substanz keine chemische Wirkung äussert.

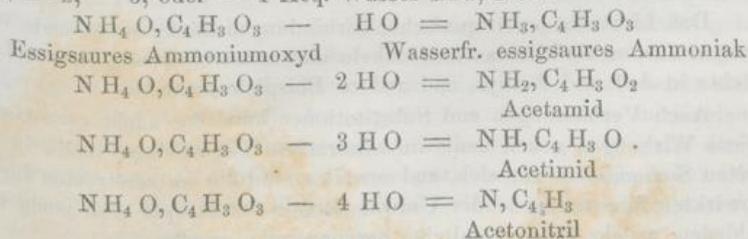
Einwirkung der Wärme.

Die wichtigeren Fälle, wo durch Einwirkung von Wärme auf organische Substanzen Zersetzungen der letzteren stattfinden, sind folgende:

1. Die Ammoniaksalze organischer Säuren verlieren bei mässiger Wärme Wasser, und zwar bis zu 4 Aequivalenten, welches durch Vereinigung von Wasserstoff des Ammoniaks mit Sauerstoff der Säure gebildet wird. Die dabei bleibenden Rückstände führen die Bezeichnung wasserfreies Salz, Amid, Imid und Nitril, je nachdem sie Ammoniumoxydsalze

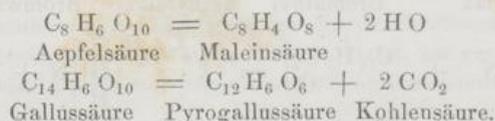
Einwirkung der Wärme auf die Ammoniaksalze organischer Säuren.

— 1, — 2, — 3, oder — 4 Aeq. Wasser sind; z. B.:

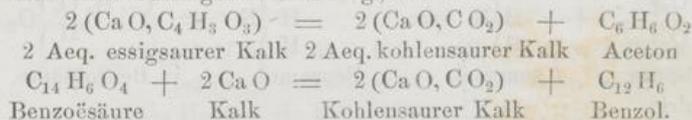


Amide, Imide und Nitrile.

2. Mehrbasische Säuren verlieren beim Erhitzen zuweilen ihr Hydratwasser und verwandeln sich in Anhydride, oder sie liefern nebst Wasser auch Kohlensäure, wobei neue einfachere Säuren gebildet werden; z. B.:



3. Die im freien Zustande flüchtigen Säuren erleiden eine Zersetzung, wenn man ihre Verbindungen mit nichtflüchtigen Basen erhitzt. Es bleibt hierbei kohlen-saures Salz zurück, und der Rest entweicht in Gestalt einer flüchtigen Verbindung; z. B.:



4. Werden gewisse organische Verbindungen in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, sohin unter starkem Drucke, so gehen zuweilen sehr eigenthümliche Zersetzungen derselben vor sich, aber ebenso häufig gelingt es auf diese Weise, die chemische Vereinigung von Körpern zu veranlassen, die auf anderem Wege nicht zu erzielen ist. Man hat auf diesem Wege sehr interessante Verbindungen dargestellt.

Trockene
Destilla-
tion.

5. Viele organische Verbindungen bei Luftabschluss erhitzt: der trockenen Destillation unterworfen, zersetzen sich dabei in tiefgreifender Weise. Ihr Sauerstoff verbindet sich dabei mit einem Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser; der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak, und Kohle bleibt zurück. Dieselbe ist bei stickstoffhaltigen thierischen Stoffen sehr reich an Stickstoff (Thierkohle, Beinschwarz). Dabei werden aber zahlreiche intermediäre Producte organischer Natur, aber von einfacherer Zusammensetzung erzeugt, theils Säuren, theils Basen, oder sogenannte empyreumatische Oele und Harze (Theer), ausserdem Gase (Leuchtgas aus Holz u. s. w., vgl. Bd. I. S. 305).

Einwirkung des Lichtes.

Einwir-
kung des
Lichtes.

Das Licht übt auf organische Verbindungen häufig zersetzende Wirkungen aus, so zerfällt das im Dunkeln unzersetzt bleibende Jodäthyl am Lichte in Jod und Aethyl, und andere Beispiele mehr.

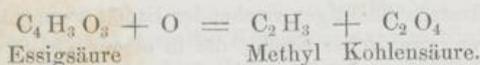
Auch Verbindungen und Substitutionen kann das Licht veranlassen. Diese Wirkungen gehen theils im zerstreuten Tageslichte, theils im directen Sonnenlichte vor sich, und zuweilen sind die im zerstreuten Lichte bewirkten Zersetzungen oder Umwandlungen der Körper von jenen verschieden, welche im Sonnenlichte hervorgerufen werden.

Einwirkung der Electricität.

Der galvanische Strom wirkt auf die Mehrzahl der organischen Verbindungen sehr energisch ein. Da die Vorgänge dabei bisher nur mit wässerigen Lösungen der Substanzen studirt werden konnten, wobei stets Wasserzersetzung stattfindet, so sind es eigentlich nur die Wirkungen des elektrolytischen Sauerstoffs und Wasserstoffs, die man beobachtete. Sie bestehen in einer Oxydation der organischen Verbindung am positiven Pol, und in einer Reduction am negativen Pol.

Einwirkung der Electricität.

Die Salze gewisser organischer Säuren werden durch Elektrolyse in der Art zersetzt, dass am + Pol sich die Säure zugleich mit Sauerstoff von der Elektrolyse des Wassers herrührend abscheidet, und durch letzteren in der Weise oxydirt wird, dass sie damit in Kohlensäure und ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Radical zerfällt; z. B.:



Freiwillige Zersetzung organischer Stoffe.

Verwesung, Fäulniss, Gährung.

Unter dieser Bezeichnung versteht man eigenthümliche Zersetzungen organischer Körper, welche dieselben unter gewissen Bedingungen von selbst erleiden.

Verwesung, Fäulniss, Gährung.

So wie es nämlich mehrere anorganische Verbindungen gibt, welche so leicht zersetzbar sind, dass schon die geringste Veranlassung hinreicht, sie in ihre Bestandtheile zerfallen zu machen, wir erinnern an das Verhalten des Wasserstoffsperoxydes, des Chlor-, des Jodstickstoffs, so gibt es zahlreiche organische Körper, welche freiwillig, d. h. ohne weitere Einwirkung chemischer Mittel, tiefgreifende Veränderungen erleiden, indem sie in immer einfachere Verbindungen allmählich zerlegt werden.

Nach dem Tode der organischen Wesen verschwinden bekanntlich ihre Leiber allmählich vollständig von der Erde, und zwar geht dieses Verschwinden unter Umständen in verhältnissmässig kurzer Zeit vor sich. Vom stärksten Baum ist nach seinem Absterben oder seiner Fällung nach etwa 30 Jahren nichts mehr wie die Rinde übrig. Noch weit schneller geht das Verschwinden thierischer Stoffe von statten. Der Grund dieser Erscheinung ist der Sauerstoff, durch seine Einwirkung verwandelt sich schliesslich aller Kohlenstoff der organischen Substanzen in Kohlensäure, aller Wasserstoff in Wasser, aller Stickstoff in Ammoniak; diese Stoffe werden der Luft zugeführt, die anorganischen Bestandtheile der Organismen: ihre Aschenbestandtheile allein kehren in die Erde zurück, von der sie stammen.

Kohlensäure, Wasser und Ammoniak sind aber die Nahrungsmittel der Pflanzen.

In diesem Sinne ist der Tod die Auflösung einer untergegangenen Generation, zugleich aber auch die Quelle des Lebens für eine neue.

Jenen grossartigen bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Verbrennungs- oder Oxydationsprocess organischer Körper, in Folge dessen sie in die einfachsten luftförmigen und in die Luft entweichenden anorganischen Verbindungen übergeführt werden, nennen wir Verwesung.

Die Verwesung, in diesem Sinne aufgefasst, ist aber nur das Schluss- und Endglied einer Reihe von Veränderungen, welche die organischen Körper erleiden, in Folge deren sie zwar wohl in einfachere Verbindungen zerfallen, ohne aber zugleich schon bis zu den Endproducten verbrannt zu sein. Diese letzteren Veränderungen fallen entweder unter den Begriff der Fäulniss, oder unter jenen der Gährung.

Unter Fäulniss versteht man die gewöhnlich mit üblen Gerüchen in Folge des Auftretens flüchtiger riechender Stoffe verbundene Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Stoffe, die in einem Theile derselben unter dem Einflusse einer äusseren Ursache beginnt, sich aber dann mit oder auch ohne deren weitere Mitwirkung durch ihre ganze Masse verbreitet. Die durch die Fäulniss gebildeten Producte sind gewöhnlich nicht verschieden von denjenigen, in welche der organische Körper durch die Einwirkung von Säuren, Alkalien und dergleichen zerfällt, sie sind aber verschieden bei den verschiedenen fäulnissfähigen Stoffen. Die Zahl der fäulnissfähigen Stoffe ist im Ganzen klein, sie sind aber sehr allgemein verbreitet. Es gehören hierher besonders die sogenannten Albuminate: stickstoffhaltige, sehr complicirt zusammengesetzte, im Thier- und Pflanzenkörper vorkommende organische Verbindungen.

Einige organische Verbindungen faulen für sich nicht, sie sind im rein dargestellten Zustande unveränderlich; kommen sie aber mit gewissen anderen Körpern unter geeigneten Bedingungen in Berührung, so zerfallen auch sie unter dem Einflusse dieses Körpers in einfachere Verbindungen, ohne dass dieser andere Körper durch seine Affinität im chemischen Sinne zu wirken scheint, ohne dass er nämlich etwas von seinen Bestandtheilen abgibt, oder etwas aufnimmt. Solche Körper, welche unter dem Einflusse eines anderen sich in einfachere Verbindungen spalten, nennt man gährungsfähige, und die diese Spaltung durch ihre Gegenwart veranlassenden Stoffe Fermente.

Unter Gährung versteht man sonach das Zerfallen oder die Spaltung einer organischen Verbindung in einfachere Verbindungen unter dem Einflusse und der Berührung eines anderen bestimmten Stoffes, eines Fermentes.

Der Traubenzucker z. B., eine nicht fäulniss- aber gährungsfähige organische Verbindung, zerfällt unter dem Einflusse der Bierhefe, eines Fermentes, geradeauf in Weingeist und Kohlensäure.

Verwesung.

Fäulniss.

Fäulnissfähige Stoffe.

Gährungsfähige Stoffe.

Fermente.

Gährung.

Fleis
Weis
Wass

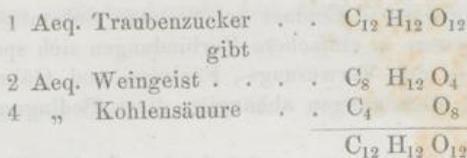
dener
ren V
gähr
bei

einer
fert

in K

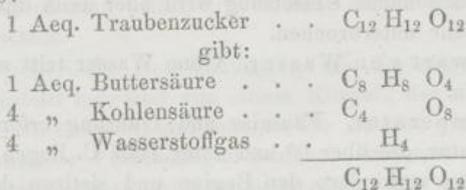
wiss
Bew
fähig

Men



Traubenzucker unter dem Einflusse eines anderen Fermentes: faulen Fleisches oder faulender Membranen, zerfällt oder spaltet sich in anderer Weise; er liefert dann Milchsäure oder Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas:

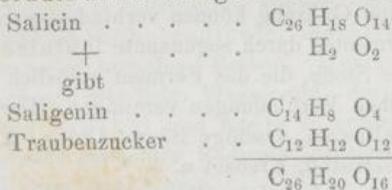
Die Gährungsproducte verschieden nach der Natur des Fermentes.



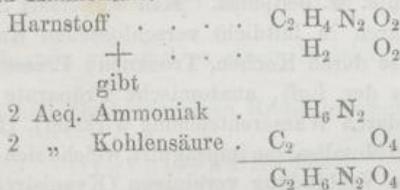
Es kann also ein und derselbe Körper unter dem Einflusse verschiedener Fermente auch verschiedene Zersetzungen erleiden, oder mit anderen Worten, zu einer bestimmten Umsetzung bedarf im Allgemeinen jeder gährungsfähige Körper eines bestimmten Fermentes. Zuweilen werden bei Gährungsvorgängen die Elemente des Wassers aufgenommen.

Zuweilen findet bei Gährungen Wasseraufnahme statt.

Salicin z. B. durch Emulsin: einen stickstoffhaltigen Körper, der einen Bestandtheil der süßen Mandeln bildet, in Gährung versetzt, liefert unter Wasseraufnahme Saligenin und Zucker:



Harnstoff zerfällt mit faulenden Körpern unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak:



Natur der Fermente.

Die meisten Fermente sind fäulnisfähig und bereits in einem gewissen Stadium der freiwilligen Zersetzung begriffene Körper, die die Bewegung, in welcher sich ihre eigenen Atome befinden, dem gährungsfähigen Körper gleichsam mittheilen.

Es ist ferner eine Eigenthümlichkeit der Fermente, dass sehr geringe Mengen derselben hinreichen, um auf grosse Massen anderer damit unter

geeigneten Bedingungen in Contact gelangenden Substanzen derart einzuwirken, dass letztere in einfachere Verbindungen sich spalten.

Bedingungen für das Eintreten der Fäulnis-, Gährungs- und Verwesungsvorgänge.

Das Eintreten der Verwesungs-, Fäulnis- und Gährungsvorgänge ist von gewissen Bedingungen abhängig; diese Bedingungen sind folgende:

1. Gegenwart von atmosphärischer Luft. Sie ist zur Verwesung, wie schon aus ihrer Begriffsbestimmung sich ergibt, unumgängliches Erforderniss. Auch der Beginn der Fäulnis- und Gährungsvorgänge scheint an die Gegenwart der atmosphärischen Luft geknüpft zu sein, die bereits begonnene Umsetzung wird aber dann durch Abhaltung der Luft nicht mehr unterbrochen.

2. Gegenwart von Wasser. Ohne Wasser tritt weder Fäulnis noch Gährung ein.

3. Die Temperatur. Fäulnis und Gährung erfordern eine bestimmte Temperatur, die über 0° und unter 100° C. liegen muss. Frostkälte und Siedhitze verhindern den Beginn und sistiren den Fortschritt der Fäulnis und Gährung. Gährungen erfolgen in der Regel am schnellsten bei einer zwischen 20° — 40° C. liegenden Temperatur. Auch ist in manchen Fällen die Temperatur von Einfluss auf die Gährungsproducte, so dass ein gährungsfähiger Körper bei verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Producte der Gährung liefert. Durch Siedhitze und durch eine Temperatur unter 0° wird die einmal begonnene Fäulnis und Gährung vollständig unterbrochen, tritt jedoch bei geeigneter Temperatur und Luftzutritt wieder ein.

Fäulnis- und gährungswidrige Mittel.

4. Fäulnis und Gährung können verhindert werden durch Unwirksammachen des Fermentes durch sogenannte fäulniswidrige Mittel, es sind meist solche Stoffe, die das Ferment unlöslich machen, oder sich mit ihm zu unlöslichen Verbindungen vereinigen. Hierher gehören Weingeist, starke Mineralsäuren, arsenige Säure, Chlor, Alaun, chromsaures Kali, Metallsalze, Gerbstoff, Kreosot u. a.

Praktische Anwendung der wichtigsten Bedingungen, von welchen Fäulnis und Gährung abhängig sind.

Auf der richtigen Erkenntnis dieser Bedingungen beruhen die Methoden, deren wir uns zur Conservirung von Speisen, anatomischen Präparaten, Holz u. s. w. bedienen. Man conservirt Speisen durch Kochen und Aufbewahren in luftdicht verschlossenen Kapseln (Appert's Methode), Gemüse durch Kochen, Trocknen, Pressen und Aufbewahrung bei Abschluss der Luft, anatomische Präparate durch Aufbewahren in Weingeist (durch Wasserentziehung wirkend), Holz, indem man es mit Auflösungen von Metallsalzen imprägnirt, welche sich mit dem Fermente zu einer unlöslichen Verbindung vereinigen (Kyanisiren). Auf denselben Principien fusst die Conservirung organischer Stoffe durch Einsalzen, Zuckerzusatz (Wasserentziehung), Räuchern (Wasserentziehung und antiseptische Wirkung des im Rauche enthaltenen Kreosots), Tränkungen mit Lösungen von arseniger Säure, Bestreuen mit letzterer u. s. w.

Auf dem Nichteintreten der Fäulnis bei niederer Temperatur beruht es, dass man im Polareise noch so wohl erhaltene Mammuthen: vor-

weltliche Thiere, auffinden konnte, dass deren Fleisch noch ganz geniessbar war.

Nomenclatur und Classification der organischen Verbindungen.

Leidet schon die Nomenclatur der anorganischen Verbindungen an Principien- und Geschmacklosigkeit, und ist sie oft geradezu verwirrend, so gilt dies wo möglich in noch höherem Grade von der organischen Chemie. Hier herrscht in der Nomenclatur vollkommene Anarchie, und die Namen sind oft rein willkürlich, beinahe immer aber in hohem Grade barbarisch gewählt.

Gewisse generische Bezeichnungen, die das allgemeine Uebereinkommen festgestellt hat, sind von einem Körper, der das Vorbild einer Reihe anderer ist, entlehnt, und müssen, da sie sich auf ganze wichtige Gruppen organischer Verbindungen beziehen, erläutert und in ihrer allgemeinen Bedeutung stets festgehalten werden. Die wichtigeren derartigen generischen Bezeichnungen für natürliche Gruppen organischer Verbindungen sind folgende:

R a d i c a l e.

Ihr Begriff und ihre Zusammensetzung wurde bereits festgestellt Radicale. (vgl. S. 14). Man unterscheidet ein-, zwei- und dreiatomige Radicale, je nachdem sie 1, 2 oder 3 Aequivalenten H äquivalent sind, d. h. 1, 2 oder 3 Aequivalente H substituiren können. Man unterscheidet ferner Säureradicale, Alkoholradicale, metallhaltige Radicale u. s. w. Sie bilden meist homologe Reihen. Wenige sind isolirt. Bei den Radicalen ist ebenso wie beim Wasserstoff, dessen Wiederholungen viele sind, zwischen Molekül und Atom zu unterscheiden. Die freien oder im freien Zustande gedachten Radicale enthalten zwei zu einem untheilbaren Molekül vereinigte Atome.

Ein Atom Aethyl z. B. ist C_4H_5 ; es kann je 1 Atom H in Verbindungen vertreten. Das freie Aethyl aber, wie es isolirt wird, ist C_8H_{10} ,

d. h. C_4H_5 } ; es besteht aus zwei zu einem Molekül vereinigten Atomen.
 C_4H_5

Die Tabelle 1. enthält die wichtigeren Radicale zusammengestellt.

Organische Säuren.

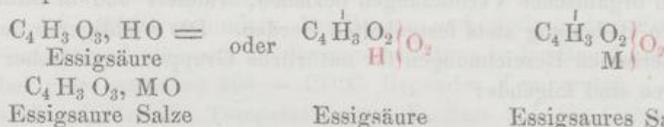
Man versteht darunter organische, theils durch den Lebensprocess Organische Säuren. der Pflanzen und Thiere, theils künstlich erzeugte Verbindungen, denen die Charaktere der Säuren, wie wir selbe im ersten Bande dieses Werkes festgestellt haben, zukommen. So wie bei den anorganischen Säuren unterscheidet man auch bei den organischen zwischen ein- und mehrbasischen Säuren.

Die Radicaltheorie betrachtet die organischen Säuren analog den anorganischen vielfach als Sauerstoff- oder Wasserstoffsäuren. Die Sauerstoffsäuren sind Oxyde von Säureradicalen, die Wasserstoffsäuren Wasserstoffverbindungen der dem Chlor analogen Haloidradicale. Die Typentheorie leitet alle organischen Säuren vom Typus Wasser primäre, secundäre oder tertiäre Form ab.

Einbasi-
sche
Säuren.

Einbasische organische Säuren sind nach der Radicaltheorie solche, die ein Aequivalent basisches, durch Metalloxyde vertretbares Wasser enthalten, oder welche mit einem Aequivalent Metalloxyd neutrale Salze bilden. — Nach der Typentheorie leiten sich die einbasischen Säuren von dem Typus Wasser primäre Form ab, indem in diesen Säuren 1 Aequivalent H des Typus durch ein einatomiges Säureradical substituirt ist. In den Salzen ist das zweite Aequivalent H des Typus durch 1 Aequivalent eines Metalls vertreten.

Beispiele:

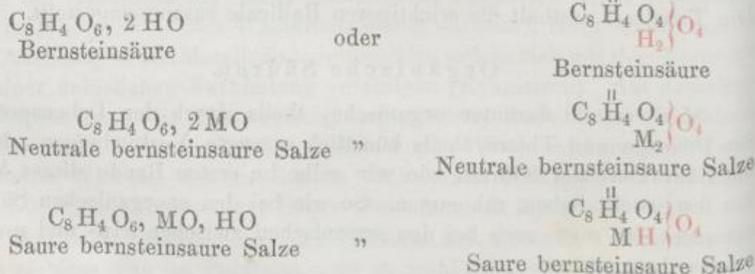


Mehrbasi-
sche
Säuren.

Mehrbasische organische Säuren sind nach der Radicaltheorie solche, die mehr wie ein Aequivalent basisches Wasser enthalten, oder die mit mehr wie 1 Aequivalent Metalloxyd neutrale Salze bilden. — Nach der Typentheorie leiten sich die mehrbasischen Säuren von dem Typus Wasser: secundäre und tertiäre Form ab, indem in den zweibasischen Säuren 2 Aeq. H des Typus durch ein zweiatomiges, in den dreibasischen Säuren 3 Aeq. H des Typus $\text{H}_2\left\{\text{O}_2\right.$ durch ein dreiatomiges Säureradical vertreten sind. Die zweibasischen Säuren enthalten zwei Aequivalent durch Metalle vertretbaren H, die dreibasischen 3 Aeq. H, welche durch Metalle vertreten werden können. Die zweibasischen Säuren bilden zwei Classen von Salzen: neutrale und saure, — die dreibasischen drei Reihen von Salzen: neutrale, saure erster, und saure zweiter Ordnung.

Beispiele:

Zweibasische Säuren.



Dreibasische Säuren.

$C_{12}H_5O_{11}, 3HO$ Citronensäure	oder	$C_{12}\overset{III}{H}_5O_8\left\{O_6\right.$ Citronensäure
$C_{12}H_5O_{11}, 3MO$ Neutrale citronensaure Salze	"	$C_{12}\overset{III}{H}_5O_8\left\{O_6\right.$ Neutrale citronensaure Salze
$C_{12}H_5O_{11}, 2MO, HO$ Saure citronensaure Salze erster Ordnung	"	$C_{12}\overset{III}{H}_5O_8\left\{O_6\right.$ Saure citronensaure Salze erster Ordnung
$C_{12}H_5O_{11}, MO, 2HO$ Saure citronensaure Salze zweiter Ordnung	"	$C_{12}\overset{III}{H}_5O_8\left\{O_6\right.$ Saure citronensaure Salze zweiter Ordnung.

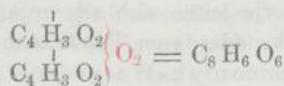
Anhydride.

Sie sind den Anhydriden der anorganischen Säuren: dem Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Phosphorsäureanhydrid vollkommen analog. Einige erhält man durch Erhitzen der entsprechenden Säurehydrate, andere durch doppelte Umsetzung. Nur mehrbasische organische Säuren gehen durch blosses Erhitzen in Anhydride über. Es sind neutrale, theils feste, theils flüssige Verbindungen, die an feuchter Luft unter Wasseraufnahme langsam oder rasch in die entsprechenden Säurehydrate übergehen. In Wasser sind sie meist unlöslich, löslich aber in Alkohol. Ihre alkoholischen Lösungen reagiren nicht sauer.

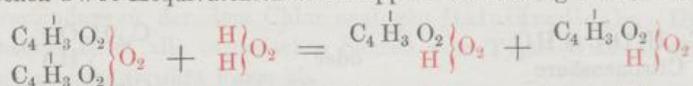
Nach der Radicaltheorie sind die wasserfreien Säuren die in den Salzen enthaltenen elektronegativen Stoffe, demnach Säurehydrate minus dem basischen Wasser.

Wasserfreie Essigsäure z. B. ist $C_4H_2O_3$, wasserfreie Bernsteinsäure $C_8H_4O_6$.

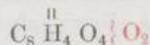
Nach der Typentheorie ist das Aequivalent der Anhydride einbasischer Säuren doppelt so gross, wie das nach der Radicaltheorie angenommene. Diese Anhydride leiten sich nämlich vom Typus $\overset{H}{H}\left\{O_2\right.$ ab, durch Vertretung beider Aequivalente H durch 2 Aequivalente eines einbasischen Säureradicals. Die wasserfreie Essigsäure ist z. B. nach der Typentheorie



Wenn die Anhydride einbasischer Säuren unter Wasseraufnahme wieder in Säurehydrate übergehen, so findet nach der Typentheorie zwischen zwei Aequivalenten eine doppelte Zersetzung statt; z. B.:



Die Anhydride zweibasischer Säuren leiten sich nach der Typentheorie ebenfalls vom Typus $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}_2$ in der Art ab, dass in diesen Anhydriden beide Aequivalente H durch ein Aequivalent eines zweiatomigen Säureradicals vertreten sind. Die wasserfreie Bernsteinsäure z. B. wird nach dieser Ansicht geschrieben:



Anhydride dreibasischer Säuren sind nicht bekannt.

Organische Basen.

Organi-
sche Ba-
sen.

Man versteht unter dieser Bezeichnung organische Verbindungen, die in ihrem chemischen Verhalten den anorganischen Salzbasen: den Alkalien und basischen Metalloxyden, eben so analog sind, wie die organischen Säuren den anorganischen. Die grösste Uebereinstimmung zeigen sie mit dem Ammoniak, dem sie auch in der Beziehung gleichen, dass sie sich mit den Säurehydraten ohne Austritt des Hydratwassers der letzteren zu wohlcharakterisirten Salzen vereinigen. Viele davon reagiren deutlich alkalisch, d. h. bräunen Curcuma- und bläuen geröthetes Lackmus, und geben mit Platinchlorid gelbe, dem Platinsalmiak sehr ähnliche Doppelverbindungen. Die stärkeren darunter vermögen die stärksten Säuren zu neutralisiren. Sie sind flüssig-gasförmig oder fest, flüchtig oder nicht flüchtig, in Wasser meist schwer löslich, löslicher dagegen in Alkohol. Ihre Lösungen werden durch Gerbstoff, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Jodquecksilber-Jodkalium gefällt. Alle sind stickstoffhaltig, und es ist ihre Basicität von ihrem Stickstoffgehalte abhängig. Einige davon kommen als Bestandtheile von Pflanzen und Thieren vor. Die im Pflanzenreiche natürlich vorkommenden heissen Alkaloide im engeren Sinne. Sie schmecken meist sehr bitter, und sind sehr wirksame Arzneistoffe und Gifte (Strychnin, Morphin, Chinin u. s. w.). Die natürlich vorkommenden organischen Basen wirken circularpolarisirend, eine Eigenschaft, die den künstlich erzeugten abgeht.

Die Radicaltheorie hat, obgleich sie die nahe Beziehung der organischen Basen zum Ammoniak bereits constatirte, eine allgemein gültige Theorie über ihre Constitution nicht aufgestellt.

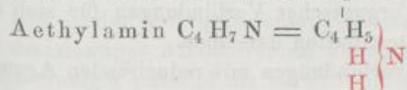
Nach der Typentheorie leiten sich alle organischen Basen entweder vom Typus Ammoniak, oder vom Typus Ammoniumoxydhydrat (gemischter Typus Ammoniak-Wasser) ab.

In diesem Sinne unterscheidet die Typentheorie

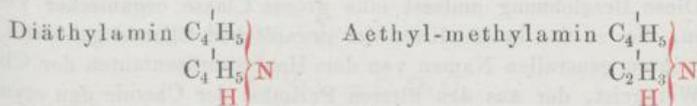
1. Amidbasen,
2. Imidbasen,
3. Nitrilbasen,
4. Ammoniumbasen.

Amidbasen sind Ammoniak $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$ in welchem 1 Aequivalent Amidbasen.

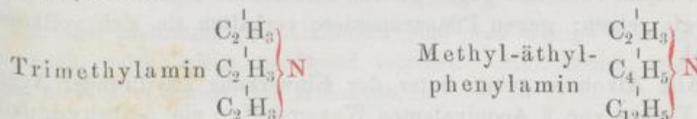
Wasserstoff durch ein sogenanntes Alkoholradical (sauerstofffreie aus C und H bestehende Radicale, vergl. Tabelle 1) vertreten ist; z. B.:



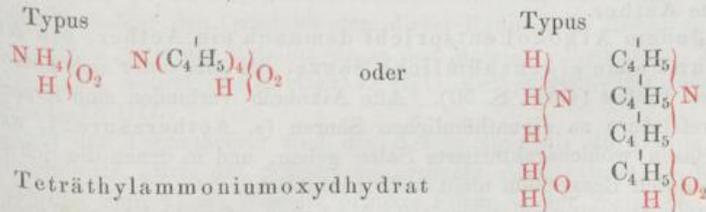
Imidbasen sind Ammoniak, in welchem 2 Aequivalente Wasserstoff durch 2 Aequivalente eines oder zweier Alkoholradicale vertreten sind; z. B.:



Nitrilbasen sind Ammoniak, in welchem alle 3 Aequivalente Wasserstoff durch 3 Aeq. eines oder verschiedener Alkoholradicale vertreten sind; z. B.:



Ammoniumbasen sind nach der Typentheorie organische Basen, die sich vom Typus Ammoniak-Wasser durch Substitution des Wasserstoffs des Ammoniums, oder durch Substitution der 3 Aequivalente H des Ammoniaks, und eines Aequivalentes Wasserstoff des Wassers durch Alkoholradicale ableiten; z. B.:



Teträthylammoniumoxyhydrat

Man hat Gründe, anzunehmen, dass einige der nichtflüchtigen und natürlich vorkommenden organischen Basen, deren Constitution noch wenig erforscht ist, zu den Ammoniumbasen gehören.

Organische Basen bezeichnet man gewöhnlich durch die Endsyllbe

in, z. B. Morphin, Strychnin, Chinin, Kreatinin u. s. w.; es sind aber nicht alle organischen Verbindungen Basen, deren Namen auf in ausgehen.

Die wichtigeren Bildungsweisen organischer Basen sind folgende:

1. Durch Vereinigung von Ammoniak mit organischen indifferenten Verbindungen.
2. Substitution von 1 H im Ammoniak durch organische Radicale, oder aller Wasserstoffäquivalente.
3. Erhitzen gewisser organischer stickstoffhaltiger Verbindungen mit kaustischem Kali; wobei sie ohne Aenderung der Zusammensetzung in organische Basen übergehen.
4. Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Verbindungen für sich oder mit Säuren, oder trockne Destillation derselben.
5. Behandlung gewisser Nitroverbindungen mit reducirenden Agentien.

Alkohole.

Alkohole.

Diese Bezeichnung umfasst eine grosse Classe organischer Verbindungen, die zu den beststudirten der organischen Chemie gehören. Sie führen ihren generellen Namen von dem Hauptrepräsentanten der Classe: dem Weingeist, der aus den älteren Perioden der Chemie den etymologisch kaum zu deutenden Namen „Alkohol“ überkommen hat. Es sind meist flüssige und flüchtige, zuweilen brennbare und berauschend wirkende Körper, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und in ihrem Verhalten gegen gleiche zersetzende Agentien vollkommene Analogie zeigen; gegen Pflanzenpapiere verhalten sie sich vollkommen neutral.

Alle Alkohole gehen unter der Einwirkung oxydirender Agentien unter Verlust von 2 Aequivalenten Wasserstoff in ein Aldehyd, und bei weiterer Einwirkung des oxydirenden Agens unter Aufnahme von zwei Aequivalenten Sauerstoff in eine eigenthümliche Säure über. Aus allen Alkoholen entstehen demnach durch Oxydation von 2 H zu Wasser und Aufnahme von 2 O Säuren.

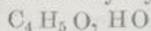
Aus allen Alkoholen entstehen ferner durch Wasserverlust sogenannte Aether.

Jedem Alkohol entspricht demnach ein Aether, ein Aldehyd und eine eigenthümliche Säure, die alle unter sich homologe Reihen bilden (vergl. S. 50). Alle Alkohole verbinden sich ferner mit Schwefelsäure zu eigenthümlichen Säuren (s. Aethersäuren), welche mit Basen wohlcharakterisirte Salze geben, und in denen die Schwefelsäure durch Reagentien nicht mehr nachweisbar ist.

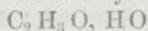
Ihre Constitution, so weit ihr Verhalten erforscht ist, wird nach der Radical- und Typentheorie in verschiedener, aber wenn wir von der Volumentheorie absehen, in gleich befriedigender Weise gedeutet.

Nach der Radicaltheorie sind die Alkohole die Oxydhydrate der Alkoholradicale.

Es ist der Weingeist z. B. das Oxyhydrat des Aethyls, C_4H_5 :



der Holzgeist das Oxyhydrat des Methyls, C_2H_3 :



u. s. w.

Nach der Typentheorie unterscheidet man ein- und mehratomige Alkohole. Die einatomigen Alkohole leiten sich vom Typus Wasser: primäre Form durch Vertretung eines Aequivalentes H durch ein Aequivalent eines einatomigen Alkoholradicals ab, die mehratomigen Alkohole werden von den multiplen Typen des Wassers durch Vertretung von 2 oder 3 Aequivalenten Wasserstoff des Typus durch ein zwei- oder dreiatomiges Alkoholradical abgeleitet. Die mehratomigen Alkohole werden weniger passend als verwirrend auch „mehrsäurige“ genannt.

Ein- und mehratomige Alkohole.

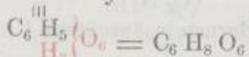
Der einatomige Alkohol Weingeist ist nach der Typentheorie



Der zweiatomige Alkohol Glycol:



Der dreiatomige Alkohol Glycerin



Von den mehratomigen Alkoholen sind noch wenige bekannt, und diese auch noch nicht genügend studirt. Man kennt wohl ihre Säuren, nicht aber immer ihre Aldehyde.

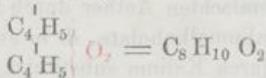
Aether.

Unter diesem Namen versteht man eine Reihe meist sehr flüchtiger und leicht entzündlicher organischer Verbindungen, welche die Radicaltheorie als die Oxyde der Alkoholradicale betrachtet, und welche daher zu den Alkoholen: den Oxyhydraten dieser Radicale in derselben Beziehung stehen, wie die Metalloxyde zu den Metalloxyhydraten. Z. B. Aethyl: C_4H_5 , Aethyloxyd (Aether) C_4H_5O , Aethyloxyhydrat oder Alkohol C_4H_5O, HO .

Aether.

Nach der Typentheorie sind die Aether ebenfalls die Oxyde der Alkoholradicale, allein mit doppelt so grossem Aequivalente, sie leiten sich nämlich vom Typus Wasser, primäre Form, in der Weise ab, dass in diesem Typus beide Aequivalente Wasserstoff durch einatomige Alkoholradicale vertreten gedacht werden.

Aethyloxyd z. B. ist



Ueber die Bildung der Aether aus den Alkoholen wird im speciellen Theile ausführlich gehandelt werden.

Die Aether bilden so wie die Alkohole homologe Reihen.

Zusammengesetzte Aether.

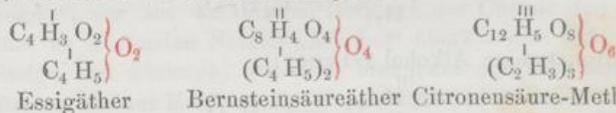
Zusammengesetzte Aether, oder Ester. — Man versteht darunter meist flüssige, flüchtige und durch charakteristische, zuweilen sehr liebliche Gerüche ausgezeichnete organische Verbindungen, die zu den einfachen Aethern in derselben Beziehung stehen, wie die Salze zu den Metalloxyden. Sie enthalten nämlich theils organische, theils anorganische Säuren mit den Aethern oder den Oxyden der Alkoholradicale zu neutralen Körpern verbunden, und sind in diesem Sinne wahre neutrale Salze. Der Essigäther z. B. enthält die Elemente der Essigsäure und des Aethyloxyds, der Ameisensäure-Methyläther die Elemente der Ameisensäure und des Methyloxyds.

Nach der Radicaltheorie werden die Formeln der zusammengesetzten Aether in der That wie die der Salze geschrieben; z. B.:



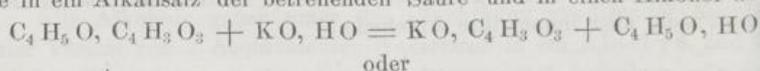
Essigsäures Aethyloxyd Ameisensäures Methyloxyd.

Die Typentheorie fasst diese Verbindungen ebenfalls als neutrale Salze auf, wie aus nachstehenden Beispielen am besten erhellen wird:

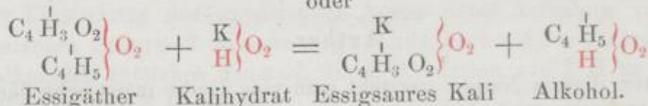


Essigäther Bernsteinsäureäther Citronensäure-Methyläther.

Die Umsetzungen der zusammengesetzten Aether sind denen der Salze vielfach analog. Mit den Hydraten der Alkalien behandelt gehen sie in ein Alkalisalz der betreffenden Säure und in einen Alkohol über:



oder

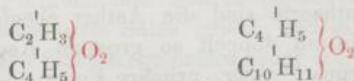


Essigäther Kalihydrat Essigsäures Kali Alkohol.

Ueber die Bildung der zusammengesetzten Aether wird im speciellen Theile gehandelt werden.

Gemischte Aether.

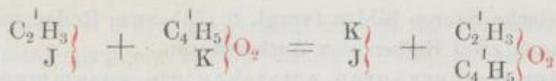
Gemischte Aether. — Man versteht darunter im Sinne der Typentheorie einfache Aether mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen, welche man an die Stelle der 2 Aeq. H des Typus $\overset{\text{H}}{\text{H}}\text{O}_2$ einführt; z. B.:



Aethyl-Methyläther Aethyl-amyläther

u. s. w.

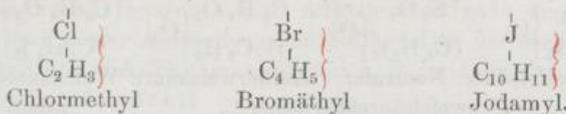
Man erhält die gemischten Aether durch Einwirkung der Jodüre der Alkoholradicale auf Kaliumalkoholate, d. h. auf Alkohole, in welchen der typische Wasserstoff durch Kalium substituirt ist; z. B.:



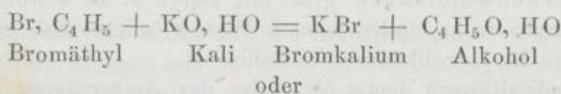
Jodmethyl Kaliumalkoholat Jodkalium Methyläthyläther

Haloid-äther.

Haloidäther. — Sie stehen zu den Haloidsalzen in ebenso naher Beziehung, wie die zusammengesetzten Aether zu den Sauerstoffsalzen. Es sind die Verbindungen der Salzbildner: Cl, Br, J mit den Alkoholradicalen. Nach der Typentheorie Salzsäure, in welcher H durch Alkoholradicale vertreten ist; z. B.:



Ihr allgemeines Verhalten ist das der zusammengesetzten Aether, und es gibt sich auch hierin die Analogie mit den Haloidsalzen zu erkennen, deren Verhalten ja auch dem der Sauerstoffsalze vielfach sehr ähnlich ist. Durch wässrige Alkalien zerfallen sie in Haloidmetall und Alkohol; z. B.:



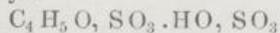
oder



Aethersäuren.

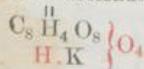
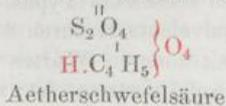
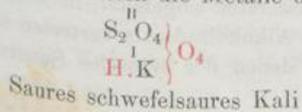
Aethersäuren. — Man versteht darunter Verbindungen von organischen oder anorganischen Säuren mit den Oxyden der Alkoholradicale, welche den sauren Salzen ebenso analog sind, wie die zusammengesetzten Aether den neutralen Salzen. In der That entsprechen sie in ihrer Zusammensetzung vollkommen den sauren Metallsalzen der mehrbasischen Säuren, und werden ebensowohl von der Radical- als wie auch von der Typentheorie als saure Salze aufgefasst.

Die Aetherschwefelsäure z. B. ist nach der Radicaltheorie saures schwefelsaures Aethyloxyd:

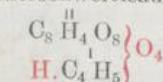


sonach eine Verbindung von neutralem schwefelsauren Aethyloxyd mit Schwefelsäurehydrat.

Nach der Typentheorie können nur mehrbasische Säuren Aethersäuren bilden. Es sind saure Salze im Sinne dieser (vergl. S. 72), in welchen man sich die Metalle durch Alkoholradicale ersetzt denkt; z. B.:



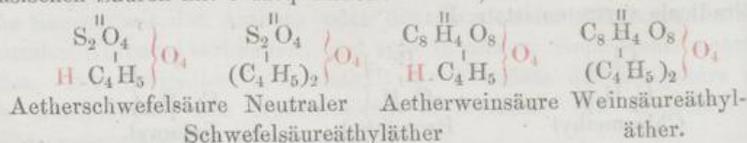
Saures weinsäures Kali



Aetherweinsäure.

Dreibasische Säuren bilden (vergl. S. 73) zwei Reihen saurer Salze. Sie bilden auch zwei Reihen von Aethersäuren.

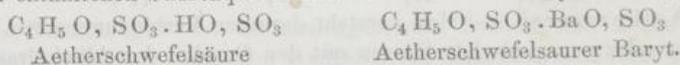
Aus den Aethersäuren entstehen die zusammengesetzten Aether mehrbasischer Säuren durch Vertretung des freientypischen Wasserstoffs durch ein Alkoholradical. Die einbasischen Säuren geben daher neutrale zusammengesetzte Aether mit 1 Aequivalent Alkoholradical, die zweibasischen Säuren mit 2, die dreibasischen Säuren mit 3 Aeq. Alkoholradical; z. B.:



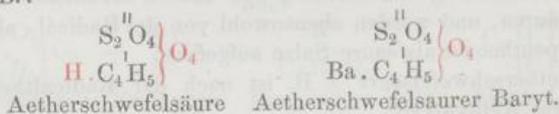
Die Aethersäuren haben den Charakter von Säuren, sie sättigen in der That Basen, und bilden damit wohl charakterisirte Salze, deren Eigenschaften aber stets von jenen der Salze der einfachen in den Aethersäuren enthaltenen Säuren wesentlich abweichen.

Aetherschwefelsäure gibt mit Baryt z. B. ätherschwefelsauren Baryt: ein krystallisirbares in Wasser lösliches Salz, während der schwefelsaure Baryt vollkommen unlöslich ist.

Die Radicaltheorie deutet die Salze der Aethersäuren in der Art, dass sie annimmt, es werde das Hydratwasser des zweiten in den Aethersäuren enthaltenen Säureäquivalentes durch ein Metalloxyd ersetzt; z. B.:

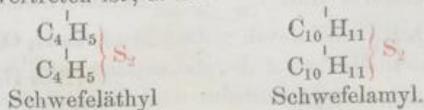


Nach der Typentheorie entstehen die Salze der Aethersäuren aus letzteren durch Vertretung des freien typischen Wasserstoffs durch ein Metall; z. B.:



Sulfäther.

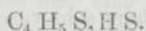
Sulfäther. Schwefelverbindungen der Alkoholradicale, analog den Sulfüren der Metalle. Z. B. $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{S}$: Schwefeläthyl, $\text{C}_{10} \text{H}_{11} \text{S}$: Schwefelamyl. Nach der Typentheorie ist die Formel dieser Verbindungen zu verdoppeln, und werden selbe vom Typus Schwefelwasserstoff abgeleitet, in welchem beide Aequivalente H durch 2 Aeq. eines Alkoholradicals vertreten sind. Sie sind mit anderen Worten Aether, in denen der typische Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; z. B.:



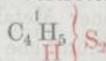
Unter Sulfüren überhaupt versteht man in der organischen Chemie Schwefelverbindungen organischer Radicalé. Die Sulfäther sind meist farblose ölartige Flüssigkeiten von höchst widrigem lauchartigen Geruch.

Mercaptane.

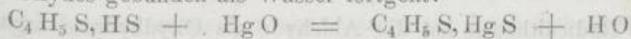
Man versteht darunter in der Regel furchtbar stinkende flüssige und flüchtige schwefelhaltige organische Verbindungen, die nach der Radicaltheorie als die Sulphydrate der Alkoholradicale angesehen werden, und nach dieser Anschauung den Sulphydraten der Metalle vollkommen analog sind. Aethylmercaptan z. B. ist nach der Radicaltheorie Aethylsulphydrat:



Die Typentheorie betrachtet sie als Alkohole, in welchen der typische Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; z. B.:

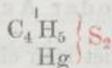


Mit Metalloxyden setzen sich die Mercaptane unter Abscheidung von Wasser in Verbindungen um, die als Doppelverbindungen von Alkoholsulfüren mit Schwefelmetallen angesehen werden können, und weil diese Eigenschaft besonders leicht bei der Einwirkung des Quecksilberoxyds zu Tage tritt, Mercaptide (daher der Name Mercaptan von *Mercurio aptum*) genannt werden. Der Vorgang besteht nach der Anschauung der Radicaltheorie einfach in einer Substitution des Wasserstoffs des Schwefelwasserstoffs durch das Metall, während der Wasserstoff an den Sauerstoff des Oxydes gebunden als Wasser fortgeht:



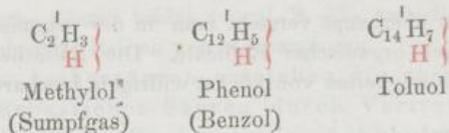
Aethylmercaptan Quecksilberoxyd Aethylmercaptid

Nach der Typentheorie findet dasselbe statt: eine Vertretung des typischen Wasserstoffs durch Metall. Die Formel des Aethylmercaptids ist nach der Typentheorie:



Hydrüre

nennt man die Wasserstoffverbindungen organischer Radicalé überhaupt, und namentlich der Alkoholradicale. Man bezeichnet sie häufig auch durch die Endsylbe *ol*, z. B. Phenol, Cumol, Cymol u. s. w., und erhält sie meist durch trockne Destillation einbasischer organischer Säuren mit Kalihydrat oder Natronkalk. Es sind meist ölige, stark lichtbrechende, flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten. Die Typentheorie leitet sie vom Typus Wasserstoff durch Vertretung eines Aequivalentes H durch ein Alkoholradical ab; z. B.:

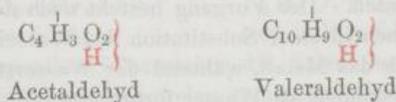


A l d e h y d e.

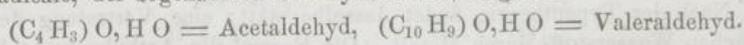
Aldehyde. Aldehyde nennt man organische Verbindungen, die unter der Einwirkung oxydirender Agentien aus den Alkoholen durch Austritt von 2 Aeq. H, welche als Wasser fortgehen, entstehen (daher der Name von *Alkohol dehydrogenatus*). Ihre wesentlichen Eigenschaften sind folgende:

Die Aldehyde sind meist flüssige und flüchtige Körper, die an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sehr rasch in eigenthümliche Säuren übergehen (vgl. Alkohole); auch Metalloxyden entziehen sie mehr oder minder leicht Sauerstoff, und reduciren insbesondere aus Silberlösungen metallisches Silber in Gestalt schöner Metallspiegel (Silberspiegel); mit Kali behandelt gehen sie in eigenthümliche Harze (Aldehydharze) über, ebenso mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Die Typentheorie fasst die Aldehyde als Verbindungen auf, die sich vom Typus Wasserstoff $\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{H}}}$, und zwar durch Substitution eines Aequivales H durch ein einbasisches Säureradical ableiten; z. B.:



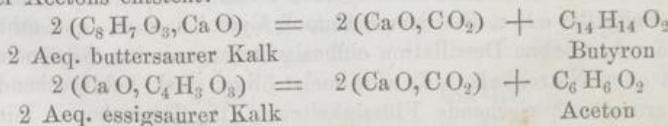
Die Radicaltheorie hat die Aldehyde als Oxydhydrate organischer Radicale, der sogenannten Aldehydradicalen, aufgefasst:



K e t o n e o d e r A c e t o n e.

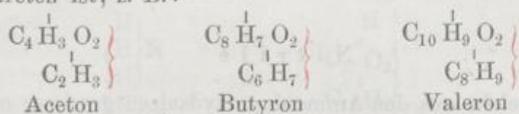
Ketone.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Gruppe von Körpern, die beim Erhitzen der Alkalisalze gewisser einbasischer Säuren, der sogenannten Aldehydsäuren, erhalten werden, indem dabei zwei Aequivalente der Säure 2 Aeq. C und 4 Aeq. O als Kohlensäure verlieren, die an die Basis gebunden zurückbleibt, während 1 Aeq. eines sogenannten Ketons oder Acetons entsteht:



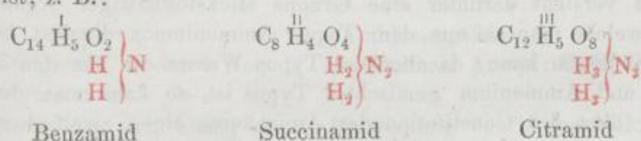
Ueber die Constitution der Ketone, meist flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten, hat die Radicaltheorie keine zu allgemeiner Aner-

kennung gelangte Theorie aufgestellt, nach der Typentheorie werden sie vom Typus Wasserstoff $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\}$ abgeleitet, indem in selbem 1 Aeq. H durch ein einbasisches Säureradical, das andere durch ein einatomiges Alkoholradical vertreten ist; z. B.:



A m i d e.

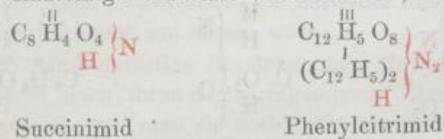
Unter diesem Namen, mit welchem man die sogenannten Amidbasen Amide. nicht verwechseln darf, versteht man eine Gruppe indifferenten und meist krystallisirbarer Verbindungen, welche zuweilen aus den Ammoniumoxydsalzen organischer Säuren durch Austritt von 2 Aeq. HO entstehen, aber auch auf mehrfach andere Weise, so namentlich durch Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch Säureradical gebildet werden, und welche nun auch allgemein von der Typentheorie als Ammoniak aufgefasst werden, in welchem der Wasserstoff zum Theil durch Säureradical vertreten ist; z. B.:



I m i d e

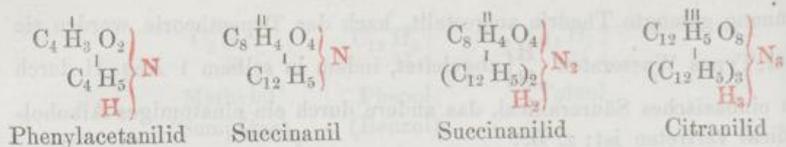
sind Verbindungen, entstanden aus Ammoniak durch Substitution von Imide. zwei Aequivalenten H durch ein Aequivalent eines zweiatomigen Säureradicals oder Typus Ammoniak: secundäre Form $\left. \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}_2$, in welchem

3 Aeq. H durch 1 Aeq. eines dreiatomigen Säureradicals, und 2 Aeq. H durch 2 Aeq. einatomiger Radicale vertreten sind; z. B.:



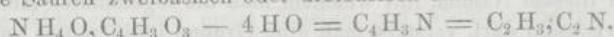
A n i l i d e

ist man übereingekommen solche Verbindungen zu nennen, welche sich Anilide. vom Typus Ammoniak ableiten, indem der Wasserstoff des letzteren zum Theil durch ein Säureradical, zum Theil durch ein Alkoholradical vertreten ist; z. B.:

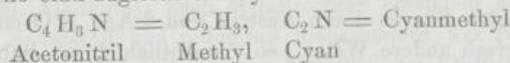


Nitrile

Nitrile. sind Körper, welche aus den Ammoniumoxydsalzen gewisser organischer Säuren durch Verlust von 4 Aeq. HO entstehen, wenn die Säure eine einbasische war, durch Verlust von 8 und respective 12 Aequivalenten, wenn die Säuren zweibasisch oder dreibasisch sind:



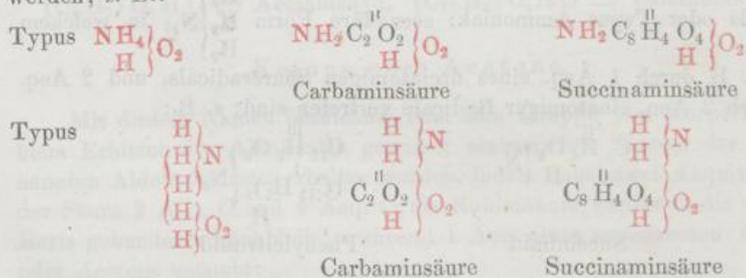
Die Nitrile sind zugleich die Cyanüre der Alkoholradicale:



Aminsäuren.

Amin-
säuren.

Man versteht darunter eine Gruppe stickstoffhaltiger organischer Säuren, welche man als aus dem Typus Ammoniumoxydhydrat hervorgehend auffassen kann; da aber der Typus Wasser ein aus den Typen Wasser und Ammonium gemischter Typus ist, so kann man der Anschauung über die Constitution der Aminsäuren einen zweifachen Ausdruck geben. Man kann sie bezeichnen als Ammoniumoxydhydrat, in welchem 2 Aeq. des Ammoniums durch ein zweibasiches Säureradical vertreten sind, oder man kann sagen, die Aminsäuren entstanden dadurch, dass die zwei Moleküle des Wassers und Ammoniaks durch ein 2 Aeq. H dieser Moleküle vertretendes Säureradical zu einem Molekül vereinigt werden; z. B.:

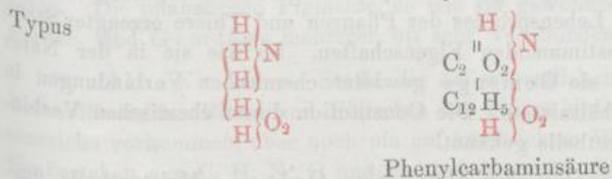
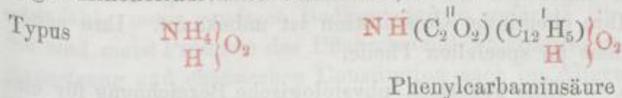


Aetheraminsäuren.

Aether-
amin-
säuren.

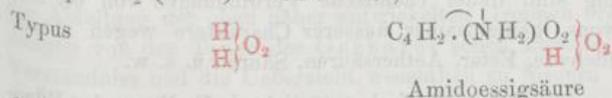
Die Aetheraminsäuren unterscheiden sich von den Aminsäuren dadurch, dass im Typus Ammoniumoxydhydrat oder Ammoniak-Wasser außer zwei durch ein zweibasiches Säureradical vertretenen Aequivalenten

Wasserstoff noch ein drittes Aequivalent H, und zwar durch ein einatomiges Alkoholradical substituirt ist; z. B.:



Amidosäuren.

Man versteht darunter eine Reihe stickstoffhaltiger organischer Säuren, die sich vom Typus Wasser primäre Form ableiten, und zwar in der Art, dass 1 Aeq. H des Radicals einer stickstofffreien Säure durch 1 Aeq. NH₂ (Amid) substituirt ist; z. B.:



d. h. Essigsäure, in der 1 Aeq. H des Radicals Acetyl: C₄H₃O₂, durch NH₂ vertreten ist.

Sie bilden sich häufig durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chlor-, Brom-, Jodsubstitutionsproducte der Säuren, oder von Schwefelwasserstoff auf Nitrossubstitutionsproducte. Es sind schwache Säuren oder Verbindungen, die sich ebensowohl mit Säuren wie mit Basen verbinden.

Ausser den nun angeführten und erläuterten generischen Bezeichnungen, die sich auf Verbindungen beziehen, über deren Constitution sich bestimmte Anschauungen geltend gemacht haben, gibt es noch andere, die natürliche Familien organischer Stoffe umfassen, welche eine gewisse Gemeinsamkeit der Charaktere zeigen, ohne dass jedoch diese Gemeinsamkeit in ihrer chemischen Constitution, die entweder hier nicht bekannt ist oder nicht in Frage kommt, zu suchen wäre.

Man spricht durch derartige Bezeichnungen übrigens nur aus, dass man gewisse Stoffe nach ihren hervorragenderen Eigenschaften in Familien zusammenfasst, weil man sie noch nicht wissenschaftlich gruppiren kann oder weil es in physiologischer oder pharmaceutischer Beziehung zweckmässig erscheint, sie gemeinsam abzuhandeln. Die wichtigeren solcher Gruppen sind folgende:

1. Kohlehydrate. — Man versteht darunter eine Reihe indifferenten, aus C, H und O bestehender Verbindungen, die in ihrem Verhalten einander nahe verwandt und so zusammengesetzt sind, dass sie H und O

Amido-
säuren.

Kohle-
hydrate.

zu gleichen Aequivalenten enthalten, somit gewissermassen als Hydrate des Kohlenstoffs angesehen werden könnten. Ihre allgemeine Formel ist $C_x H_n O_n$. Ihre chemische Constitution ist unbekannt. Ihre nähere Charakteristik siehe im speciellen Theile.

Fette. 2. **Fette.** — Eine generisch-physiologische Bezeichnung für eine Reihe durch den Lebensprocess der Pflanzen und Thiere erzeugter Stoffe von sehr übereinstimmenden Eigenschaften. So wie sie in der Natur vorkommen, sind sie Gemenge gewisser chemischer Verbindungen in wechselnden Verhältnissen. Die Constitution dieser chemischen Verbindungen ist grossentheils gekannt.

Aetherische Oele. 3. **Aetherische oder flüchtige Oele.** — Meistentheils flüssige, zuweilen aber auch feste Körper, wenn sie flüssig sind von ölarziger Consistenz, flüchtig, und von durchdringendem, charakteristischem, zuweilen sehr angenehmem Geruche. Sie sind vorzugsweise Producte des pflanzlichen Organismus, und so wie sie natürlich vorkommen, Gemenge verschiedener theils sauerstofffreier, theils sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, die ihrer Constitution nach häufig verschieden sind. Unter dieser Bezeichnung sind daher chemische Verbindungen von oft sehr verschiedenem Typus, gemeinsamer äusserer Charaktere wegen zusammengeworfen: Aldehyde, Ester, Aethersäuren, Säuren u. s. w.

Harze. 4. **Harze.** — Ebenfalls vielfach natürlich als Producte des Pflanzenlebens erzeugte, aus C, H und O bestehende Stoffe, häufig durch Oxydation der ätherischen Oele entstanden, von gemeinsamen physikalischen Charakteren. Auch sie sind, wie sie natürlich vorkommen, Gemenge verschiedener Verbindungen. Ihre Constitution ist übrigens noch wenig erforscht. Viele sind wichtige Arzneistoffe.

Gerbstoffe. 5. **Gerbstoffe oder Gerbsäuren.** Eine Reihe stickstofffreier organischer Säuren, ausgezeichnet durch herben adstringirenden Geschmack, durch die Fähigkeit, mit Leim und thierischen Membranen unlösliche Verbindungen zu erzeugen (Leder), und durch die meisten Metalloxyde gefällt zu werden. Sie sind Producte des Pflanzenlebens und ihre chemische Constitution ist noch sehr unvollkommen erforscht.

Bitterstoffe. 6. **Bitterstoffe.** — Ternär zusammengesetzte, aus C, H und O bestehende organische, meist krystallisirbare organische Verbindungen von intensiv bitterem Geschmack. Rationelle Formeln fehlen meistens. Einige davon gehören in die nächstfolgende Gruppe.

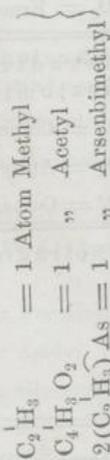
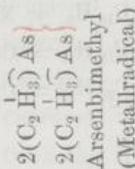
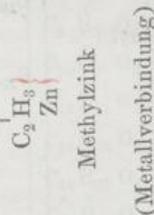
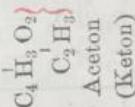
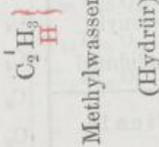
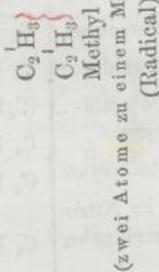
Glukoside. 7. **Glukoside.** — Alle hierher gehörigen Stoffe sind dadurch charakterisirt, dass sie theils durch Einwirkung von Fermenten, theils durch Säuren und Alkalien sich in Traubenzucker und einen zweiten theils harzartigen, theils krystallisirbaren Stoff spalten, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers aufgenommen werden. Sie bestehen alle aus C, H und O, sind Producte des Pflanzenlebens, und es gehören hierher mehrere Gerbstoffe und die meisten Bitterstoffe, auch einige Harze.

TABELLE II.

Typus Wasserstoff



Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Radicale. 2. Die Hydrüre. 3. Einige Metallverbindungen der Radicale. 4. Die Aldehyde. 5. Die Ketone. 6. Einige Metallradicale:



$2(C_2H_5)As = 1$ " Arsenbimethyl

TABELLE III.

Typus Chlorwasserstoff

- I. $\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$
- II. $\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}$
- III. $\begin{matrix} H_3 \\ Cl_3 \end{matrix}$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Haloäther einatomiger Alkohole. 2. Die Chlorüre, Bromüre und Jodüre einatomiger Säureradiale. 3. Die Chlorüre etc. mehratomiger Alkohole. 4. Die Chlorüre mehratomiger Säureradiale:

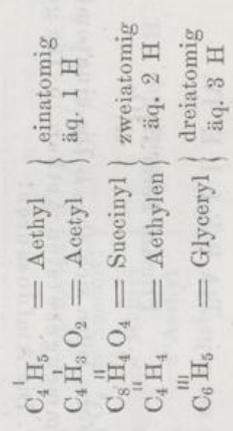
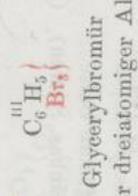
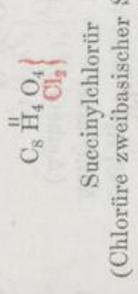
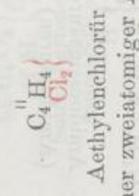
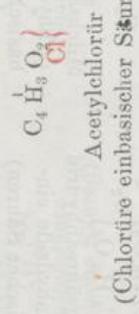
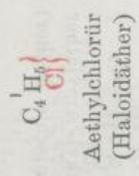


TABELLE IV.

Typus Wasser.

Primäre Form $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \{ O_2 \}$

Von dem Typus Wasser primäre Form leiten sich ab: 1. Die einatomigen Alkohole. 2. Die Aether. 3. Die einbasischen Säuren. 4. Die zusammengesetzten Aether. 5. Die gemischten Aether. 6. Die Anhydride ein- und zweibasischer Säuren. 7. Die Amidosäuren:

$\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \end{matrix} \{ O_2 \}$	$\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix} \{ O_2 \}$	$\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ H \end{matrix} \{ O_2 \}$	$\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ C_4 H_5 \end{matrix} \{ O_2 \}$	$\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ C_4 H_5 \end{matrix} \{ O_2 \}$
Aethylalkohol (Alkohole)	Aethyläther (Aether)	Essigsäure (einbasische Säuren)	Essigsäure Salze (Salze einbas. Säuren)	Essigsäures Aethyl (zusammengesetzte Aether)
$\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_{10} H_{11} \end{matrix} \{ O_2 \}$	$\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ C_4 H_5 O_2 \end{matrix} \{ O_2 \}$	$\begin{matrix} C_6 H_4 O_2 \\ H \end{matrix} \{ O_2 \}$	$\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ H \end{matrix} \{ O_2 \}$	$\begin{matrix} C_4 H_2 N H_2 O_2 \\ H \end{matrix} \{ O_2 \}$
Aethyl-Amyläther (gemischte Aether)	Essigsäureanhydrid (Anhydride ein- basischer Säuren)	Milchsäureanhydrid (Anhydride zwei- basischer Säuren)	Amidoessigsäure (Amidosäuren)	

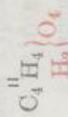
$C_4H_3O_2 \equiv \text{Acetyl}$
 $C_6H_4O_2 = \text{Lactyl}$, zweiatomig, d. h. äq. 2 H
 M = ein beliebiges Metall.

TABELLE V.

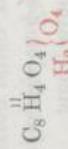
Typus Wasser.

Secundäre Form $\begin{matrix} H_2 \\ H_3 \end{matrix} \left\{ O_4 \right.$

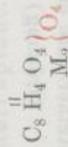
Von dem Typus Wasser secundäre Form leiten sich ab: 1. Die zweiatomigen Alkohole oder Glycole. 2. Die zweibasischen Säuren. 3. Die zusammengesetzten Aether zweibasischer Säuren. 4. Die Aethersäuren zweibasischer Säuren.



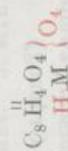
Aethylenalkohol
(zweiatomige Alkohole
oder Glycole)



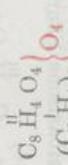
Bernsteinsäure
(zweibasische Säuren)



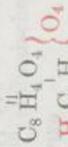
Neutrale bernstein-
saure Salze



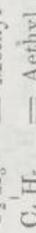
Saure bernstein-
saure Salze



Bernsteinsaures Methyl
(zusammengesetzte Aether
zweibasischer Säuren)



Aetherbernsteinsäure
(Aethersäuren zweibasischer
Säuren)



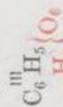
M = ein beliebiges Metall.

TABELLE VI.

Typus Wasser.

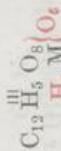
Tertiäre Form H_3O_6

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die dreiatomigen Alkohole. 2. Die dreibasischen Säuren und ihre Salze. 3. Die zusammengesetzten Aether dreibasischer Säuren. 4. Die Aethersäuren erster und zweiter Ordnung dreibasischer Säuren.



Glycerin

(dreiatomige Alkohole)



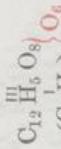
Saure Salze zweiter

Ordnung



Citronensäure

(dreibasische Säuren)



Neutraler Citronensäure-

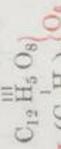
Methyläther

(neutraler Ester)



Neutrale citronensaure

Salze



Methyläthercitronensäure

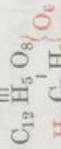
(Aethersäure erster

Ordnung)



Saure Salze erster

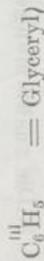
Ordnung



Methyläthercitronensäure

(Aethersäure zweiter

Ordnung)



= Glyceryl



= Citryl



= Methyl, einatomig, äq 1 H



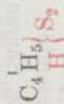
C_2H_3 = Methyl, einatomig, äq. 1 H
 M = 1 Aeq. eines beliebigen Metalls.

TABELLE VII.

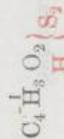
Typus Schwefelwasserstoff.



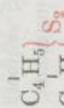
Von dem Typus Schwefelwasserstoff leiten sich ab: 1. Die Mercaptane, 2. Die Sulfäther, 3. Einbasische organische Sulfosäuren, ihre Anhydride und Ester.



Aethylmercaptan
 (Mercaptane)



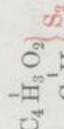
Thiacetsäure
 (einbasische Sulfosäure)



Schwefeläthyl
 (Sulfäther)



Thiacetsaure Salze



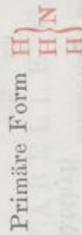
Thiacetsaures Aethyl
 (Zus. Aether einbas. Sulfosäuren)



Thiacetsäureanhydrid

TABELLE VIII.

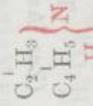
Typus **Ammoniak**.



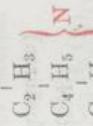
Von dem Typus Ammoniak, primäre Form, leiten sich ab: 1. Die Amid-, Imid- und Nitrilbasen. 2. Die Amide einbasischer Säuren. 3. Die Anilide einbasischer Säuren. 4. Die Imide. 5. Die Anilimide zwei- basischer Säuren.



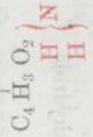
Methylamin
(Amidbase)



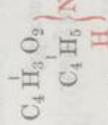
Methyläthylamin
(Imidbase)



Methyläthylamylamin
(Nitrilbase)



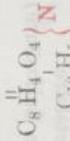
Acetamid
(Amide einbas. Säuren)



Aethylacetamid
(Anilide einbas. Säuren)



Succinimid
(Imide zweibas. Säuren)



Succinanilimid

C_2H_3	= Methyl	} einatomig, äq. 1 H
C_4H_5	= Aethyl	
$\text{C}_{10}\text{H}_{11}$	= Amyl	
C_{12}H_5	= Phenyl	
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$	= Acetyl	
$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$	= Succinyl, zweiatomig, äq. 2 H	

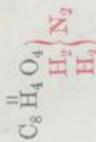
$C_4H_3O_2 = \text{Acetyl}$
 $C_8H_4O_4 = \text{Succinyl, zweiatomig, äq. 2 H}$

TABELLE IX.

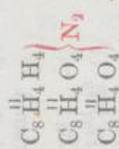
Typus Ammoniak.

Secundäre Form $\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} N_2 \\ N_2 \\ N_2 \end{matrix} \right.$

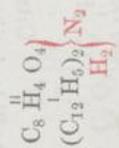
Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Amide zweibasischer Säuren. 2. Die Anilide zweibasischer Säuren. 3. Die Imide und Anilimide dreibasischer Säuren.



Succinamid
(primäre Amide
zweibas. Säuren)



Trisuccinamid
(tertiäre Amide
zweibas. Säuren)
(Diazotüre)



Succinanilid
(secundäre Amide
zweibas. Säuren)
(Anilide)



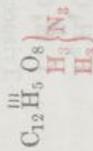
Phenylcitrimid
(Imide oder Anilimide
dreibas. Säuren)

$C_{12} \begin{matrix} H_5 \\ H_1 \\ H \end{matrix} = \text{Phenyl, einatomig, äq. 1 H}$
 $C_8 \begin{matrix} H_4 \\ H_1 \\ H_2 \end{matrix} O_4 = \text{Succinyl, zweiatomig, äq. 2 H}$
 $C_{12} \begin{matrix} H_5 \\ H_1 \\ H \end{matrix} O_8 = \text{Citryl, dreiatomig, äq. 3 H}$

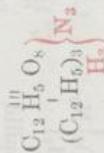
TABELLE X.

Typus **Ammoniak**.Tertiäre Form $\begin{matrix} H_2 \\ H_3 \\ H_3 \\ N_2 \\ H_3 \end{matrix}$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Amide dreibasischer Säuren. 2. Die Anilide dreibasischer Säuren.



Citramid
(Amide dreibasischer Säuren)



Citränilid
(Anilide dreibasischer Säuren)

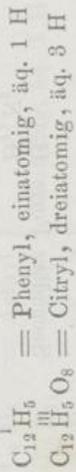
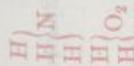
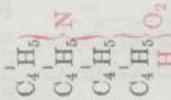


TABELLE XI.

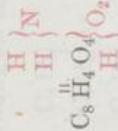
Typus Ammoniak-Wasser
(Ammoniumoxydhydrat)



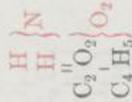
Von diesem gemischten Typus leiten sich ab: 1. Die Ammoniumbasen. 2. Die Aminsäuren. 3. Die Aetheraminsäuren.



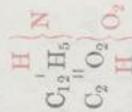
Teträthylumoxyhydrat
(Ammoniumbasen)



Succinaminsäure
(Aminsäuren)



Urethan
(Ester der Carbinsäure)



Phenylcarbinsäure
(Aetheraminsäuren)

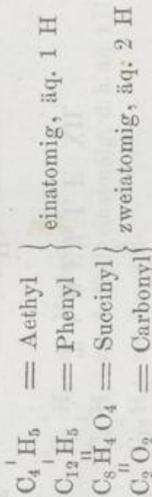
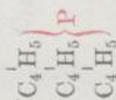


TABELLE XII.

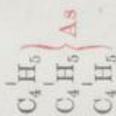
Typus Phosphorwasserstoff



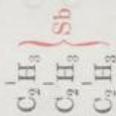
Von diesem Typus und den abgeleiteten: Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff, leiten sich ab: 1. Die Phosphorbasen der Alkoholradicale. 2. Einige Arsen- und Antimonderivate der Alkoholradicale (Metallradicale).



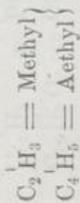
Triäthylphosphin
(Phosphorbase)



Triäthylarsin
(Metallradical)

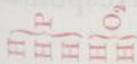


Trimethylstibin
(Metallradical)

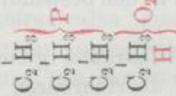


einatomig, d. h. äq. 1 H

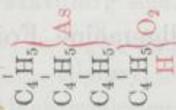
Typus Phosphorwasserstoff-Wasser



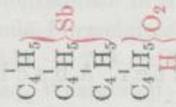
Von diesem Typus und den abgeleiteten, in denen der Phosphor durch Antimon oder Arsen ersetzt ist, leiten sich einige das Ammoniumoxyhydrat in seinem Verhalten nachahmende phosphor-, arsen- und antimonhaltige organische, stark basische Verbindungen ab:



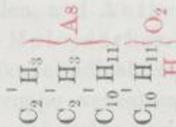
Phosphomethyl-
oxyhydrat



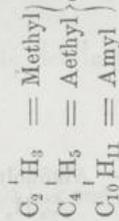
Arsenäthyl-
oxyhydrat



Stibäthyl-
oxyhydrat



Arsenbimethyl-
amylumoxyhydrat



einatomig, d. h. äq. 1 H