

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, der bei Weitem grössere Antheil derselben ist verbrennlich: er besteht aus organischen Organische
Materien. 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, in unveränderlichen relativen Gewichtsmengen 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.

Organische Verbindungen.

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 Organismus in unseren Laboratorien darstellen.

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 Glucosiden.

Organische Verbindungen im weiteren 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 Addition, 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, 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 Zu-

sammensetzung und ihrem allgemeinen Verhalten mit den organischen Verbindungen im engeren Sinne noch übereinstimmen.

Worin besteht nun die Eigenthümlichkeit organischer Verbindungen, 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 63 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 sechs, aus welchen sie zusammengesetzt sind.

Bestandtheile organischer Verbindungen im engeren Sinne sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel u. Phosphor.

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

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 Sinne 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 zufolge die Verbindungen des Kohlenstoffs, 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
Verbin-
dungen.

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 Gesamtheit giebt ein Bild von der Wesenheit der ausgeprägteren Formen, sie lässt den Unterschied in dem Typus und Verhalten in den allgemeinsten Umrissen hervortreten. Wir werden im Verlauf des Werkes genug Gelegenheit finden, diesen den organischen Verbindungen eigenthümlichen Typus: ihr Gepräge, zu erläutern.

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.

Eintheilung
der orga-
nischen
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 auf chemische Umsetzungen organischer Verbindungen zurückführen lässt: Umsetzungen, die häufig identisch sind, oder ähnlich mit denjenigen, die wir in diesen organischen Verbindungen in unseren Laborato-

rien hervorrufen 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 sechs Grundstoffe: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor.

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

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

Die organischen Verbindungen bestehen aus:

Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff
Sauerstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Stickstoff	Stickstoff
Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff
Wasserstoff	Stickstoff	Stickstoff	Stickstoff	Stickstoff
Sauerstoff	Sauerstoff	Wasserstoff	Wasserstoff	Wasserstoff
Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff
Wasserstoff	Wasserstoff	Wasserstoff	Wasserstoff	Wasserstoff
Schwefel	Stickstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Stickstoff
	Sauerstoff	Schwefel	Stickstoff	Sauerstoff
			Schwefel	Phosphor

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

Constitution der organischen Verbindungen.

Bevor wir die Theorien, 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 chemischer Verbindungen erhaltenen Resultate, insofern die Analyse das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile feststellte, dahin eine quantitative

Was versteht man unter chemischer Constitution?

war, nicht in procentischen Gewichtszahlen, sondern in sogenannten Formeln darzustellen, einem einfacheren Ausdrucke der quantitativen Zusammensetzung, basirt auf die Theorie der Verbindungsgewichte oder Aequivalente, oder auf jene der Atome und Moleküle. Dieser einfachere Ausdruck wird durch die Anwendung der chemischen Symbole im Sinne der älteren sogenannten Aequivalente, oder in jenem der neueren Atomgewichte ermöglicht.

Empirische
Formeln.

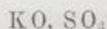
Wenn wir z. B. das schwefelsaure Kali analysiren, so finden wir, dass in 100 Theilen desselben, 44,9 Gewichtstheile Kalium, 18,4 Gewichtstheile Schwefel und 36,7 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten sind. Hieraus berechnet sich nach den älteren Aequivalentgewichten die empirische Formel



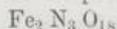
welche sagt, dass auf 39,2 Gewichtstheile oder 1 Aeq. Kalium, 32 Gewichtstheile oder 4 Aeq. Sauerstoff und 16 Gewichtstheile, oder 1 Aeq. Schwefel im schwefelsauren Kali enthalten sind.

Rationelle
Formel.

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 darin eine bestimmte Lagerung der einzelnen Elemente in der Weise gegeben ist, dass zwei nähere Gruppen mit einander vereinigt sind. Die Bildungs- und Umsetzungsweisen des schwefelsauren Kalis veranlassten die Chemiker in der That, anzunehmen, dass im schwefelsauren Kali zwei nähere Bestandtheile enthalten seien: die Schwefelsäure, SO_3 , und das Kaliumoxyd, KO , und sie drückten diese Ansicht aus durch die dualistische rationelle Formel:



In derselben Weise verwandelte man die aus der Analyse des salpetersauren Eisenoxyds abgeleitete empirische Formel



in die rationelle

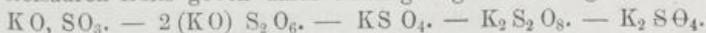


welche ausdrückt, dass wir uns im salpetersauren Eisenoxyd $Fe_2 O_3$ mit $3 NO_5$ vereinigt denken können.

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

Es muss dabei hervorgehoben werden, dass bei allen Untersuchungen über die Constitution chemischer Verbindungen das Gebiet der reinen Thatsachen bereits überschritten und das der Hypothesen betreten ist. Ganz abgesehen von dem hypothetischen Charakter der Atome selbst, kann man die Lagerung der Atome in einer Verbindung 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 unter Abscheidung von Wasser zu jener Verbindung, die wir schwefelsaures Kali nennen, zusammentreten; Thatsache ist es ferner, dass wir aus ihr, unter Aufnahme der Elemente des Wassers Schwefelsäure und Kali wieder erhalten können, allein ob der Rest der Schwefelsäure: SO_3 und jener des Kalihydrats: KO , darin wirklich noch so gelagert sind, lässt sich mit Bestimmtheit nicht entscheiden. Je nach den herrschenden Systemen, je nach den Gesichtspunkten, von denen man ausgeht, kann man selbst für so einfache Verbindungen, wie es das schwefelsaure Kali ist, verschiedene rationelle Formeln aufstellen. Nachstehende Formeln des schwefelsauren Kalis geben dafür einen genügenden Beleg:



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 vollkommen 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 rationellen Formeln 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, die aber demungeachtet in ihren Eigenschaften vollkommen von einander abweichen, die mit einem Worte total verschiedene Körper sind.

Solche Verbindungen nennt man im Allgemeinen isomere (von *Isomerie*. *ἰσομερής*, 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, d. h. sich durch Multiplication mit einer

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

Polymerie. ganzen Zahl von einer einfacheren Formel ableiten lassen, so nennt man sie polymer.

So besitzen z. B. Aldehyd und Essigäther die gleiche procentische Zusammensetzung, beide enthalten in 100 Theilen 54,6 Gewichtsthle. Kohlenstoff, 9,1 Gewichtsthle. Wasserstoff und 36,3 Gewichtsthle. 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 anderen, dass also in einem Aequivalent des einen noch einmal so viel Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind, wie in dem des anderen. In der That geben wir dem Aldehyd die empirische Formel $C_4H_4O_2$, dem Essigäther die Formel $C_8H_8O_4$. Diese beiden Körper sind polymer.

Ebenso sind:

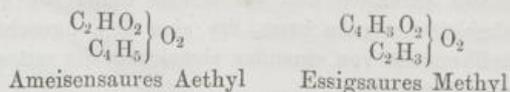
Methylen . . .	C_2H_2
Oelbildendes Gas	C_4H_4
Propylen . . .	C_6H_6
Butylen . . .	C_8H_8
Amylen . . .	$C_{10}H_{10}$

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 rationelle Formeln besitzen. In vielen Fällen lässt sich dies in der That nachweisen und wir werden hierauf bei Gelegenheit der sogenannten chemischen Structur eingehend zurückkommen.

So sind das ameisensaure Aethyl und das essigsäure Methyl zwei Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung und gleicher 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.

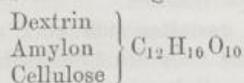
Die Formel für beide Verbindungen ist empirisch $C_6H_6O_4$. Die rationelle Formel aber derselben kann folgendermaassen ausgedrückt werden:



d. h. die erstere Verbindung enthält die näheren Bestandtheile $C_2H_2O_2$ (Formyl) und C_4H_5 (Aethyl), die letztere die näheren Bestandtheile $C_4H_3O_2$ (Acetyl) und C_2H_3 (Methyl) an Sauerstoff gebunden.

Metamerie. 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 müssen voraussetzen, dass die Lagerung der Atome bei diesen Körpern eine verschiedene sei, allein wir haben dafür keine Beweise. Solche Körper nennt man isomere im engeren Sinne, allein überall 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 rationale 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 lag allen bis vor einigen Jahren üblichen Formeln der anorganischen Chemie das dualistische System zu Grunde. Wir dachten 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, auf gleiche Weise deuteten wir uns auch alle Umsetzungen. So wäre:

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

dagegen im Schwefelsäureanhydride

S mit O₈.

In den nachstehenden Salzen und Hydraten paart sich nach dem älteren System

KO mit SO₃
Fe₂O₃ mit 3 NO₅
Al₂O₃ mit 3 HO

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

KO, SO₃ mit SO₃, HO.

den Alaun als eine Verbindung von

Al₂O₃, 3 SO₃ mit KO, SO₃

u. s. w.

Immer nahmen wir also in den anorganischen Verbindungen nach der früher herrschenden Anschauungsweise zwei nähere Bestandtheile an, welche entweder einfach, oder selbst Verbindungen sind. Wir unter-

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

schieden in diesem Sinne Verbindungen erster, zweiter und dritter Ordnung.

Das dualistische System hat in der anorganischen Chemie lange Zeit unbedingt geherrscht und es unterliegt auch gar keinem Zweifel, dass es, consequent durchgeführt, zahlreiche Erscheinungen in befriedigender Weise erklärte. Erst die neuere atomistische Theorie mit ihren Consequenzen brachte es zum Wanken.

Wesentlich verschieden gestalten sich aber die Verhältnisse in der organischen Chemie. Hier ist über die Constitution organischer Verbindungen niemals eine solche Uebereinstimmung der Ansichten erzielt, wie sie in dem dualistischen System in der anorganischen Chemie ihren Ausdruck gefunden. Der Grund ist unschwer einzusehen. Er liegt in der bis vor nicht langer Zeit verhältnissmässig geringeren Ausbildung der organischen Chemie, die, eine junge Wissenschaft, erst in den letzten drei bis vier 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.

Wichtigere
Theorien
über die
Constitution
organischer
Verbindun-
gen.

Die wichtigsten Theorien, welche über die Constitution organischer Verbindungen aufgestellt wurden, sind die Radicaltheorie und die Typentheorie, welche letztere in ihrer Ausbildung und Vertiefung zur Lehre der chemischen Structur führte und auf dem Fundamente der neueren atomistisch-molekularen Theorien ruht. Schliesst sich erstere an das dualistische System der anorganischen Chemie an und ist sie gleich diesem wesentlich eine dualistische, so ist letztere eine unitäre.

Die Radicaltheorie versuchte, die Constitution organischer Verbindungen mit jener der anorganischen in Einklang zu bringen, sie deutete sie auf dualistische Weise in dem oben erläuterten Sinne, die Typentheorie stellte für die chemische Constitution organischer Verbindungen ganz andere Normen auf, die ihrer Natur nach auf die älteren dualistischen Anschauungen zersetzend wirken mussten. Obgleich aus der Radicaltheorie herausgewachsen und den Kern derselben in sich aufnehmend, sollte sie doch selbst nur der Uebergang zu einer, von der älteren wesentlich verschiedenen Auffassung der Radicale und damit der Ausgangspunkt einer neuen Theorie der chemischen Constitution organischer Verbindungen werden, welche bis auf die Elemente selbst zurückgeht.

Theorie der organischen Radicale.

Begriff
organischer
Radicale.

Unter organischen 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 kön-

nen.
meng
W
tes Ra
hend,
wie da
dungen
Alkali
morph
Kalium
treten.
schieh
E
dass in
per al
Verbin
diese
dass s
Schwe
dicaler
S
mente
Verbin
calen,
V
sche C
ganis
I
dunge
zusam
Die A
ser T
spiele
gen k
samm
Radic
die g
Radic
Aeth

nen. Die organischen Radicale sind kohlenstoffhaltige zusammengesetzte Körper, die sich wie einfache verhalten.

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, 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 treten. Wenn wir Ammonium kein organisches Radical nennen, so geschieht es nur deshalb, weil es keinen Kohlenstoff enthält.

Hinweis
auf das
Ammonium.

Ein eingehenderes Studium der organischen Verbindungen ergab, dass in vielen derselben eine 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 organischen Verbindungen zunächst Elemente mit Elementen verbunden wären, so wären in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale mit zusammengesetzten Radicalen, oder auch wohl mit Elementen vereinigt.

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

Die Radicaltheorie dachte 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 kann ein zusammengesetztes Radical angenommen werden, dessen Zusammensetzung durch die Aequivalentformel 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 fasste die organischen Verbindungen analog den anorganischen in dualistischer Weiss auf.

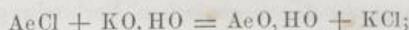
	Kalium = K	
KO	=	Kaliumoxyd
KO, HO	=	Kalihydrat
2KO, S ₂ O ₆	=	Schwefelsaures Kali
KO, HO, S ₂ O ₆	=	Saures schwefelsaures Kali
KCl	=	Chlorkalium
KBr	=	Bromkalium

KS	= Schwefelkalium
KS, HS	= Kaliumsulfhydrat
	u. s. w.

Aethyl = Ae = C₄H₅

Ae O	= Aethyloxyd
Ae O, HO	= Aethyloxydhydrat
2 Ae O, S ₂ O ₆	= Schwefelsaures Aethyloxyd
Ae O, HO, S ₂ O ₆	= Saures schwefelsaures Aethyloxyd
Ae Cl	= Chloräthyl
Ae Br	= Bromäthyl
Ae S	= Schwefeläthyl
Ae S, HS	= Aethylsulfhydrat
	u. s. w.

Ae, d. h. C₄H₅, spielt demnach dieselbe Rolle wie Kalium, 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 C₂N bestehender Körper ist, während Chlor, Brom und Jod für einfach gehalten werden. Die Analogie der Verbindungen macht nachstehendes Schema anschaulich:

Chlor = Cl	Cyan = C ₂ N = Cy
H Cl . . = Chlorwasserstoff	H Cy . . = Cyanwasserstoff
K Cl . . = Chlorkalium	K Cy . . = Cyankalium
Na Cl . . = Chlornatrium	Na Cy . . = Cyannatrium
NH ₄ Cl = Chlorammonium	NH ₄ Cy = Cyanammonium
Ni Cl . . = Chlornickel	Ni Cy . . = Cyannickel

Hg Cl . = Quecksilberchlorid

Hg Cy . = Quecksilbercyanid

Au Cl₃ . = ChlorgoldAu Cy₃ . = Cyangold

u. s. w.

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

Chlornatrium und Schwefelsäurehydrat geben schwefelsaures Natron 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.

Nur wenige organische Radicale sind im isolirten Zustande bekannt. Das 1815 von Gay-Lussac dargestellte Cyan gab das erste Beispiel eines isolirbaren Radicals; allein viele organische Radicale hat man 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.

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

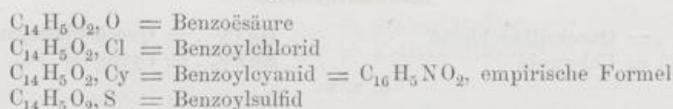
Das Benzoyl, C₁₄H₅O₂, ist ein Radical, welches bis auf den gegenwärtigen Augenblick noch nicht isolirt ist; demungeachtet ist es gerade dieses Radical, welches, von Liebig und Wöhler bei sehr wichtigen folgenreichen Untersuchungen dieser Chemiker erschlossen, am meisten zur Ausbildung der Radicaltheorie beigetragen hat.

Erläuterung dieses Satzes durch die Betrachtung der Benzoylverbindungen.

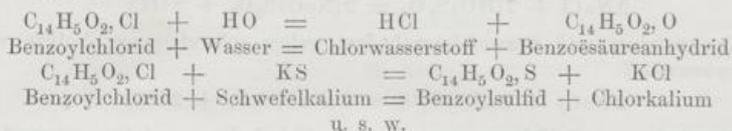
Das Bittermandelöl, C₁₄H₆O₂, kann als die Wasserstoffverbindung des Radicals Benzoyl, C₁₄H₅O₂, angesehen werden. Demnach wäre seine rationelle Formel



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



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



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.

Zusammensetzung der organischen Radicale.

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 gewissermaassen 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 Oxyde organische Säuren sind: Säureradicale.

Begriff der gepaarten Radicale.

Einige Radicale besitzen die Eigenschaft, weitere 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 Radi-

cale vertreten werden kann, u. s. f. Solche Radicale nennt man gepaarte Radicale, und den neuhinzugetretenen Bestandtheil den Paarling.

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 , Kobaltidcyan, 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.

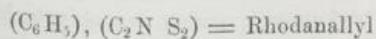
Die Entwicklung der Theorie der organischen Radicale, deren Principien wir hier in den allgemeinsten Umrissen dargelegt haben und als deren eigentliche Begründer Liebig und Wöhler anzusehen sind, wenngleich lange vorher schon Lavoisier und Berzelius ähnliche Ansichten angedeutet hatten, ist in einem 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 Entdeckungen in der organischen Chemie sind durch sie vermittelt; sie hat die überraschendsten Aufschlüsse über die Beziehungen und den Zusammenhang scheinbar sehr entfernter Stoffe gebracht, sie hat Verbindungen, die man bisher nur als Producte des Lebensprocesses kannte, künstlich darzustellen gelehrt. Sie hat mit einem Worte die organische Chemie, welche bis dahin wenig mehr war, wie ein Aggregat zusammenhangsloser Thatsachen, zu dem Range einer Wissenschaft erhoben.

Praktische
und theo-
retische
Wichtigkeit
der Radical-
theorie.

Einige Beispiele werden die Bedeutung und den Nutzen der Radicaltheorie erläutern.

Durch Destillation der Samen des schwarzen Senfs, *Sinapis nigra*, mit Wasser erhält man ein durchdringend riechendes, blasenziehendes flüchtiges Oel: das ätherische Senföl. Seine empirische Formel ist $C_3H_5NS_2$.

Ein genaues Studium dieses Körpers im Lichte der Radicaltheorie hat aber ergeben, dass man ihn als eine Verbindung zweier Radicale: des Allyls, C_3H_5 und des bereits oben unter den gepaarten Radicalen erwähnten Rhodans, C_2NS_2 , betrachten könne, in welchem Falle seine rationelle Formel



geschrieben werden müsste.

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_8 , 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 Methylalkohol $C_2H_4O_2$ 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 organische Chemie, so wie sie sich bis auf die letzten Jahre entwickelt hat, ein Beispiel für die Bedeutung der Radicaltheorie.

Lehre von der Substitution.

Durch die dieser Lehre zu Grunde liegenden, höchst wichtigen, hauptsächlich durch französische Chemiker ermittelten Thatsachen eröffneten sich für die weitere Entwicklung der organischen Chemie ganz neue Gesichtspunkte und indem man sich von diesen leiten liess, 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.

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.

v. Gorup-Besanez, Organische Chemie.

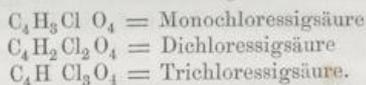
Entwick-
lung der
Lehre von
der Substi-
tution.

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, 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 eigenthümliche Stellung einnimmt.

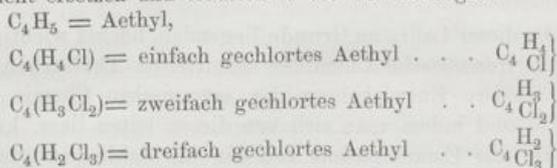
Ein weiteres Studium der organischen Verbindungen ergab ferner, dass ähnlich dem Chlor sich Brom und Jod verhalten, dass auch diese Salzbildner den Wasserstoff in organischen Verbindungen Aequivalent für Aequivalent substituiren, ja dass zusammengesetzte Körper, wie Untersalpetersäure, NO_3 , schweflige 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, 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 eigenthümliche und für den Charakter der Verbindung maassgebende sein müsse.

Indem wir auf Essigsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, Chlor einwirken lassen, erhalten wir je nach der Dauer und Art der Einwirkung die Verbindungen:



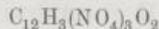
So können wir im Radical Aethyl den Wasserstoff durch Chlor Aequivalent für Aequivalent ersetzen und erhalten so die Verbindungen:



u. s. w.

In dem Phenol kann der Wasserstoff durch Chlor, Brom und Untersalpetersäure vertreten werden. So ist Trinitrophenol Phenol, in welchem 3 Aequivalente H durch ebenso viele Aequivalente Untersalpetersäure: NO_3 , vertreten sind. Die empirische Formel des Phenols ist $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2$.

In dem Trinitrophenol sind 3 Aeq. H durch 3NO_3 vertreten, die Formel dieser Verbindung ist demnach:



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 wei-

teren Zusatz und es lassen sich nun ihre Hauptsätze in folgender Weise zusammenfassen.

1. In den organischen Verbindungen zeigt der Wasserstoff sich als ein, loser wie die übrigen, gebundenes Element, indem er durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure, schweflige Säure, Amid und andere Atomencomplexe mehr oder weniger leicht vertreten werden kann.

Hauptsätze
der Substi-
tutions-
theorie.

2. Da der Charakter organischer Verbindungen keine wesentliche Aenderung erleidet, wenn der elektropositive Wasserstoff darin durch elektronegative Elemente oder Atomgruppen, wie Chlor und Untersalpetersäure, 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, letztere Stoffe können sich darin wechselseitig ersetzen.

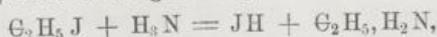
Theorie der Typen von Williamson und Gerhardt.

Die Theorie der Typen ist im Wesentlichen eine Verschmelzung der Theorie der organischen Radicale, der dualistischen Anschauung entkleidet, mit der Substitutionstheorie. In ihrer consequenten Durchführung und Begründung basirt sie aber auch zugleich auf die präcis festgestellten Begriffe von Atom und Molekül und verlangt daher die Anwendung der neueren Atom- und Molekulargewichte mit ihren räumlichen Beziehungen. Ihre Formeln sind daher atomistisch - molekulare. Wir werden daher von nun an uns der Symbole im Sinne der neueren Atomgewichte ausschliesslich bedienen und verweisen im Uebrigen bezüglich der neueren, hier zur Anwendung kommenden Theorien auf den I. Bd. dieses Werkes (3te Aufl.) S. 360 u. ff.

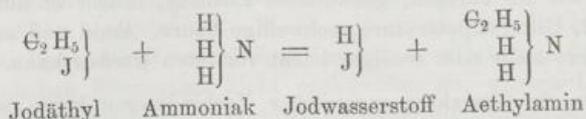
Sehr wichtige Untersuchungen von A. W. Hofmann und A. Würtz ergaben, dass durch Einwirkung gewisser Verbindungen organischer Radicale auf Ammoniak, eine bekanntlich anorganische Verbindung, der Wasserstoff in letzterem, ganz oder zum Theil durch diese organischen Radicale ersetzt werden kann und dass auf diese Weise Verbindungen entstehen, die mit dem Ammoniak die grösste Analogie, noch ganz seinen Typus zeigen. Wenn wir z. B. auf Ammoniak Jodäthyl,

Zusammen-
gesetzte
Ammoniak.

C_2H_5J , einwirken lassen, so erhalten wir Jodwasserstoffsäure und Aethylamin, nach folgender Formelgleichung:



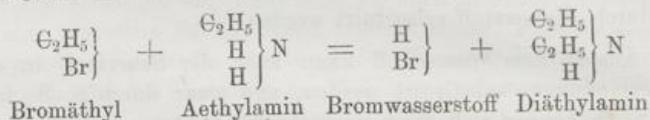
was wir übersichtlicher auch so ausdrücken können:



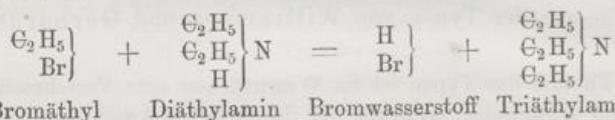
indem es dadurch anschaulicher wird, dass im Ammoniak 1 At. H gegen 1 At. Aethyl ausgetauscht ist.

Das Aethylamin riecht scharf, dem Ammoniak sehr ähnlich, ist stark alkalisch, giebt mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel, bildet Salze ähnlich dem Ammoniak, kurz, ist dem Ammoniak so nahe verwandt, dass es gar nicht leicht ist, es davon zu unterscheiden.

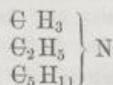
Aethylamin, C_2H_5, NH_2 oder $\left. \begin{array}{c} C_2H_5 \\ H \\ H \end{array} \right\} N$, mit Bromäthyl behandelt, giebt Bromwasserstoffsäure und Diäthylamin:



Diäthylamin mit Bromäthyl behandelt, giebt Bromwasserstoff und Triäthylamin:



Ebenso können wir auch, und zwar auf ähnliche Weise, die 3 At. H durch drei verschiedene Radicale substituiren. So ist das Methyl-Aethyl-Amylamin Ammoniak, in welchem 1 At. H durch Methyl, 1 At. H durch Aethyl und 1 At. H durch Amyl vertreten ist. Die empirische Formel dieser Verbindung $C_8H_{19}N$ 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, abge-

schwächt allerdings nach Maassgabe der Zahl der an die Stelle des Wasserstoffs eintretenden Radicale.

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



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

Es ist ganz unläugbar, dass diese Verbindungen im Sinne der Williamson-Gerhardt'schen Typentheorie ihre einfachste und naturgemässeste Deutung finden.

Die Entdeckung dieser sogenannten Ammoniakbasen und ihre Deutung als substituirte Ammoniake, ist der eigentliche Ausgangspunkt für die Williamson-Gerhardt'sche Typentheorie geworden. Nachdem nämlich die Anschauung, gewisse organische Verbindungen von dem Ammoniak abzuleiten, als eine berechnigte 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 neuere Typentheorie entwickelt, deren Wesen, einfach und ganz allgemein ausgedrückt, darin besteht, dass von gewissen Muttersubstanzen, wenn man will, von Vergleichseinheiten: den Molekülen der sogenannten Typen, die Moleküle aller organischen Verbindungen durch Einführung von organischen Radicalen an die Stelle des Wasserstoffs abgeleitet werden.

Die Williamson'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.

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

Haupt- oder Grundtypen.

1. Wasserstoffs, 2. Wassers, 3. Ammoniaks, denen viele Chemiker endlich auch das Molekül des 4. Grubengases beigesellen.

2. Von diesen Haupttypen abgeleitete Typen sind:

Abgeleitete Typen.

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 (s. condensirte Typen), endlich

Multiple und gemischte Typen.

4. Die gemischten Typen (s. Combinationstypen).

I. Grund- oder Haupttypen.

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

1 Mol. = 2 Vol. 1 Mol. = 2 Vol. 1 Mol. = 2 Vol. 1. Mol. = 2 Vol.

II. Abgeleitete Typen.

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

1 Mol. = 2 Vol. 1 Mol. = 2 Vol. 1 Mol. = 2 Vol.

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

HCl ist = HH, d. h. 2 Mol. Wasserstoff, in dem 1 At. H durch 1 At. Cl vertreten ist, H₂S ist H₂Θ, d. h. 1 Mol. Wasser, in dem 1 At. Θ durch 1 At. S vertreten ist, und H₃P ist H₃N, 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 sekundäre und tertiäre Formen. Diese abgeleiteten multiplen Typen sind gleichzeitig condensirte, d. h., der Raum, welchen ein Molekül derselben in Gasgestalt einnimmt, ist ebenfalls = 2 Volumina.

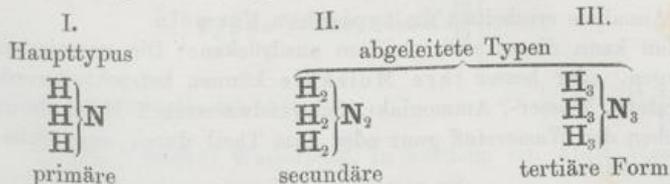
1. Aus dem Typus Wasserstoff werden abgeleitet:

I. Haupttypus	II. abgeleitete Typen	III.
$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\}$
primäre	secundäre	tertiäre Form

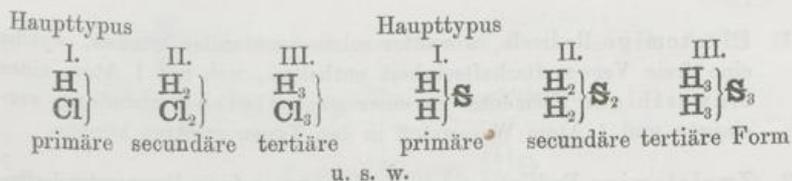
2. Aus dem primären Typus Wasser leiten sich ab:

I. Haupttypus	II. abgeleitete Typen	III.
$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta_2$	$\left. \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \Theta_3$
primäre	secundäre	tertiäre Form

3. Aus dem primären Typus Ammoniak leiten sich ab:



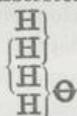
In derselben Weise werden die multiplen Typen aus den abgeleiteten gebildet:



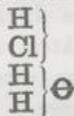
IV. Gemischte oder Combinationstypen.

Sie entstehen durch Vereinigung zweier Typen zu einem Molekül und sind ebenfalls condensirte Typen. Die wichtigeren aufgestellten sind:

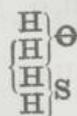
Typus Wasserstoff-Wasser



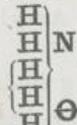
Typus Chlorwasserstoff-Wasser



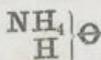
Typus Wasser-Schwefelwasserstoff



Typus Wasser-Ammoniak



letzterer Typus wird auch als Typus Ammoniumoxydhydrat bezeichnet und geschrieben



und ist dann ein abgeleiteter Typus; er ist $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \ominus$, im welchem 1 At. H durch das Radical Ammonium NH_4 vertreten ist.

Aus diesen Typen: Grundtypen wie abgeleiteten, multiplen und gemischten, versuchte nun die Typentheorie die organischen Verbindungen in der Art abzuleiten, dass sie annehm, dass in letzteren der Wasserstoff des Typus ganz oder zum Theil durch organische Radicale und in den Salzen der

Typische
Formeln.

organischen Säuren durch Metalle vertreten sei. Als Ausdruck dieser Annahme erscheinen die typischen 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 erscheinen die Radicale als:

Ein- und
mehrato-
mige Ra-
diale.

1. Einatomige Radicale, worunter solche verstanden werden, welche eine freie Verwandtschaftseinheit enthalten, sich mit 1 Atom eines einwerthigen Elementes zu einer gesättigten Verbindung vereinigen und 1 Atom Wasserstoff in den Typen ersetzen können.
2. Zweiatomige Radicale, solche, welche zwei freie Verwandtschaftseinheiten enthalten, sich mit 2 Atomen eines einwerthigen und mit 1 Atom eines zweiwerthigen Elementes zu gesättigten Verbindungen vereinigen und 2 Atome Wasserstoff in den Typen ersetzen.
3. Dreiatomige Radicale, solche, welche drei freie Verwandtschaftseinheiten enthalten, sich mit 3 Atomen eines einwerthigen, mit 1 Atom eines dreiwerthigen, und mit 1 Atom eines zweiwerthigen und 1 Atom eines einwerthigen Elementes zu gesättigten Verbindungen vereinigen und welche 3 Atome Wasserstoff in den Typen ersetzen.

Einatomige Radicale sind z. B. Methyl, C_1H_3 , Aethyl, C_2H_5 , Phenyl, C_6H_5 , Amyl, C_5H_{11} , Benzoyl, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$, Acetyl, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, Cyan, CN , u. s. w.

Zweiatomig sind: Succinyl, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$, Salicyl, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$, Lactyl, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, Aethylen, C_2H_4 , u. s. w.

Dreiatomig sind z. B. Citryl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$, Glyceryl, C_3H_5 .

Um die Valenz, oder wie man es auch wohl nennt, Atomigkeit der Radicale anzuzeigen, setzen einige Chemiker über oder neben die Formel der betreffenden Radicale so viele Kommastriche, als dieselben Atome H vertreten, also

das einatom. Radical Aethyl, C_2H_5 , wird geschr. $\overset{|}{\text{C}_2\text{H}_5}$ oder $\text{C}_2\text{H}_5'$

das zweiatomige Succinyl, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ " " $\overset{||}{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2}$ " $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2''$

das dreiatomige Citryl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$ " " $\overset{|||}{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4}$ " $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4'''$

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

Typus Wasserstoff $\frac{H}{H}$

Aldehyd, C_2H_4O , ist $C_2\overset{1}{H_3}O \left. \vphantom{C_2\overset{1}{H_3}O} \right\} \frac{H}{H}$

d. h. ein Molekül Wasserstoff, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical C_2H_3O vertreten ist.

Keton, C_3H_6O , ist $C_2\overset{1}{H_3}O \left. \vphantom{C_2\overset{1}{H_3}O} \right\} \frac{H}{H}$

d. h. $\frac{H}{H}$, in welchem ein Atom H durch C_2H_3O , Acetyl und das andere durch C_1H_3 , Methyl, vertreten ist.

Erläuterung der Ableitung organischer Verbindungen aus den Typen durch Beispiele.

Typus Wasser $\frac{H}{H} \ominus$

Alkohol, C_2H_6O , kann betrachtet werden als . . . $C_2\overset{1}{H_5}O \left. \vphantom{C_2\overset{1}{H_5}O} \right\} \ominus$

d. h. als ein Molekül Wasser in dem 1 Atom H durch das Radical Aethyl C_2H_5 vertreten ist.

Essigsäure, $C_2H_4O_2$, ist typisch $C_2\overset{1}{H_3}O \left. \vphantom{C_2\overset{1}{H_3}O} \right\} \ominus$

Essigsäures Kali, $C_2H_3KO_2$ $C_2\overset{1}{H_3}O \left. \vphantom{C_2\overset{1}{H_3}O} \right\} \ominus$

Essigäther, $C_4H_8O_2$ $C_2\overset{1}{H_3}O \left. \vphantom{C_2\overset{1}{H_3}O} \right\} \ominus$

Benzoësäure, $C_7H_6O_2$ $C_7\overset{1}{H_5}O \left. \vphantom{C_7\overset{1}{H_5}O} \right\} \ominus$

Milchsäureanhydrid, $C_3H_4O_2$ $C_3\overset{11}{H_4}O \left. \vphantom{C_3\overset{11}{H_4}O} \right\} \ominus$

d. h. es werden im Milchsäureanhydrid die beiden Atome H des Typus $\frac{H}{H} \ominus$ durch das zweiatomige Radical C_3H_4O substituiert gedacht.

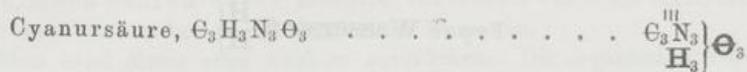
Typus Wasser $\frac{H_2}{H_2} \ominus_2$ und $\frac{H_3}{H_3} \ominus_3$

Vom Typus Wasser, secundäre Form, leiten sich beispielsweise ab:

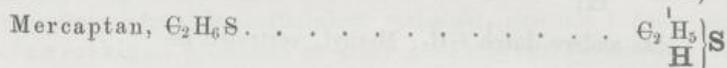
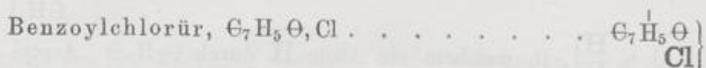
Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$ $C_4\overset{11}{H_4}O_2 \left. \vphantom{C_4\overset{11}{H_4}O_2} \right\} \ominus_2$

Aethylenalkohol, $C_2H_6O_2$ $C_2\overset{11}{H_4}O \left. \vphantom{C_2\overset{11}{H_4}O} \right\} \ominus_2$

Vom Typus Wasser, tertiäre Form:

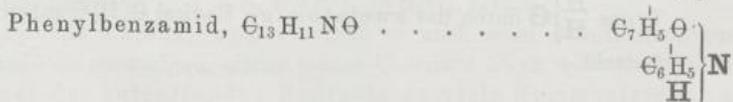
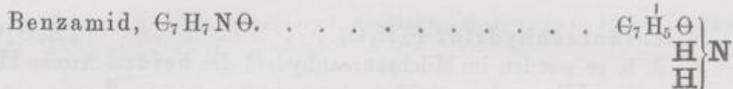
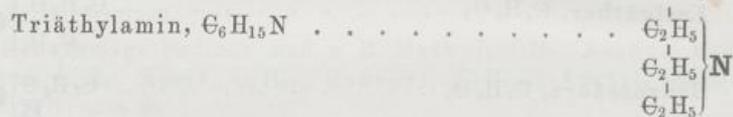
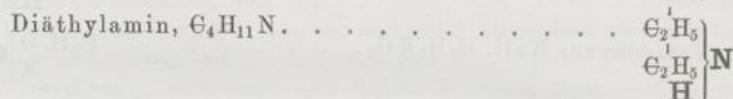
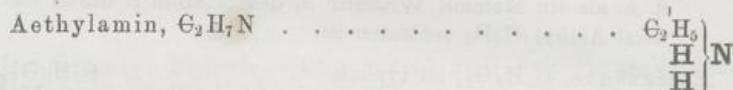


Typus Chlorwasserstoff $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$ und Schwefelwasserstoff $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$

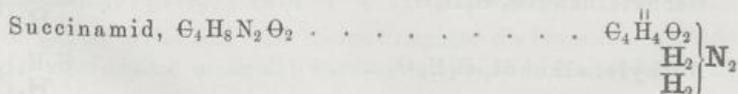


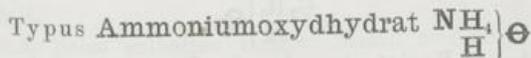
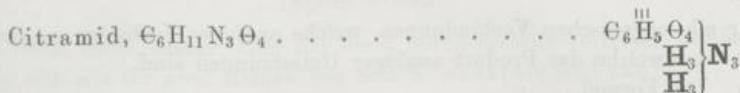
u. s. w.

Typus Ammoniak $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$

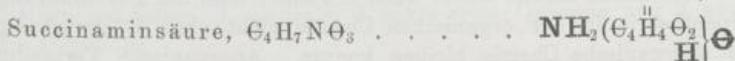
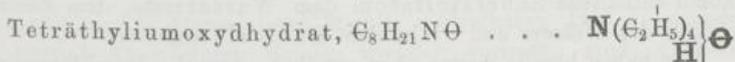
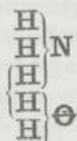


Typus Ammoniak $\left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$ und $\left. \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_3$

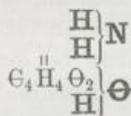
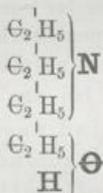




Dieser Typus wird als ein aus den Typen Wasser und Ammoniak durch Vereinigung zu einem Molekül entstandener gemischter Typus auch geschrieben:



Die Formeln dieser beiden Verbindungen können auch geschrieben werden:



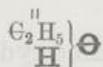
Teträthylumoxydhydrat Succinaminsäure

Diese Beispiele werden genügen, um den Gesichtspunkt, von welchem aus die Typentheorie die organischen Verbindungen auffasste, zu erläutern und von den typischen Formeln einen Begriff zu geben. Dass wir die dem Typus angehörenden Elemente grösser 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.

Dabei ist aber wohl zu berücksichtigen, dass die typischen Formeln nicht die factische Lagerung der Atome wiedergeben sollen, 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 analoges Verhalten zeigen wie er, oder welche das Product analoger Umsetzungen sind.

Die Formel



für den Alkohol z. B. sagt also, dass in dieser organischen Verbindung eine Atomgruppe C_2H_5 als einatomiges Radical fungirt, welche sich in andere Verbindungen übertragen lässt, sich mit Chlor, Brom etc. und anderen einwerthigen Elementen zu verbinden fähig ist, selbst wieder aber durch andere einatomige organische Radicale vertreten werden kann. Sie besagt ferner, dass im Alkohol noch 1 Atom Wasserstoff vorhanden ist, welcher nicht dem Radicale angehört, sogenannter typischer Wasserstoff, welcher nun seinerseits ebenfalls wieder durch einatomige organische Radicale, durch Metalle etc. vertretbar ist, dass endlich das im Alkohol enthaltene Sauerstoffatom dem Wasserreste, dem Reste des Moleküls des Wassers und nicht dem Radicale angehört.

Einfluss der Typentheorie auf die anorganische Chemie.

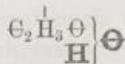
Rückwirkung derselben auf die Formeln gewisser anorganischer Verbindungen.

Theorie der ein- und mehrbasischen Säuren.

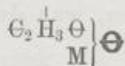
Wir haben bereits weiter oben erwähnt, dass die Durchführung der Typentheorie in der organischen Chemie nicht ohne Rückwirkung auf die anorganische Chemie bleiben konnte. Anorganische Verbindungen gehen nämlich nicht selten in die Zusammensetzung organischer Verbindungen ein und es ist klar, dass, wenn derartige Körper durch typische Formeln ausgedrückt werden, dieses nur unter der Voraussetzung geschehen kann, 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.

Einbasische organische Säuren sind nach unserer bereits im ersten Bande gegebenen Definition solche, die nur 1 Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, mehrbasische aber solche, welche mehr wie 1 Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten.

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

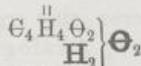


Ihre Salze haben, wenn wir mit M ein beliebiges einwerthiges Metall bezeichnen, die Formel



es ist in ihnen der typische Wasserstoff durch Metalle vertreten.

Eine zweibasische Säure ist die Bernsteinsäure. Ihre typische Formel ist

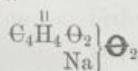


sie enthält demnach zwei durch Metalle vertretbare Atome Wasserstoff;

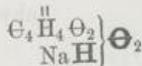
je nachdem beide Atome, oder nur eines durch Metalle vertreten werden, bilden sich aus ihr zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure.

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

Ihre sauren Salze enthalten 1 Atom Metall und noch 1 Atom vertretbaren H :

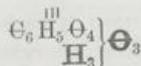


Neutrales bernsteinsaures Natrium

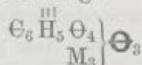


Saures bernsteinsaures Natrium

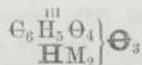
Die Citronensäure ist eine dreibasische Säure. Ihre typische Formel ist:



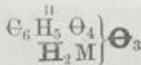
sie enthält also 3 Atome durch Metalle vertretbaren H . Je nachdem 3, 2 oder 1 Atom durch Metalle wirklich vertreten sind, entstehen drei Reihen von Salzen: 1. neutrale, 2. saure erster Ordnung und 3. saure zweiter Ordnung:



Neutrales Salz



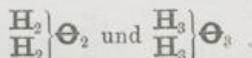
Erstes saures Salz



Zweites saures Salz

In der That bildet die Citronensäure diese drei Reihen von Salzen.

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

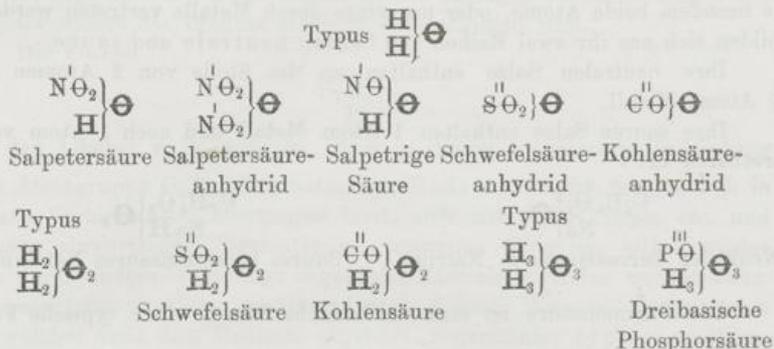


u. s. w. abzuleiten.

Indem die Typentheorie diese Betrachtungsweise auf die anorganischen Säuren ausdehnte, 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: $\overset{\text{I}}{\text{N}}\text{O}_2$, in der salpetrigen Säure das Radical $\overset{\text{I}}{\text{N}}\text{O}$, in der Schwefelsäure das zweiatomige Radical Sulfuryl, $\overset{\text{II}}{\text{S}}\text{O}_2$, in der dreibasischen Phosphorsäure das dreiatomige Radical Phosphoryl, $\overset{\text{III}}{\text{P}}\text{O}$, in der Kohlensäure das zweiatomige Radical Carbonyl, $\overset{\text{II}}{\text{C}}\text{O}$, an.

Nachstehend geben wir die typischen Formen einiger anorganischer Säuren:

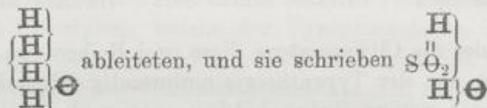


Die Salze leiten sich aus diesen typischen Formeln von selbst ab.

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

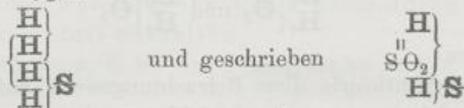


und nahmen darin das Radical $\text{S}\Theta$, sonach ein sauerstoffärmeres wie das der Schwefelsäure an, während Andere diese Säure von dem gemischten Typus:

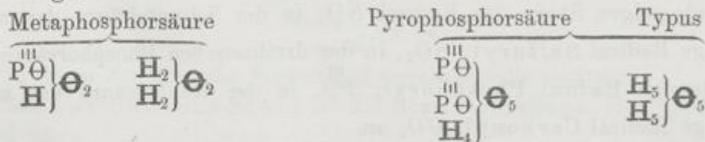


Wasserstoff-Wasser

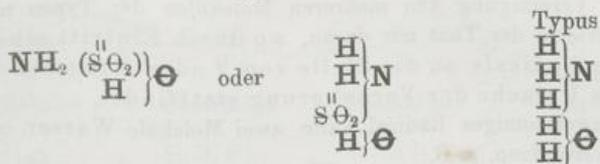
Die unterschweflige Säure wurde von Einigen abgeleitet von dem gemischten Typus:



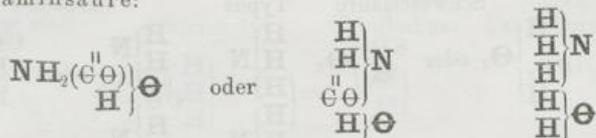
Die Borsäure wurde geschrieben $\begin{matrix} \text{Bo}'' \\ | \\ \text{H}_3 \end{matrix} \ominus_3$, während einige Chemiker die Formeln der Meta- und Phosphorsäure sich wie folgt typisch zurechtlegten:



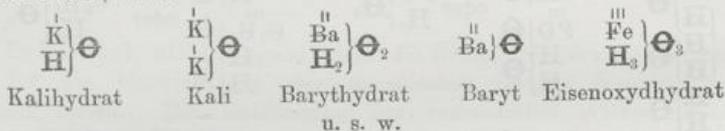
Es ist in der That gelungen, die Atomcomplexe Sulfuryl, $\text{S}\Theta_2$, Carbonyl, $\text{C}\Theta$, Nitroyl, $\text{N}\Theta_2$, in andere Verbindungen überzutragen und damit eine Berechtigung für ihre Annahme zu gewinnen; so kann z. B. die Sulfaminsäure geschrieben werden:



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. Aehnlich construirt man die typischen Formeln anorganischer Basen, z. B.:



Dem aufmerksamen Leser wird es nicht entgangen sein, dass die Haupt- und Grundtypen der Typentheorie mit den Structurmodellen zusammenfallen, deren wir uns im ersten Bande dieses Werkes zur Erläuterung der Werthigkeit der Elementaratome bedienen. Aus den dort gegebenen Erörterungen folgt, dass die Moleküle des Wasserstoffs, HH ,

des Wassers, $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{O}$, des Ammoniaks, $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{N}$, gesättigte sind. Allein die

Typentheorie sah sich genöthigt, ausser den Grund- oder primären Typen auch noch multiple und Combinationstypen anzunehmen und es entsteht nun die Frage, inwiefern eine derartige Annahme mit der Lehre von der Valenz oder Werthigkeit in Einklang zu bringen ist.

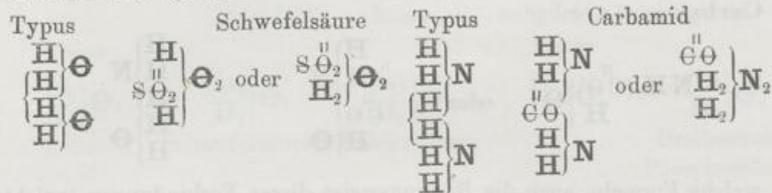
In der That ist ein Molekül $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ für sich ebenso wenig denkbar, wie ein

Molekül $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \ominus$ Allein die Verankerung zweier Moleküle wird möglich

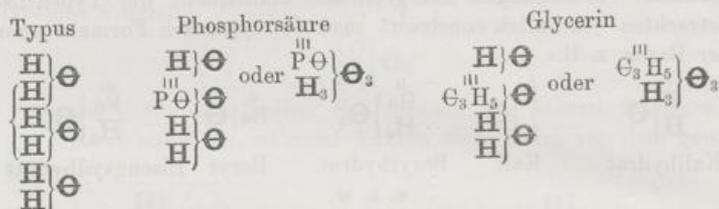
und verständlich, wenn mehratomige Radicale an die Stelle von Wasserstoffatomen beider Moleküle treten.

Eine Vereinigung von mehreren Molekülen der Typen nimmt die Typentheorie in der That nur da an, wo durch Eintritt eines mehratomigen Radicals an die Stelle von 2 oder 3 Atomen Wasserstoff eine Ursache der Verankerung stattfindet.

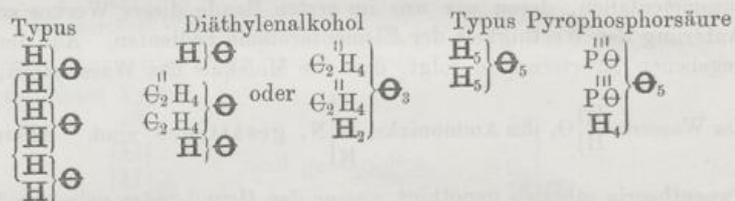
Ein zweiatomiges Radical kann zwei Moleküle Wasser oder Ammoniak vereinigen, z. B.:



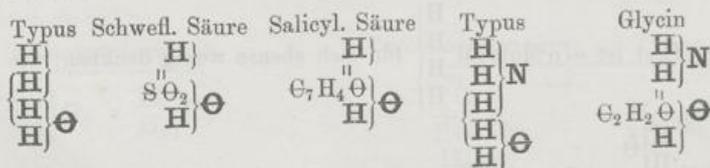
Ein dreiatomiges Radical vermag drei Moleküle der Typen zu verankern:



Ein mehratomiges Radical kann endlich durch mehrmaligen Eintritt eine grössere Anzahl von Molekülen der Typen vereinigen:

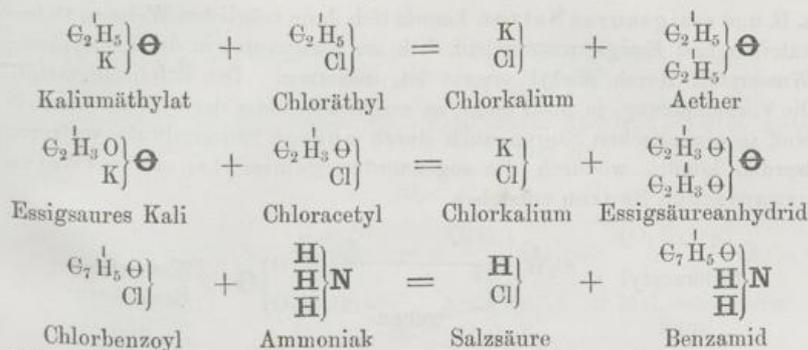


In ähnlicher Weise können auch mehrere Moleküle verschiedener Typen durch mehratomige Radicale zusammengehalten werden, z. B.

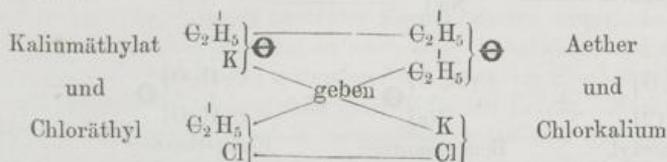


Auffassung der wechselseitigen Zersetzung durch die Typentheorie.

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



Schematisch:



Es lässt sich nicht läugnen, dass die Grundideen der Typentheorie sich für die Entwicklung der organischen Chemie 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 der Typentheorie zu Grunde liegenden Anschauungen veranlasst.

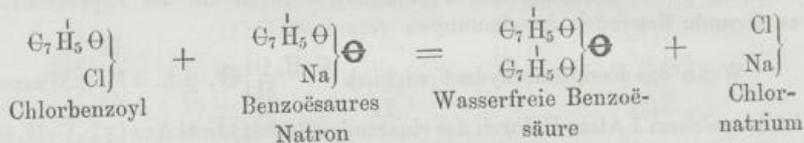
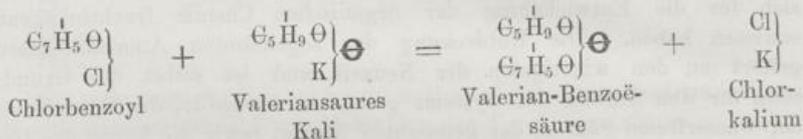
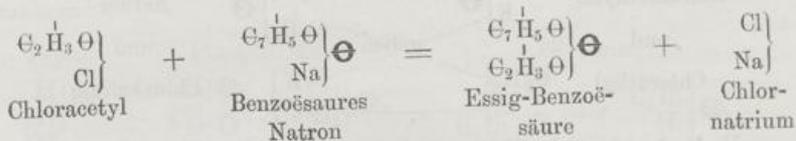
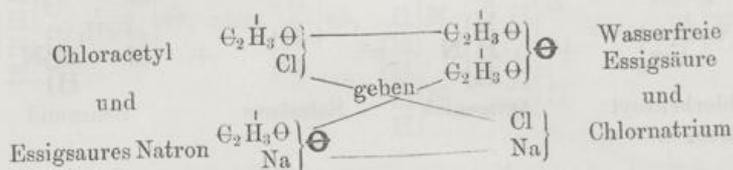
Theoretische und praktische Wichtigkeit der Typentheorie.

Wenn das Essigsäurehydrat wirklich $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$, d. h. 1 Mol. Wasser ist, in welchem 1 Atom H durch das einatomige Säureradical Acetyl: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ersetzt ist, so kann aus dem Essigsäurehydrat durch blossen Austritt von Wasser die wasserfreie Essigsäure nicht gebildet werden, da dann das Essigsäurehydrat nur 1 Atom typischen, oder ersetzbaren Wasserstoffs enthält, somit nicht genug, um sich mit Sauerstoff zu $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$ zu vereinigen.

Ammoniakbasen, Anhydride, gemischte Aether.

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 Atom H im Essigsäurehydrat durch das Säureradical $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$: Acetyl, zu ersetzen, so hätte man dann eine Verbindung, die Essigsäure wäre, ohne vertretbaren Wasserstoff, somit keine Säure mehr, sondern ein Anhydrid: wasserfreie Essigsäure. Indem man die Chlorverbindungen der einbasischen Säureradical darstellern lernte, gewann man dadurch ein Mittel, eine derartige Vertretung des typischen Wasserstoffs in dem Essigsäurehydrat und anderen einbasischen Säurehydraten durch Säureradical zu versuchen. Chloracetyl

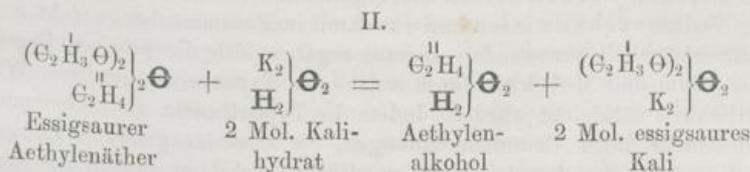
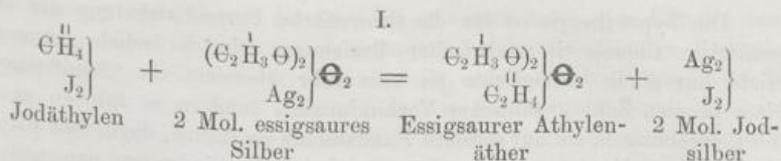
z. B. und essigsäures Natron konnte sich dann möglicher Weise zu Chlornatrium und Essigsäureanhydrid, d. h. zu Essigsäure, in der der typische Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist, umsetzen. Der Erfolg bestätigte die Voraussetzung, ja noch mehr, es zeigte sich, dass der typische Wasserstoff in einbasischen Säuren auch durch andere Säureradiale vertreten werden könne, wodurch die sogenannten gemischten wasserfreien organischen Säuren entstehen.



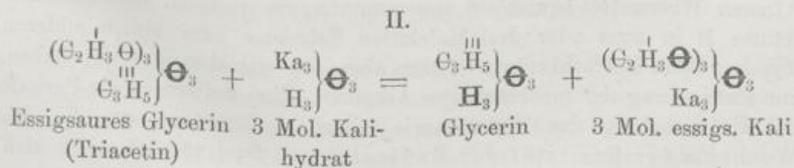
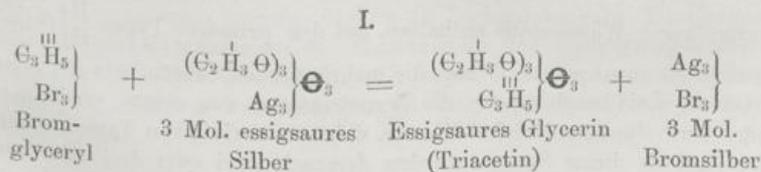
u. s. w.

Mehrato-
mige Alko-
hole.

Der Alkohol $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$ kann von einem Wassermolekül abgeleitet werden, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das einatomige Radical Aethyl C_2H_5 ersetzt ist. Wäre es nun nicht möglich, fragte man sich, Alkohole darzustellen, die auf den Typus $\left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \ominus_2$ bezogen werden müssen und in welchen 2 Atome des typischen Wasserstoffs durch ein zweiatomiges Alkoholradical ersetzt wären? In dem Kohlenwasserstoffe $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{Aethylen}$ erkannte man ein zweiatomiges Radical und es gelang, dasselbe in den Typus $\left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \ominus_2$ einzuführen und so einen mehratomigen Alkohol darzustellen: den Aethylenalkohol. Die Reactionen, durch die dies gelang, sind nachstehende:



Das Glycerin oder Oelsüss, ein bei der Verseifung der Fette auftretender, süß schmeckender neutraler Körper, dessen empirische Formel $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 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 der Aethylenalkohol ein zweiatomiger ist. Möglicher Weise wäre die rationelle Formel des Glycerins vom Typus $\left. \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \Theta_3$ abzuleiten, indem im Typus 3 H durch das dreiatomige Radical $\left. \begin{array}{c} \text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \Theta_3$, welches wir Glyceryl nennen wollen, ersetzt wären, sonach $\left. \begin{array}{c} \text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \Theta_3 = \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Es gelang, die Bromverbindung dieses Radicals wirklich darzustellen: $\left. \begin{array}{c} \text{H}_5 \\ \text{Br}_3 \end{array} \right\} \Theta_3$, und damit war ein Ausgangspunkt für die künstliche Darstellung des Glycerins und für die Verificirung obiger rationaler Formel gewonnen. Von den betreffenden theoretischen Voraussetzungen ausgehend, gelang es in der That, das Glycerin künstlich darzustellen und zwar durch folgende Reactionen:



Bedeutung
der Typen-
theorie für
die theoretische Fort-
entwickelung der
organischen
Chemie.

Für eine
rationellere
Auffassung
der Radica-
le.

Die Typentheorie ist für die theoretische Fortentwicklung der organischen Chemie in mehrfacher Beziehung sehr förderlich gewesen. Nicht nur allein ermöglichte sie eine sehr übersichtliche Classification einer grossen Zahl organischer Verbindungen, sondern es führten auch die Bestrebungen, sie auf solidere Fundamente zu stellen, dazu, den physikalischen Verhältnissen der organischen Verbindungen, namentlich den Volumverhältnissen und was damit im Zusammenhange steht, mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden; hieraus ergaben sich die präcisen Begriffe von Atom und Molekül, durch welche die Typen einer gewissen Willkürlichkeit entkleidet wurden. Indem die Typentheorie, als nothwendige Consequenz ihrer Grundanschauungen, die zusammengesetzten Radicale in die neuere Zeit herüberrettete, modificirte sie ihren Begriff den tatsächlichen Verhältnissen angemessener. Während nämlich die ältere Radicaltheorie die zusammengesetzten Radicale als unveränderliche, durch die Gegensätze der elektrochemischen Natur ihrer Elemente zusammengehaltene Atomcomplexe auffasste, die mit anderen Elementen oder Radicalen sich direct zu vereinigen fähig sein und, wenigstens als theoretisches Postulat, auch isolirbar sein müssen, definirte die Typentheorie die Radicale als bei gewissen Reactionen unangegriffen bleibende „Reste“, die durch doppelten Austausch in die Moleküle anderer Verbindungen überführbar sind. Hiermit war nicht nur die früher beanspruchte Unveränderlichkeit, die mit zahlreichen Thatsachen im Widerspruche war, beseitigt, sondern auch das Postulat der Isolirbarkeit, welchem durch die Thatsachen ebenfalls nur in seltenen Ausnahmefällen genügt war. Die Erfahrung, dass bei verschiedenen Reactionen ein und derselbe Körper verschiedene solche Reste liefern, daher bald das eine, bald das andere Radical enthaltend angesehen werden kann, machte es unzweifelhaft, dass es nur von der Natur des einwirkenden Agens abhängt, ob der unangegriffen bleibende Rest eine noch complexere, oder eine mehr einfachere Zusammensetzung besitze. Der Typentheorie gebührt endlich das Verdienst, den Begriff der ein- und mehratomigen Radicale in die Wissenschaft eingeführt zu haben. Indem sie die einbasischen Säuren, wie die Salpetersäure, die Essigsäure, welche nur ein Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs enthalten, auf den primären Typus $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \ominus$ bezog, musste sie consequenter Weise die mehrbasischen Säuren, wie die Schwefelsäure, die Phosphorsäure, die Bernsteinsäure von einem verdoppelten oder verdreifachten Molekül Wasser, d. h. von multiplen Typen ableiten, die Radicale dieser Säuren wurden demnach zwei oder drei oder mehr Atomen Wasserstoff äquivalent angenommen, sie ersetzen zwei oder drei Atome H in zwei oder drei Molekülen Salzsäure oder einem anderen Typus. Diese Betrachtungen führten aber, wie wir oben gesehen haben, zur Entdeckung der mehratomigen Alkohole. Eine weitere, in die Periode der Entwicklung der Typentheorie fallende Erkenntniss war die des Wechsels der Basicität der Radicale; man fand nämlich, dass sich

die
dense
durch
dreis
von
werde

gema
Zusan
terhin
aussp
wirkl
setzu
lichen
bare
wickl
tisch
fasste
tion
heran
waren
type
willk
Uebe
anfin
Anhä
dräng
Aufsu
gen,
den I
lebha
theor
sein
schie
sei, d
Körp
Atom
der z

Eigen
Radic
gehe

die Basicität oder Valenz der Radicale mit dem Aus- oder Eintritt von denselben angehörigem Wasserstoff ändere, so dass einatomige Radicale durch Austritt von 1 At. H zweiatomig, durch Austritt von 2 At. H dreiatomig, umgekehrt aber dreiatomige Radicale durch Eintritt von 1 At. H zweiatomig, durch Eintritt von 2 At. H einatomig werden.

Andererseits aber wurde von den Gegnern der Typentheorie geltend gemacht, dass die typischen Formeln für die Erkenntniß des inneren Zusammenhangs der chemischen Vorgänge unzureichend seien, dass weiterhin, indem sich die Vertreter der Typentheorie von vornherein dahin aussprachen, die typischen Formeln seien keineswegs als Ausdruck der wirklichen Lagerung der Atome, sondern nur als Ausdruck gewisser Umsetzungen und Spaltungen zu betrachten und die Ermittlung der wirklichen Lagerung der Atome in chemischen Verbindungen sei eine unlösbare Aufgabe, die Theorie sich damit eine dogmatische, jede Fortentwicklung hemmende Fessel anlege. So klar und übersichtlich, so geneigt richtig endlich die Typentheorie viele organische Verbindungen auffasste, so sicher ist es andererseits, dass mit der zunehmenden Complication der Verbindungen, für die Typentheorie auch mehr die Nöthigung herantrat, zu immer complicirteren Typen die Zuflucht zu nehmen und so waren es denn namentlich auch die gemischten oder Combinations-typen, die bei den Chemikern wenig Beifall fanden. Ihre häufig ziemlich willkürliche Anwendung beraubte die Formeln ihres Hauptvorzuges: der Uebersichtlichkeit, welche auch dadurch nicht gewann, dass man vielfach anfang, die Radicale selbst weiter aufzulösen. Alle diese auch von den Anhängern der Typentheorie, wenigstens zum Theil anerkannten Mängel drängten zu einer tieferen Begründung der Affinitätserscheinungen, zur Aufsuchung neuer theoretischer Gesichtspunkte und an diesen Bestrebungen, deren Keime bereits mehrfach in den sogenannten weiter auflösenden Formeln zu Tage traten, betheiligten sich gerade jene Chemiker am lebhaftesten und erfolgreichsten, welche sich die Ausbildung der Typentheorie und ihre Verpflanzung auf deutschen Boden am angelegensten sein liessen: Kekulé an ihrer Spitze. Die von Kolbe mit aller Entschiedenheit vertretene Ansicht, dass es die höchste Aufgabe der Chemie sei, die Verbindungsweise der Elemente in den zusammengesetzten Körpern, die chemische Constitution oder, sagen wir: die Lagerung der Atome in chemischen Verbindungen zu ermitteln, kam dadurch wieder zur Geltung.

Mängel der
Typen-
theorie.

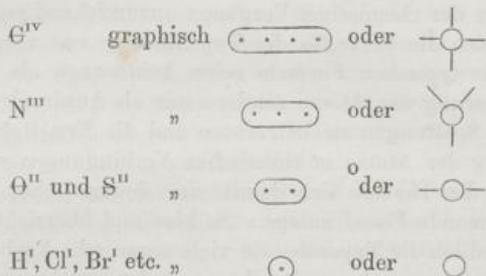
Theorie der chemischen Structur.

Die Grundlage dieser Theorie, welche versucht, die Natur und die Eigenschaften der chemischen Verbindungen und der zusammengesetzten Radicale aus elementaren Bedingungen abzuleiten, ist das Zurückgehen auf die Natur der Elemente selbst: auf ihre Valenz oder

Theorie der
chemischen
Structur.

basirt auf
der Valenz
der Ele-
men'te.

Werthigkeit. Indem wir bezüglich dieses Begriffes und seiner Erläuterung auf den I. Thl. dieses Werkes S. 392 u. s. f. verweisen, bemerken wir hier nur, dass bei den nachfolgenden Betrachtungen der Kohlenstoff als vierwerthig C^{IV} , der Sauerstoff und Schwefel als zweiwerthig $\text{O}^{\text{II}}, \text{S}^{\text{II}}$, der Stickstoff dreiwerthig N^{III} , Wasserstoff, Chlor etc. dagegen einwerthig angenommen sind. Da die graphische Darstellung dieser verschiedenen Werthigkeit das Verständniss der Theorie sehr erleichtert, so geben wir dieselbe, wie sie am häufigsten dargestellt wird:



Wobei wir aber bemerken, dass die verschiedene Grösse der Zeichen der ersten Form keineswegs eine verschiedene Grösse der Atome selbst, sondern nur durch die Anzahl der die Verwandtschaftseinheiten bedeutenden Punkte die Anzahl der Valenzen oder Angriffspunkte versinnlichen soll. Bei der zweiten Form, bei welcher die von den Kugeln ausgehenden Striche die V. E. (Verwandtschaftseinheiten) versinnlichen, ist einem derartigen Missverständnisse vorgebeugt, aber es beansprucht diese Form bei Darstellungen in der Ebene so viel Raum, dass wir uns in Folgendem der ersten Form der graphischen Darstellung bedienen werden.

Hauptsatz
der Theorie.

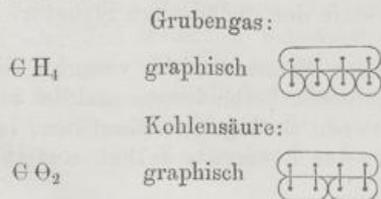
Der Hauptsatz der Theorie der chemischen Structur, so wie sie sich bis nun entwickelte, lautet:

In den organischen Verbindungen bildet der vierwerthige Kohlenstoff den Stammkern; indem sich an diesen Stammkern, direct oder indirect, andere Atome anlagern, oder kettenförmig aneinanderreihen, entstehen die verschiedenen organischen Verbindungen.

Verbindungen mit
1 At. Kohlenstoff.

Gesättigte
Moleküle.

Sind bei Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff sämtliche vier Verwandtschaftseinheiten desselben geradeauf gesättigt, so besitzt eine derartige Verbindung nicht mehr die Fähigkeit, weitere Elemente in sich aufzunehmen, sie stellt ein gesättigtes Molekül dar; solche Verbindungen sind z. B.:



Grubengas:

Kohlensäure:

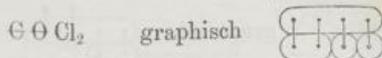
stoff
verb
kül
Mole

einb
ung
Ato
zers
in d
sind

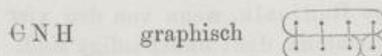
wo
lung

stoff
mü
we
wer
Sch
V.
kül

Chlorkohlenoxyd:



Blausäure:

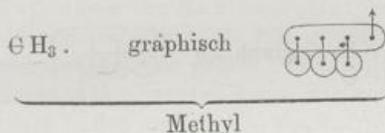


Sind dagegen von den vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms nicht alle durch andere Atome gesättigt oder befriedigt, so verhält sich eine derartige Verbindung wie ein ungesättigtes Molekül: sie stellt ein organisches Radical dar. Solche ungesättigte Moleküle sind:

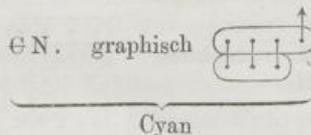
Ungesättigte Moleküle oder Radicale.

1. Einatomige Radicale, wenn von den vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms eine unbefriedigt erscheint. Derartige ungesättigte Moleküle werden zu gesättigten, durch Aufnahme eines Atoms eines einwerthigen Elements und betheiligen sich bei Wechselerzetzungen mit einer Verwandtschaftseinheit, d. h. sie ersetzen 1 At. H in den Typen. Derartige ungesättigte Moleküle und einatomige Radicale sind z. B.:

Einatomige Radicale.



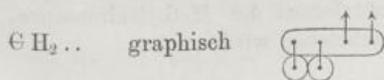
wo der Punkt . in der Formel und der Pfeil in der graphischen Darstellung die freie V. E. andeutet.

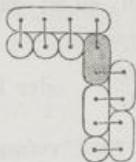
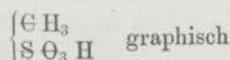


2. Zweiatomige Radicale, wenn von den vier V. E. des Kohlenstoffatoms zwei ungesättigt sind. Derartigen ungesättigten Molekülen müssen zur Herstellung eines gesättigten Moleküls 2 Atome eines einwerthigen, oder 1 Atom eines zweiwerthigen Elementes zugeführt werden, sie verbinden sich daher mit 2 At. Cl, 1 At. Sauerstoff oder Schwefel, sie betheiligen sich bei Wechselerzetzungen mit zwei freien V. E., sie ersetzen 2 At. H in den Typen. Derartige ungesättigte Moleküle sind:

Zweiatomige Radicale.

Methylen:





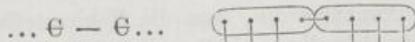
worin das schraffierte zweiwerthige Element den Schwefel bedeutet, dessen eine freie V. E. noch 3 \ominus und 1 H Atom als Seitenkette in das Molekül einführt.

Sind die vier V. E. des Kohlenstoffatoms unter sich völlig gleich, wie es die einfachste Annahme ist, so kann von Isomerien der Verbindungen $\ominus H_4$, $\ominus H_3$, $\ominus H_2$, $\ominus N$ etc. nicht die Rede sein und in der That kennt man auch solche nicht.

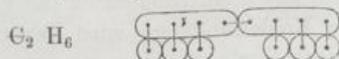
Die Annahme, dass die Elemente sich mit sich selbst zu verbinden fähig sind, ist eine nothwendige Consequenz der Molekulartheorie. Ein Molekül Wasserstoff ist $= HH$, d. h. es sind zwei zu einem Molekül verbundene Atome H (vergl. Bd. I, S. 384).

Berücksichtigen wir nun, dass bei organischen Verbindungen der Kohlenstoff in Anhäufungen von Kohlenstoffatomen, in einigen Verbindungen bis zu 30 und mehr auftritt, dass gerade der Kohlenstoff in den organischen Verbindungen eine grosse Beständigkeit zeigt und viel weniger leicht herausgenommen werden kann, wie die übrigen Elemente, so ist die Annahme, dass in den organischen Verbindungen die Kohlenstoffatome sich gegenseitig binden und so einen zusammengesetzten Kohlenstoffkern darstellen, sehr wahrscheinlich, und es werden dann bei Verbindungen mit mehreren Atomen Kohlenstoff die Verwandtschaftseinheiten des letzteren zum Theil zur gegenseitigen Bindung verbraucht. Eine solche Verbindung wird daher niemals so viel freie V. E. darbieten, als der Anzahl der Kohlenstoffatome entspräche.

Bei Verbindungen mit zwei Atomen Kohlenstoff ist es der einfachste Fall, anzunehmen, dass sich die beiden Kohlenstoffatome mit je einer V. E. binden, von den acht V. E. beider Kohlenstoffatome bleiben also noch sechs wirklich freie übrig, wie dies sich in nachstehender Weise versinnlichen lässt:



Die Verbindungen $\ominus_2 H_6$ (Aethylwasserstoff), $\ominus_2 H_4 Cl_2$ (Aethylenchlorür), $\ominus_2 H_5 Cl$ (Chloräthyl), Aldehyd ($\ominus_2 H_4 \ominus$) werden daher gesättigte Moleküle darstellen, womit die Erfahrung übereinstimmt. Denken wir uns nun von dem gesättigten Molekül



In Verbindungen mit mehreren Atomen Kohlenstoff werden Verwandtschaftseinheiten der Kohlenstoffatome zur gegenseitigen Bindung derselben verbraucht.

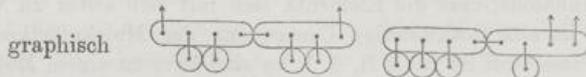
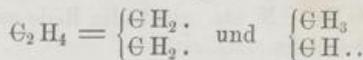
Bindungsweise des Kohlenstoffes bei 2 At. Kohlenstoff;

1 At. H ausgetreten, so ist der Rest: C_2H_3 ein einatomiges Radical von der Form

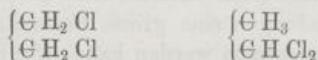


Sind, wie dies auch vorausgesetzt wird, alle V. E. der Kohlenstoffatome unter sich gleich, so ist nur ein solches Radical möglich und in der That kennt man ausser dem Aethyl, eben diesem Radical, ein weiteres von dieser Zusammensetzung nicht.

Denkt man sich nun aber von dem gesättigten Molekül C_2H_6 , 2 At. H ausgetreten, so ist der Rest: C_2H_4 ein zweiatomiges Radical, aber hier sind dann bereits zwei Fälle möglich:

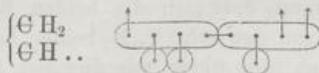


Man kennt auch wirklich zwei Radicale von der Formel C_2H_4 , das Aethylen und das damit isomere Aethyliden. Die Chlorverbindungen beider Radicale erhalten nachstehende Structurformeln:



Aethylenchlorür Aethylidenchlorür

Werden endlich dem gesättigten Molekül C_2H_6 3 At. H entzogen, so muss der Rest C_2H_3 als dreiatomiges Radical fungiren. Wenn wir nicht annehmen wollen, das eine Kohlenstoffatom enthalte ausser der einen durch das andere Kohlenstoffatom gebundenen, keine weitere gesättigte V. E., so ist nur ein solches Radical möglich; es sind dann nämlich 2 At. H an das eine und 1 At. H an das andere Kohlenstoffatom gelagert:



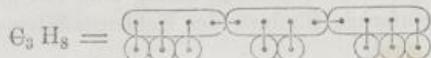
bei Verbindungen mit drei und mehr Atomen Kohlenstoff.

Bei Verbindungen mit drei und mehr Atomen Kohlenstoff ist wieder die einfachste Annahme die, dass die Kohlenstoffatome sich mit je einer V. E. binden. In diesem Falle werden demnach bei Verbindungen mit 3 At. Kohlenstoff von den zwölf V. E. derselben 4, bei solchen mit 4 At. Kohlenstoff von den sechszehn V. E. 6, zur gegenseitigen Bindung verbraucht. Das gesättigte Molekül hat daher, wenn wir mit A gesättigte V. E. bezeichnen, bei Verbindungen mit 3 At. Kohlenstoff die Form C_3A_8 , bei solchen mit 4 At. Kohlenstoff die Form C_4A_{10} . Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom wird daher die Zahl der V. E., die nicht in gegenseitiger Bindung stehen, um zwei V. E. erhöht.

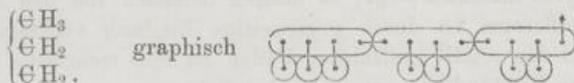
Die Anzahl der in einem gesättigten Molekül von n Atomen Kohlenstoff enthaltenen Wasserstoffatome, oder anderer einwerthiger Atome wird demnach ausgedrückt durch die Gleichung:

$$2 + n(4 - 2) = 2 + 2n.$$

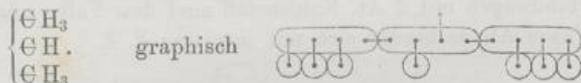
Das gesättigte Molekül von dem Kohlenstoffkern C_3 besitzt, wenn wir uns die acht V. E. durch Wasserstoff oder andere einwerthige Elemente befriedigt denken, die Form:



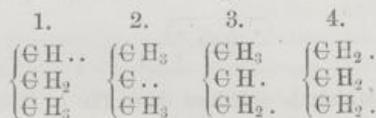
Nehmen wir nun in diesem Molekül 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor ersetzt an, so erscheint dasselbe als das Chlorür des einatomigen Radicals C_3H_7' , allein solcher ungesättigter Moleküle sind zwei theoretisch möglich, nämlich:



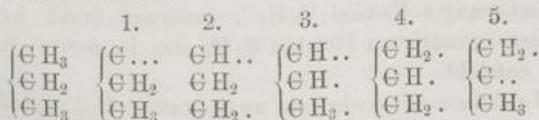
und



Denken wir uns endlich von dem gesättigten Molekül C_3H_8 2 At. H weggenommen, so verhält sich der Rest C_3H_6 als ein zweiatomiges Radical, allein hier sind dann noch zahlreichere Isomeriefälle denkbar, wie nachstehende Zusammenstellungen lehren:



Entzieht man endlich dem gesättigten Molekül C_3H_8 3 At. H, so verhält sich der Rest wie ein dreiatomiges Radical, die Anzahl der möglichen Isomeriefälle ist aber dann eine noch grössere, wie nachstehende Formeln erläutern:



Mit der Anzahl der Kohlenstoffatome steigt, wie dieses zur Genüge ersichtlich ist, die Anzahl der möglichen Isomeren, wir setzen aber diese Erläuterung nicht fort, weil sich die Verhältnisse doch immer nur wiederholen und durch die Regeln der Combinations-, Permutations- und Variationsrechnung festgestellt werden können.

Bei unseren Betrachtungen über die chemische Structur organischer

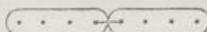
Kohlenstoffatome können sich auch mit mehr als je einer Verwandtschaftseinheit gegenseitig binden.

Verbindungen mit mehr als einem Atom Kohlenstoff, gingen wir bisher von der Annahme aus, dass sich die Kohlenstoffatome mit je einer V. E. binden. Diese Annahme ist allerdings die einfachste und nächstliegende, allein sie ist durchaus nicht die einzig mögliche, ja nicht einmal die einzig wahrscheinliche. Es ist nämlich ebenso gut möglich, dass sich zwei Kohlenstoffatome mit zwei oder drei V. E. gegenseitig binden, womit die Erfahrung, dass in kohlenstoffreicheren Verbindungen die Anzahl der übrigen Atome im gesättigten Molekül häufig eine viel geringere ist, als der Annahme der einfachen Bindung der Kohlenstoffatome entspräche, in Uebereinstimmung steht.

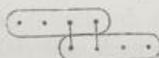
Nach der obigen Gleichung wäre eine organische Verbindung mit 6 Atomen Kohlenstoff 14atomig, d. h. sie enthielte im gesättigten Molekül 14 nicht unter sich gebundene V. E. ($2 + 6 [4 - 2] = 2 + 12$). Das Benzol, C_6H_6 , aber ist ein Kohlenwasserstoff, welcher alle Merkmale eines gesättigten Moleküls zeigt, es müssen demnach von den 24 V. E. der Kohlenstoffatome 18 durch gegenseitige Bindung verbraucht sein. Aber auch bei den relativ einfachsten Fällen ist eine mehrfache Bindung möglich, unter Umständen sogar wahrscheinlich.

Bei Verbindungen mit 2 At. Kohlenstoff sind drei Fälle möglich:

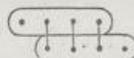
1. Die zwei Atome binden sich mit je einer V. E.



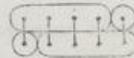
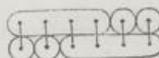
2. Die zwei Atome binden sich mit je zwei V. E.



3. Die zwei Kohlenstoffatome binden sich mit je drei V. E.

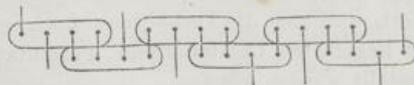


Die gesättigten Moleküle erhalten dann für 1., 2. und 3. die Formen:



Entziehen wir dem gesättigten Molekül C_2H_6 3 At. H, so haben wir das dreiatomige Radical C_3H_3''' , während durch Austritt von 1 At. H aus dem gesättigten Molekül C_2H_4 das isomere einatomige Radical C_2H_3' entsteht.

4. Bei Molekülen mit mehr als zwei Atomen Kohlenstoff erscheint eine alternirende Bindung je zweier Kohlenstoffe mit je ein und zwei V. E. möglich, z. B.:



Wir werden auf eine derartige Bindung im speciellen Theile dieses

Werkes zurückkommen und halten diese Erörterungen überhaupt für jetzt genügend, den Grundgedanken der Theorie aufzuzeigen. Wendet man die Theorie der Werthigkeit der Elemente auf die Verhältnisse der organischen Verbindungen an und zwar die Werthigkeit so angenommen, wie in den vorstehenden Betrachtungen, so ergibt sich unter anderem auch das Gesetz der paaren Atomzahlen, welches lautet:

1. Die Summe der Verwandtschaftseinheiten, der zu einem gesättigten Molekül vereinigten Atome, stellt immer eine paare Zahl dar und zwar ist diese Summe mindestens doppelt so gross, als die der Verwandtschaftseinheiten des höchstwerthigen Elements; z. B.
 $H_2S O_4$ Schwefelsäure, $(2 + 2 + 4 \cdot 2 = 12)$, $HN O_3$ Salpetersäure, $(H 1 + 3 + 2 \cdot 3 = 10)$, $C_2 H_6 O$ Alkohol, $(2 \cdot 4 + 6 + 2 = 16)$ $C H_4 O$ Holzgeist, $(4 + 4 + 2 = 10)$ $C H_3 Cl$ Chlormethyl, $(4 + 3 + 1 = 8)$.
2. Ungesättigte Moleküle oder Radicale, bei welchen die Summe der Verwandtschaftseinheiten der Atome eine paare ist, sind stets zweiatomig, solche, bei welchen diese Summe eine unpaare ist, ein- oder dreiatomig. Zweiatomig sind z. B. $S O_2''$ $(2 + 4 = 6)$, $C O''$ $(4 + 2 = 6)$, $C_2 H_4''$ $(8 + 4 = 12)$.

Ein- oder unter Umständen dreiatomig dagegen $N O_2$ $(3 + 4 = 7)$, $C H_3$ $(4 + 3 = 7)$, $C_3 H_7$ $(12 + 7 = 19)$, $C_2 H_3$ und $C_2 H_3$ $(8 + 3 = 11)$.

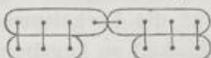
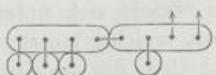
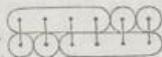
Die Theorie der chemischen Structur, denn so wird sie wohl am passendsten bezeichnet, ist als ein Versuch, an die höchsten Aufgaben der Wissenschaft heranzutreten, eine in sich berechnete Entwicklungsphase der theoretischen Chemie und hat wie andere Entwicklungsphasen vor ihr auch, bereits reiche Frucht getragen. Allein sie ist noch weit davon entfernt, auf einer breiten Basis sicher erkannter Thatsachen zu ruhen und der Hypothese ist ein ungemessener Spielraum gegönnt.

Vor Allem macht sich die Unsicherheit über den Begriff der Werthigkeit geltend, auf welche wir bereits Bd. I, S. 397 hinwiesen. So betrachten einige Chemiker N, P, As und Sb als dreiwertig, andere Chemiker als fünfwertig, den Schwefel, den wir als zweiwertig (gegenüber dem Normalatom H) ansehen, bezeichnen andere Chemiker als vier-, auch wohl als sechswertig. Weiterhin gehen die Ansichten über gewisse Fragen noch weit auseinander; solche unerledigte Fragen sind: ob die Werthigkeit der Elemente eine constante oder variable, d. h. ob ein und dasselbe Element unter verschiedenen Umständen eine verschiedene Werthigkeit zeigen könne; so nehmen einige Chemiker ausser vierwertigen auch zweiwertigen Kohlenstoff an; — ob die Verwandtschaftseinheiten eines und desselben Elementes unter sich alle gleich oder ungleich seien; — endlich gehört unter die noch vielfach discutirten Fragen: ob ungesättigte Moleküle, d. h. Radicale, im freien Zustande für sich bestehen können, oder nicht. Das ungesättigte Molekül Cyan, $C''N'''$ z. B., tritt in den Cyanverbindungen auf, während

Gesetz der
paaren
Atomzahlen.

Unsicherheit des
Begriffs der
Werthigkeit
und sich
daran
knüpfende
Fragen.

das freie Cyan, $\left. \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix} \right\}$, d. h. ein gesättigtes Molekül von der graphischen

Form  darstellt. Das freie Aethylen, C_2H_4 , wäre nach den einen , nach den anderen dagegen .

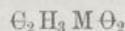
Die Theorie leitet die verschiedene Function der Atome eines und desselben Elementes in den Molekülen von ihrer Stellung u. Lagerung ab.

Trotz aller dieser Unvollkommenheiten aber giebt die Theorie über die Thatsache, dass verschiedene Atome eines und desselben Elementes, in einer und derselben chemischen Verbindung ein verschiedenes Verhalten zeigen, oft die befriedigendste Erklärung, indem sie in zahlreichen Fällen nachweist, dass dieses verschiedene Verhalten eine Folge der Stellung der Atome, ihrer Anordnung und der Art und Weise ihrer gegenseitigen Bindung sei.

Wir wollen dies an einem Beispiele näher erläutern. Die Analyse der Essigsäure, einer wohl charakterisirten Säure und jene ihrer Salze führt zur empirischen Formel



Studiren wir nun das Verhalten dieser Säure näher, so finden wir, dass die vier Atome Wasserstoff darin keineswegs das gleiche Verhalten zeigen. Eines von den vieren lässt sich nämlich sehr leicht auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzen, während die anderen drei diese leichte Vertretbarkeit durch Metalle nicht zeigen. Nehmen wir den einfachsten Fall, dass es sich dabei um einwerthige Metalle handelt, so ist, wenn wir mit M ein solches einwerthiges Metall bezeichnen, die allgemeine empirische Formel der essigsuren Salze:



Durch geeignete Reactionen können wir das Natriumsalz in das Silbersalz, dieses in das Kaliumsalz u. s. w. überführen, was uns zu dem Schlusse berechtigt, dass ein H-Atom in der Essigsäure sich an besonders angreifbarer Stelle befinden müsse und dass es immer ein und dasselbe H-Atom ist, welches in den verschiedenen essigsuren Salzen durch Metalle substituirt ist.

Zu demselben Schlusse, dass nämlich von den 4 H-Atomen der Essigsäure eines ein besonderes Verhalten zeigt, führt uns die Metamorphose, welche die Essigsäure durch Einwirkung von Chlor erleidet. Wir sehen dabei drei Atome H sehr leicht durch Chlor substituirt; behandeln wir aber das so erhaltene Product, die Trichloressigsäure, $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$, noch weiter mit Chlor, so gelingt es nicht, auch dieses vierte H-Atom noch durch Chlor zu substituiren. Dieses vierte in der Trichloressigsäure noch enthaltene Wasserstoffatom lässt sich aber mit derselben Leichtigkeit wie in der ursprünglichen Essigsäure, auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzen und der Schluss, dass dieses vierte Atom in der That dasselbe ist, wie jenes in der ursprünglichen

Essig-
wagt.

schrei

Typus

Ausdr

währe

stand

säure

dass

stoffs,

stoff

der

Phosp

und

d. h.

OH

Acet

bark

tret

res S

durc

nur

chlor

Essig

Chlo

Essi

Kali

K I

von

die

Meta

stoff

sona

säur

sent

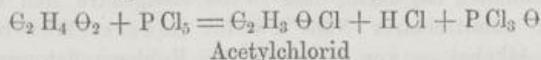
den

stoff

kern

Essigsäure durch Metalle leicht vertretbare, erscheint sicherlich nicht gewagt. Die Typentheorie, welche die Formel der Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}'\left\{\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}\right\}\Theta$ schreibt, nennt dieses vierte Wasserstoffatom das typische, d. h. das dem Typus $\text{H}\left\{\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}\right\}\Theta$ zugehörige, es ist dieser Wasserstoff nach der neueren Ausdrucksweise der des Wasserrestes oder der Hydroxylgruppe: ΘH , während nach obiger Formel die drei übrigen Wasserstoffatome als Bestandtheil des Radicals $\text{C}_2\text{H}_3\Theta$ (Acetyl) erscheinen.

Dass das verschiedene Verhalten der Wasserstoffatome in der Essigsäure, durch die verschiedene Stellung oder Anordnung derselben und dass der eigenthümliche Charakter des sogenannten typischen Wasserstoffs, durch sein Verhältniss zu dem in der Essigsäure enthaltenen Sauerstoff bedingt sei, wird noch wahrscheinlicher, wenn wir das Verhalten der Essigsäure zu Phosphorchlorid ins Auge fassen. Essigsäure und Phosphorchlorid liefern nämlich Acetylchlorid, Phosphoroxchlorid und Salzsäure nach folgender Formelgleichung:



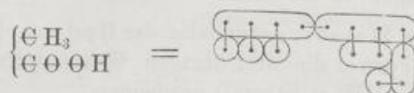
d. h. die Essigsäure geht in Acetylchlorid über durch Austritt von ΘH (Hydroxyl, Wasserrest) und Eintritt von Cl . Von den drei noch im Acetylchloride enthaltenen Wasserstoffatomen besitzt aber keines Vertretbarkeit durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung; dieses leicht vertretbare ist mit Sauerstoff ausgetreten. Destilliren wir ein essigsaureres Salz, d. h. Essigsäure, in welcher der sogenannte typische Wasserstoff durch ein Metall substituirt ist, mit Phosphorchlorid, so ist der Vorgang nur insofern verschieden, als nun neben Acetylchlorid und Phosphoroxchlorid ein Chlormetall gebildet wird; es tritt in diesem Falle aus der Essigsäure ΘM aus und Chlor ein.

Behandeln wir endlich Acetylchlorid mit Wasser, so wird das Chloratom mit Leichtigkeit gegen ΘH ausgetauscht und es wird dadurch Essigsäure regenerirt ($\text{C}_2\text{H}_3\Theta\text{Cl} + \text{H}_2\Theta = \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$); durch Kalihydrat geht Acetylchlorid in essigsaureres Kali über ($\text{C}_2\text{H}_3\Theta\text{Cl} + \text{K H}\Theta = \text{K Cl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{K}\Theta$). Daraus folgt ohne Weiteres, dass die Stellung von ΘM in den essigsaureren Salzen und jene von ΘH in der Essigsäure die gleiche sein müsse, dass das sogenannte typische, d. h. das durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung leicht substituierbare Wasserstoffatom der Essigsäure an ein Sauerstoffatom gebunden ist, sonach nicht mit dem Kohlenstoffkern in directer Verbindung steht.

Weitere Betrachtungen über Bildung und Spaltungsweisen der Essigsäure machen es mindestens wahrscheinlich, dass die übrigen, ein so wesentlich verschiedenes Verhalten zeigenden Wasserstoffatome direct an den Kohlenstoffkern angelagert seien, sowie dass von den zwei Sauerstoffatomen der Essigsäure eines mit beiden V. E. durch den Kohlenstoffkern gebunden sei, während das andere mit letzterem sich nur durch eine

V. E. in directer Bindung befinde, während die andere V. E. durch das typische Wasserstoffatom gesättigt wird.

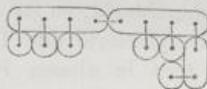
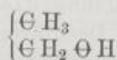
Alle diese Beziehungen finden ihren Ausdruck in nachstehender, auch graphisch versinnlichter Structurformel:



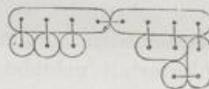
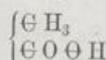
Einfluss
benachbar-
ter Atome
auf die
Function
der übrigen.

Betrachtungen, analog denjenigen, die wir soeben angestellt, führen fernerhin zu dem Ergebniss, dass nicht nur durch die Art der Bindung der Atome selbst, sondern auch durch den Einfluss der Natur und Stellung benachbarter Atome die Function derselben wesentlich beeinflusst wird. So sucht die Theorie den Grund des wesentlich verschiedenen Verhaltens des typischen Wasserstoffs im Alkohol und in der Essigsäure, der in beiden Verbindungen einem Wasserreste angehört, d. h. direct an Sauerstoff gebunden ist, darin, dass in der Essigsäure sich das Wasserstoffatom in unmittelbarer Nähe zweier Sauerstoffatome befindet, während im Alkohol es, von direct an den Kohlenstoffatomen gelagerten Wasserstoffatomen gewissermaassen umgeben ist, wie nachstehende Structurformeln andeuten sollen:

Alkohol



Essigsäure



Symmetri-
sche und
unsymme-
trische
Structur.

Wir werden auf den Einfluss der sogenannten symmetrischen und unsymmetrischen Constitution auf die Function der Elemente übrigens erst später, im speciellen Theile dieses Werkes eingehen können, so wie wir dann erst in der Lage sein werden, noch ein weiteres Postulat der Theorie eingehender zu betrachten, nämlich das, wonach die direct an den Kohlenstoffkern einer Verbindung gebundenen Atome eine viel grössere Beständigkeit zeigen, wie die den sogenannten Seitenketten angehörigen, die daher bei chemischen Einwirkungen immer zuerst Veränderungen erleiden, oder zerstört werden.

Wie aus den gegebenen Erörterungen über die Theorie der chemischen Structur zur Genüge ersichtlich ist, sind es vor Allem die Isomerien, welche sie aus elementaren Bedingungen abzuleiten versucht. Sie vermag sie theoretisch vorherzusagen und dem Experimente die Wege anzuweisen, auf welchen ihre Realisirung zu erwarten steht. Wir werden später sehen, dass ihr letzteres auch bereits in zahlreichen Fällen gelungen ist.

Homologe und heterologe Reihen.

Viele organische Verbindungen, die ihrem chemischen Charakter nach Homologie, 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$, nämlich:

Ameisensäure	=	$\text{C}_1\text{H}_2\text{O}_2$
Essigsäure	=	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
Propionsäure	=	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
Buttersäure	=	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
Valeriansäure	=	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$
Capronsäure	=	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$
Oenanthylsäure	=	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$
		etc. etc.

Ferner die substituirten Ammoniake oder Ammoniakbasen:

Methylamin	=	$\text{C}_1\text{H}_5\text{N}$
Aethylamin	=	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$
Propylamin	=	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$
Butylamin	=	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$
Amylamin	=	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$
Caprylamin	=	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$

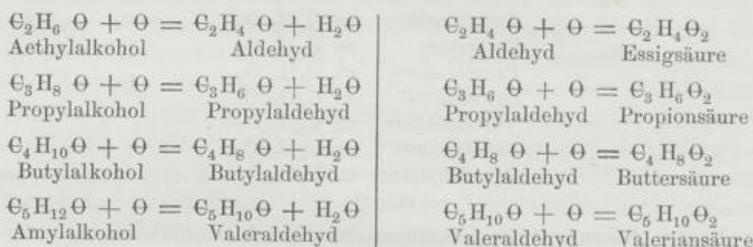
und viele andere.

Homologen Reihen angehörende organische Verbindungen zeigen stets gleichen Typus und gleichen 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 höchsten Glieder der Reihe, kaum mehr als Glieder einer Reihe erkennen. Bei der homologen Reihe der sogen. fetten Säuren namentlich lässt sich die Regelmässigkeit in der Abschwächung der Eigenschaften mit Erhöhung des C_nH_{2n} -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 nichtflüchtig, die niedrigeren flüssig, die höheren fest, bei den letzteren steigt aber mit dem C_nH_{2n} -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 giebt sich auch dadurch zu erkennen, dass sie gleichen zersetzenden Einwirkungen ausgesetzt, analoge Zersetzungsproducte geben, die selbst wieder unter sich homolog sind:



u. s. w.

Aus den Alkoholen entstehen also analoge Zersetzungsproducte: Aldehyde und Säuren, die unter sich ebenfalls wieder homolog sind. Die Alkohole, Aldehyde und Säuren sind in ihrer wechselseitigen 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 obenstehendem Schema sind Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol; Weingeist-Aldehyd, Propyl-, Butyl- und Valeraldehyd; endlich Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Baldriansäure einander homolog, dagegen Aethylalkohol, Aldehyd und Essigsäure, — Propylalkohol, Propylaldehyd und Propionsäure, — Butylalkohol, Butylaldehyd und Buttersäure, — Amylalkohol endlich, Valeraldehyd und Valeriansäure bilden je eine heterologe Reihe.

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

Physikalische Verhältnisse organischer Verbindungen.

a. Siedepunktregelmässigkeiten 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

Siedepunktregelmässigkeiten organischer homologer Verbindungen.

Siedepunkte sind.

Bei einer Zersetzung 19° entweichen S...

ferner

Einbindung...
Es sich...
einem...
regelm...
das es...
hier r...
Körper...

zeigt

N...
Haupt...
zusam...
eines...
volun...
so gro...
dieses...
schen...
Aus d...
dass a...

Siedepunktdifferenzen den Zusammensetzungs-differenzen proportional sind. Namentlich beobachtet man dies bei homologen Reihen.

Bei einigen homologen Reihen hat sich das Gesetz herausgestellt, dass eine Zusammensetzungs-differenz von CH_2 einer Siedepunktdifferenz von 19° entspricht.

So z. B.

Ameisensäure	$\text{C}\text{H}_2\text{O}_2$	siedet bei	99°C.	} Diff. 19°C.
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	" "	118°	
Propionsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	" "	137°	
Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	" "	156°	
Valeriansäure	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	" "	175°	

ferner

Methylalkohol	$\text{C}\text{H}_4\text{O}$	siedet bei	59°C.	} Diff. 19°C.
Aethylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	" "	78°	
Propylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	" "	97°	
Butylalkohol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	" "	116°	
Amylalkohol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	" "	135°	

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

Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, und essigsaures Methyl, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, unterscheiden sich ebenfalls in ihrer Zusammensetzung durch CH_2 , sie gehören aber einem verschiedenen Typus an, es findet sich daher auch die Siedepunkt-regelmässigkeit bei ihnen nicht. Die Essigsäure siedet bei 118°C. , das essigsaure Methyl bei 55°C. , die Siedepunktdifferenz beträgt daher hier nicht 19° sondern 63° . Dagegen bei den wirklich homologen Körpern:

Essigsaures Methyl	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	siedet bei	55°C.	} Diff. 19°C.
Essigsaures Aethyl	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	" "	74°	

zeigt sich die Regelmässigkeit wieder.

b. Volumenverhältnisse organischer Verbindungen.

Nach dem bereits im I. Bde. dieses Werkes S. 378 näher entwickelten Hauptsätze der Volumtheorie erfüllen die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Gase und Dämpfe gleiche Räume. Auf das Volum eines Atoms Wasserstoff als Einheit bezogen, sind alle Moleküle zweivolumig, sie repräsentiren 2 Volumina, oder sie nehmen einen doppelt so grossen Raum ein, wie der von einem Atom Wasserstoff erfüllte. Gilt dieses Gesetz auch für die Moleküle gas- oder dampfförmiger organischer Verbindungen? Die Erfahrung bestätigt das theoretische Postulat. Aus den Dampfdichtebestimmungen derartiger Verbindungen ergibt sich, dass auch die Moleküle organischer Verbindungen zweivolumig sind.

Volumen-
verhältnisse
organischer
Verbindun-
gen.

Specificsches
oder Mole-
kularvolu-
men.

Unter specifischem Volumen oder Molekularvolumen verstehen wir die relativen Räume, welche die Moleküle verschiedener Körper in Gas- oder Dampfgestalt erfüllen. Man erhält für diese relativen Räume einen Ausdruck, indem man mit dem specifischen Gewichte des Gases oder Dampfes in das Molekulargewicht dividirt. Der Quotient ist das specifische Volumen. Er zeigt das relative Volumen äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener Gase und Dämpfe an. Auf diese Weise ergibt sich das specifische Volumen nachstehender Elemente und Verbindungen wie folgt:

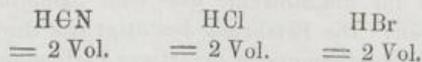
Substanz	Symbole und Formeln	Molekular- gewicht	Specificsches Gewicht H = 1	Relative Raumerfüll- ung oder specif. Vol.
Sauerstoff	OO	32	16	2
Wasserstoff	HH	2	1	2
Stickstoff	NN	28	14	2
Chlor	ClCl	71	35,5	2
Chlorwasserstoff . . .	HCl	36,5	18,25	2
Ammoniak	NH ₃	17	8,5	2
Chloräthyl	C ₂ H ₅ Cl	64,5	32,25	2
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	60	30	2
Cyanwasserstoff . . .	ENH	27	13,5	2
Valeriansaures Aethyl	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	65	2

So wie obige organische Verbindungen verhalten sich alle flüchtigen organischen Verbindungen, alle haben ein gleiches Molekularvolumen. Da aber die Molekulargewichte organischer Substanzen sehr verschieden sind, so folgt, dass das Volumen organischer Verbindungen von ihrem Molekulargewichte unabhängig ist.

Organische
Radicalc
vertreten
Elemente
nicht nur
gewichtlich
sondern
auch räum-
lich.

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

Der Raum, welchen Cyan: EN, in der Cyanwasserstoffsäure einnimmt, ist äquivalent demjenigen, welchen 1 Atom Cl in der Chlorwasserstoffsäure, 1 Atom Brom in der Bromwasserstoffsäure einnimmt, denn

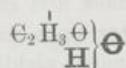


Ein Molekül nachfolgender Verbindungen:

Cyanäthyl	Chloräthyl	Bromäthyl
C_2H_5CN	C_2H_5Cl	C_2H_5Br
= 2 Vol.	= 2 Vol.	= 2 Vol.

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 $C_2H_3\ominus$ vertreten wird und 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 Moleculargewicht.

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

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

c. Verhalten der organischen Verbindungen gegen den polarisirten Lichtstrahl.

Gewisse organische Verbindungen haben in Lösung die Eigenschaft, die Polarisationssebene des Lichtes zu drehen. Drehen sie dieselbe nach rechts, so nennt man sie rechtsdrehend oder dextrogyr, drehen sie dieselbe nach links, so bezeichnet man sie als linksdrehend oder laevogyr. Circumpolarisation.

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 hemiëdrischer Flächen, welche bei den Krystallen der einen Verbindung an der rechten, bei denen der anderen an der linken Seite liegen, so dass die Form der einen das genaue Spiegelbild der anderen ist. Die Lösungen solcher Krystalle ver- Optische Eigenschaften hemiëdrischer Krystalle.

halten sich gewöhnlich gegen polarisirtes Licht entgegengesetzt. Die rechts hemiëdrischen drehen die Polarisationssebene nach rechts, die links hemiëdrischen nach links.

Allgemeine Eigenschaften organischer Verbindungen.

Allgemeine
Eigenschaften
organischer
Verbindungen.

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

Das specifische Gewicht flüssiger und fester organischer Verbindungen liegt zwischen 0,62 bis 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.

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 insofern auch 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 gewahrt 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.

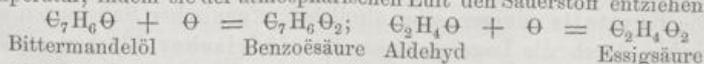
Die Einwirkung zersetzender Agentien bietet übrigens bei den organischen Verbindungen gewisse allgemeine Gesetzmässigkeiten dar, deren wesentliche wir nun folgen lassen.

Einwirkung des Sauerstoffs.

Einwirkung
des Sauer-
stoffs.

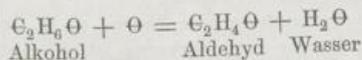
Die Wirkung des Sauerstoffs auf organische Verbindungen ist natürlich eine oxydirende. Sie erfolgt aber mit verschiedener Energie und unter verschiedenen Modalitäten.

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



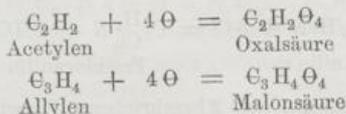
Diese Oxydation wird zuweilen durch die Gegenwart dritter Körper, die als Sauerstoff-Ueberträger wirken, sehr begünstigt. Ein solcher Körper ist das Platinschwarz.

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.:



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

Eine directe Oxydation organischer Verbindungen erfolgt zuweilen durch Uebermangansäure. So liefert bei dieser Behandlung Acetylen Oxalsäure, Allylen Malonsäure:



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

Die Chromsäure wirkt auf viele organische Verbindungen so energisch oxydierend 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 chromsaurem 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 oxydierend, 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. Mangan-superoxyd und Schwefelsäure.

Auch Kupferoxyd wirkt unter Umständen oxydierend 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.

Organische Elementaranalyse,

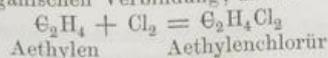
4. Ozonsauerstoff wirkt auf viele organische Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur ein, auf die gewöhnlicher Sauerstoff bei dieser Temperatur keine Einwirkung zeigt. Die Art der Wirkung ist häufig der der Superoxyde analog.

des Ozonsauerstoffs.

Einwirkung des Chlors, Broms und Jods.

Die Modalitäten der Einwirkung sind folgende:

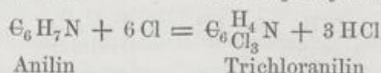
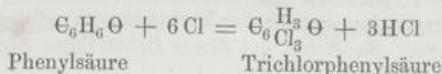
1. Es findet einfacher Eintritt des Chlors statt: directe Addition desselben zu dem Molekül der organischen Verbindung; z. B.:



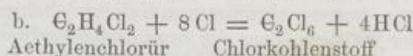
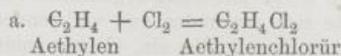
Einwirkung von Chlor, Brom und Jod.

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

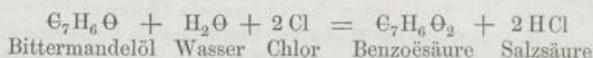
Ist die organische Verbindung eine Säure, so ist das Substitutionsproduct ebenfalls eine Säure und zwar eine stärkere; ist sie eine Base, so ist das Substitutionsproduct eine Base, aber eine um so schwächere, je mehr H-Atome durch Cl-Atome ersetzt sind; z. B.:



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



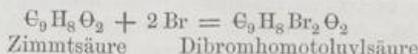
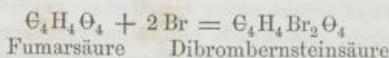
4. Das Chlor wirkt auf organische Verbindungen bei Gegenwart von Wasser indirect oxydirend. Es wird dabei Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff in die organische Verbindung eintritt, während der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt; z. B.:



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

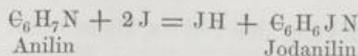
Analog dem Chlor wirken Brom und Jod auf organische Verbindungen ein.

Namentlich ist das Brom geneigt, sich zu dem Molekül gewisser organischer Verbindungen einfach zu addiren, z. B.:



In beiden Fällen ist das Additionsproduct merkwürdiger Weise selbst wieder ein Substitutionsproduct einer wasserstoffreicheren Säure.

Bei Gegenwart von Wasser wirkt übrigens auch das Brom indirect oxydirend auf zahlreiche organische Substanzen. Jod wirkt substituierend, aber gewöhnlich schwächer wie die übrigen Salzbildner:

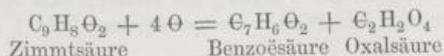


In einzelnen Fällen gelingt die Substitution des Wasserstoffs durch Jod bei Anwendung von Chlorjod, ClJ, oder eines Gemisches von Jod und Jodsäure.

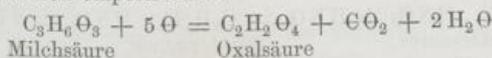
Chlorsaures Kali und Salzsäure wirken meist substituierend, in dem H aus- und Chlor eintritt, gleichzeitig aber oxydirend.

Einwirkung der Salpetersäure.

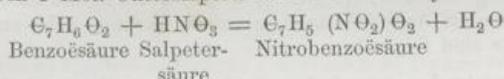
1. Die Salpetersäure wirkt energisch oxydirend, wobei sie selbst zu N_2O_3 , NO oder wohl auch gänzlich zu N reducirt wird, der entweicht, oder mit einem Theil des Kohlenstoffs Cyan bildet (siehe Bildungsweisen des Cyans, weiter unten). Der Sauerstoff tritt entweder geradezu in die organische Verbindung 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.:



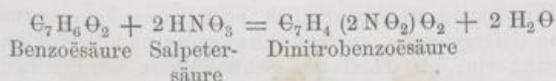
In anderen Fällen wird auch Wasser gebildet, so z. B. bei der Oxydation der Milchsäure durch Salpetersäure:



2. Bei niedriger Temperatur wirkt Salpetersäure, oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf gewisse organische Verbindungen derart ein, dass 1 Mol. Salpetersäure 1 At. Sauerstoff abgibt, welches mit 2 At. Wasserstoff der organischen Verbindung Wasser bildet, während die so erzeugte Untersalpetersäure für das ausgeschiedene Atom Wasserstoff in die organische Verbindung eintritt. Es findet also Substitution eines Atoms Wasserstoff durch 1 Mol. Untersalpetersäure oder Nitroyl statt:



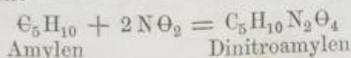
Bei Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure findet diese Substitution noch leichter statt, es werden dann nicht selten mehr wie 1, — 2, 3 und mehr Atome Wasserstoff durch Untersalpetersäure substituirt:



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.

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

Nitroverbindungen entstehen zuweilen auch durch directe Vereinigung von NO_2 mit der Muttersubstanz. So vereinigt sich Amylen: C_5H_{10} , direct mit $2NO_2$ zu Dinitroamylen:



Einwirkung der salpetrigen Säure.

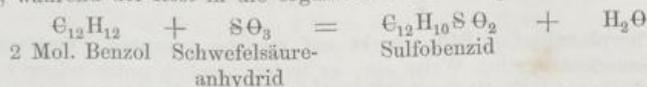
Die salpetrige Säure wirkt im Allgemeinen heftig oxydirend. In vielen Fällen gestaltet sich ihre Wirkung wie folgt:

Einwirkung von Salpetersäure.

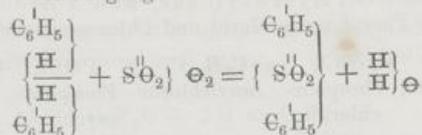
Nitroverbindungen. Allgemeiner Charakter derselben.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

dass ein Theil des Sauerstoffs mit Wasserstoff der organischen Substanz Wasser bildet, während der Rest in die organische Verbindung selbst eintritt; z. B.



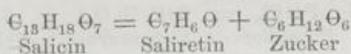
Typisch kann dieser Vorgang in nachstehender Weise ausgedrückt werden:



Mit Worten: das zweiatomige Radical $\text{S}\Theta_2$ (Sulfuryl) tritt an die Stelle von 2 H zweier Typen HH, und hält die Moleküle derselben zu einem Ganzen: hier zum Sulfobenzid, vereinigt.

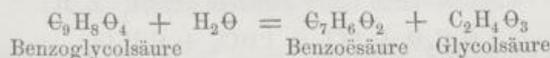
Es entstehen demnach auch unter der Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids schwefelhaltige organische Verbindungen.

5. 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:

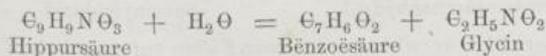


der verdünnten Schwefelsäure.

Benzoglycolsäure unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure und Glycolsäure:



Hippursäure zerfällt unter gleichen Bedingungen in Benzoësäure und Glycin:



6. Verdünnte Schwefelsäure veranlasst organische Verbindungen Wasser abzugeben, oder solches aufzunehmen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure z. B. nimmt Stärke, $\text{C}_6\text{H}_{10}\Theta_5$, 1 Mol. Wasser auf und verwandelt sich in Traubenzucker, $\text{C}_6\text{H}_{12}\Theta_6$. Cholsäure dagegen, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\Theta_5$, verliert beim Kochen mit Schwefelsäure 2 Mol. Wasser und geht in Dyslysin, $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\Theta_3$, über.

Einwirkung der Phosphorsäure.

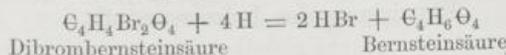
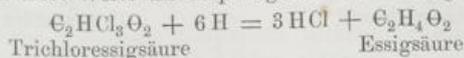
Die verdünnte Phosphorsäure und die Phosphorsäurehydrate wirken auf organische Verbindungen der verdünnten Schwefelsäure ganz analog ein.

Einwirkung der Phosphorsäure.

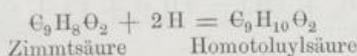
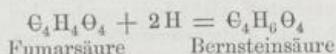
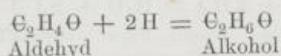
Phosphorsäureanhydrid wirkt ähnlich dem Schwefelsäureanhydrid und zwar vorzugsweise Wasser entziehend. Bernsteinsäure geht dadurch in Bernsteinsäureanhydrid, Alkohol in Aethylen über, u. s. w. Die Ammoniaksalze organischer Säuren verwandeln sich in die entsprechenden Nitrile (siehe diese weiter unten).

Einwirkung chemischer Agentien auf organische Verbindungen. 61

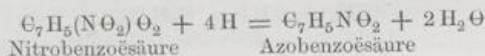
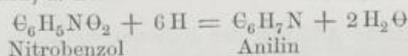
und jodhaltigen Substitutionsproducten wird Cl, Br und J entzogen, H tritt ein, und es wird auf diese Weise die ursprüngliche Verbindung regenerirt, z. B.:



2. Der Wasserstoff addirt sich einfach zu dem Molekül der organischen Verbindung. Gewöhnlich werden 2 Atome = 1 Molekül Wasserstoff aufgenommen. Z. B.:

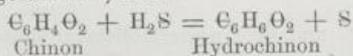


3. Nitroverbindungen wird durch nascirenden Wasserstoff (mit Natriumamalgam entwickelt) der Sauerstoff des substituierenden Nitroyls: NO_2 entzogen, und es entstehen stickstoffhaltige organische Verbindungen, die keine Nitroverbindungen mehr sind; z. B.:



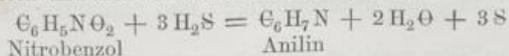
Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

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



Einwirkung
des Schwefelwasserstoffs.

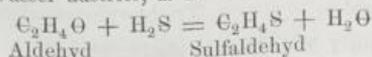
2. Nitroverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff häufig in der Weise zersetzt, dass 2 Atom O der Nitroverbindung mit 4 Atomen H des Schwefelwasserstoffs Wasser bilden, 2 Atome H des ersteren in die organische Verbindung eintreten und sich Schwefel abscheidet; z. B.:



Diese eigenthümliche Zersetzung der Nitroverbindungen ist deshalb besonders interessant, weil sie einen Weg darbietet, um aus Nitroverbindungen eine Reihe künstlicher organischer Basen darzustellen. Sie ist aber qualitativ nicht verschieden von jenen, die gewisse Nitroverbindungen durch nascirenden Wasserstoff erleiden.

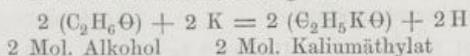
Die eigenthümliche Zersetzung der Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff bietet einen Weg zur Darstellung künstlicher organischer Basen.

3. Es wird Schwefel in die organische Verbindung aufgenommen, während der Sauerstoff derselben mit dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffs vereinigt als Wasser austritt; z. B.:



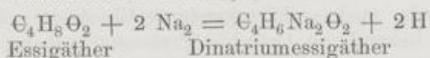
Einwirkung der Alkalimetalle und des Zinks.

1. Auf gewisse organische Substanzen wirken die Alkalimetalle derart ein, dass sie daraus Wasserstoff ausscheiden, während sie selbst in die Verbindung eintreten. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die organische Substanz eine flüssige, sowie dass sie sauerstoffhaltig ist: Einwirkung der Alkalimetalle und des Zinks.

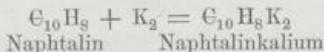


Aehnlich wie Kalium wirkt Natrium.

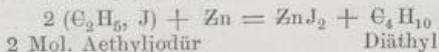
2. Unter gewissen Umständen wird durch Natrium auch sogenannter nichttypischer Wasserstoff substituiert; z. B.:



3. Mit gewissen Kohlenwasserstoffen verbindet sich Kalium direct durch Addition; z. B.:

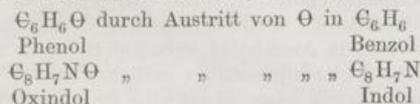


4. Gewissen chlor-, brom- oder jodhaltigen organischen Substanzen wird durch Alkalimetalle oder auch durch Zink, Cl, Br und J ohne Ersatz mehr oder weniger leicht entzogen; z. B.:



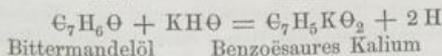
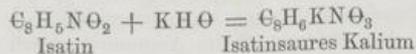
5. Unter gewissen Umständen vermag Natrium- und Kaliumamalgam auch reducierend, d. h. Sauerstoff entziehend, zu wirken. So kann dadurch Kohlensäure zu Oxalsäure reducirt werden: ($C_2O_4 = C_2O_3 + O$) ($C_2O_3 =$ Oxalsäure, wasserfrei gedacht).

6. Zinkstaub (ein aus fein vertheiltem metallischem Zink, Zinkoxyd, kohlen-saurem Zink und etwas Blei und Kadmium bestehendes Hüttenproduct) wirkt in vielen Fällen ebenfalls reducierend, so verwandelt sich z. B.:



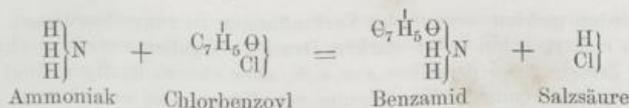
Einwirkung der kaustischen Alkalien.

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

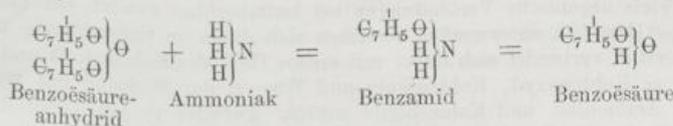


2. Die kaustischen Alkalien bewirken Spaltungen organischer Verbindungen, ähnlich der Schwefelsäure.

3. Zuweilen wird beim Kochen mit Kali chlor-, brom- oder jodhaltigen



Wasserfreie organische Säuren mit Ammoniak behandelt geben Amide und Säurehydrate:



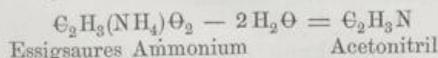
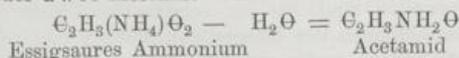
Einwirkung der Wärme.

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 unzerstet-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 unzerstet zu verflüchtigen: zu destillieren, 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.

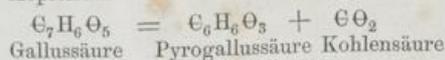
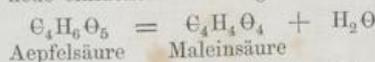
Die wichtigeren Fälle, wo durch Einwirkung von Wärme auf organische Substanzen Zersetzungen der letzteren stattfinden, sind folgende:

1. Die Ammoniaksalze organischer Säuren verlieren bei mässiger Wärme Wasser und zwar bis zu 2 Molekülen, welches durch Vereinigung von Wasserstoff des Ammoniaks mit Sauerstoff der Säure gebildet wird. Die dabei bleibenden Rückstände führen die Bezeichnung Amide und Nitrile, je nachdem sie ein oder zwei Moleküle Wasser verloren haben. Z. B.:



Einwirkung der Wärme auf die Ammoniaksalze organischer Säuren.
Amide und Nitrile.

2. Mehrbasische Säuren verlieren beim Erhitzen zuweilen ihr Hydratwasser und wandeln sich in Anhydride, oder sie liefern neben 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.:

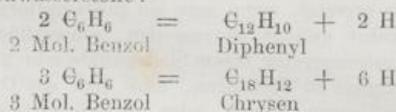


4. Werden gewisse organische Verbindungen in zugeschmolzenen starken Glasröhren erhitzt, sohin unter starkem Drucke, so gehen zuweilen sehr eigenthümliche Zersetzungen derselben vor sich, aber ebenso häufig gelingt es auf diese Weise, die chemische Vereinigung von Körpern zu veranlassen, die auf anderem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

Trockene
Destillation.

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, 3te Aufl., S. 345).

6. Gewisse Kohlenwasserstoffe, in Dampfgestalt der Rothgluth ausgesetzt, verwandeln sich in polymere Verbindungen unter Abspaltung von Wasserstoff. So liefert Benzol, durch ein rothglühendes Rohr geleitet: Diphenyl, Chrysen und andere Kohlenwasserstoffe:



Einwirkung des Lichtes.

Einwirkung
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.

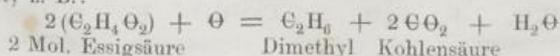
Auch Verbindungen und Substitutionen kann das Licht veranlassen. Diese Wirkungen gehen theils im zerstreuten Tageslichte, theils im directen Sonnenlichte vor sich, zuweilen sind die im zerstreuten Lichte bewirkten Zersetzungen oder Umwandlungen der Körper von jenen verschieden, welche im directen Sonnenlichte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

Einwirkung des Stromes.

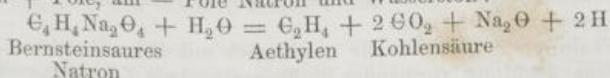
Einwirkung
des Stromes.

Der galvanische Strom wirkt auf die Mehrzahl der organischen Verbindungen sehr energisch ein. Da die Vorgänge dabei bisher nur mit wässrigen 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.

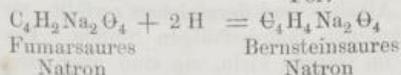
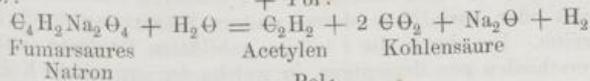
Die Salze gewisser organischer Säuren werden durch Elektrolyse in der Art zersetzt, dass am + Pol sich die Säure zugleich mit Sauerstoff von der Elektrolyse des Wassers herrührend abscheidet und durch letzteren in der Weise oxydirt wird, dass sie damit in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff zerfällt;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



Bernsteinsaures Natron liefert bei der Elektrolyse Aethylen und Kohlensäure am + Pole, am — Pole Natron und Wasserstoff:



Oder es findet am + Pole eine Oxydation, am — Pole eine Reduction statt; z. B.:



Am — Pole findet sonach directe Addition von Wasserstoff statt.

Spontane Zersetzung organischer Stoffe.

Gährung, Fäulniss, Verwesung.

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

Gährung,
Fäulniss,
Verwesung.

So wie es nämlich mehrere anorganische Verbindungen giebt, 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 giebt es zahlreiche organische Körper, welche spontan, 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 directe oder indirecte 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 direct 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 in ihre Elemente, 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.

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,

Fäulniss.

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.

Fäulnissfähige Stoffe.

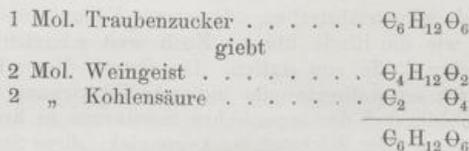
Unter Fäulniss versteht man die gewöhnlich mit üblen Gerüchen in Folge des Auftretens flüchtiger riechender Stoffe verbundene Zersetzung stickstoffhaltiger organischer dem Lebensinflusse entzogener Materien, die in einem Theile derselben unter dem Einflusse einer äusseren Ursache beginnt, sich aber dann 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.

Gährungsfähige Stoffe. Fermente. Gährung.

Einige organische Verbindungen faulen für sich nicht, sie sind im rein dargestellten Zustande nahezu unveränderlich; kommen sie aber mit gewissen pflanzlichen oder thierischen lebenden, in der Luft stets enthaltenen Keimen, oder mit gewissen fäulnissfähigen Körpern unter geeigneten Bedingungen in Berührung, so zerfallen auch sie unter dem Einflusse dieser Substanzen in einfachere Verbindungen, ohne dass die nun gleichzeitig sich entwickelnden und sich vermehrenden Keime, oder die fäulnissfähigen Körper durch ihre Affinität im chemischen Sinne zu wirken scheinen. 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.

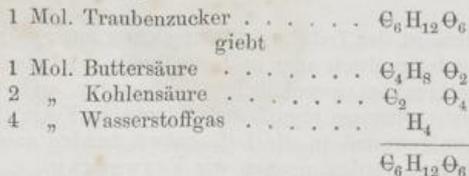
Unter Gährung versteht man sonach das Zerfallen, oder die Spaltung einer organischen Verbindung in einfachere Verbindungen unter dem Einflusse und der Berührung eines anderen bestimmten Stoffes: eines Fermentes.

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



Die Gährungsproducte verschieden nach der Natur des Fermentes.

Traubenzucker unter dem Einflusse thierischer Fermente zerfällt oder spaltet sich in anderer Weise; er liefert dann Milchsäure oder Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas.

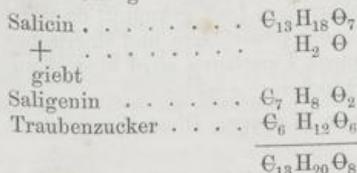


Es kann also ein und derselbe Körper unter dem Einflusse verschiedener Fermente auch verschiedene Zersetzungen erleiden, oder mit anderen Worten, zu einer bestimmten Umsetzung bedarf im Allgemeinen jeder gährungsfähige

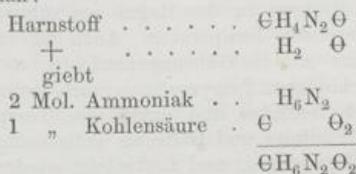
Körper eines bestimmten Fermentes. Zuweilen werden bei Gährungsvorgängen die Elemente des Wassers aufgenommen.

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:



Die Natur der Fermente und die Art ihrer Wirkung hat wegen ihrer zum Theil räthselhaften Eigenthümlichkeit die Chemiker vielfach beschäftigt und verschiedene Theorien (Gährungstheorien) veranlasst. Vor Allem war es die Thatsache, dass geringe Mengen der Fermente hinreichen, um grosse Massen der damit unter geeigneten Bedingungen in Berührung kommenden gährungsfähigen Stoffe zu zersetzen und der Umstand, dass die meisten Fermente stickstoffhaltige fäulnissfähige, selbst in Zersetzung begriffene Körper darstellen, die der Ansicht zur Stütze dienen, die Wirkung der Fermente beruhe darauf, dass sich die Bewegung, in welcher sich die Moleküle des sich zersetzenden Fermentes befinden, den Molekülen des gährungsfähigen Körpers mittheile, das Gleichgewicht der letzteren aufhebe und somit das Zerfallen des gährungsfähigen Körpers veranlasse. Nach dieser Ansicht wäre das Ferment bei der Umsetzung des gährungsfähigen Körpers nur insofern betheilig, als es den Anstoss zu letzterer gebe, ohne selbst dabei chemisch in Wechselwirkung zu treten. Die Erfahrung, dass bei Gährungen die Producte derselben zu einander addirt, einfach wieder die Zusammensetzung des ursprünglichen Körpers ergeben, dass mithin in seiner Endwirkung wenigstens der Vorgang schlechthin als eine Spaltung erscheint, war der obigen Theorie ebenfalls günstig.

Natur der Fermente.

Ogleich übrigens viele Fermente noch so gut wie nicht gekannt sind, so ist doch durch neuere Untersuchungen für die Fäulnissfermente und für die wichtigeren Gährungsfermente der schon früher versuchte Nachweis geführt, dass das darin Wirksame, lebende thierische und pflanzliche entwickelungsfähige Keime (Pilze und Infusorien) seien, die in der atmosphärischen Luft stets vorhanden sind und mit dem gährungsfähigen Körper einmal in Berührung, sich auch ohne weitere Einwirkung der Luft, auf Kosten der gährungsfähigen Körper entwickeln und damit die Gährung hervorrufen. Die Art ihrer chemischen Wechselwirkung mit dem gährungsfähigen Körper ist aber noch keineswegs überall genügend aufgeklärt.

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 ist an die Gegenwart der atmosphärischen Luft geknüpft, da durch sie jene die Fäulnis und Gährung hervorrufenden pflanzlichen und thierischen Keime zugeführt werden; 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° bis 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 gährungs-widrige Mittel.

4. Fäulnis und Gährung können verhindert werden durch Unwirksammachen des Fermentes, mittelst sogenannter fäulniswidriger Mittel; es sind meist solche Stoffe, die die Keime tödten, oder das Ferment sonstwie unwirksam machen. Hierher gehören Weingeist, starke Mineralsäuren, arsenige Säure, Chlor, Alaun, chromsaures Kali, Metallsalze, Gerbstoff, Kreosot u. a.

5. Fäulnis und Gährung treten bei dem Vorhandensein aller sonstigen Bedingungen nicht ein, wenn die zur Tödtung bereits vorhandener Keime vorher aufgekochten Flüssigkeiten mit Luft in Berührung gelassen werden, die vorher ausgeglüht wurde, oder die man durch Baumwolle, Asbest oder Schiessbaumwolle filtrirte. Auch wenn man die Luft durch mehrmals stark gebogene Glasröhren zutreten lässt und starke Bewegung vermeidet, soll eine Veränderung der fäulnis- oder gährungsfähigen Stoffe nicht eintreten, da durch die starken Biegungen der Röhre die Keime zurückgehalten werden (?).

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

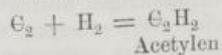
Auf der richtigen Erkenntnis dieser Bedingungen beruhen die Methoden, deren wir uns zur Conservirung von Speisen, anatomischen Präparaten, Holz u. s. w. bedienen. Man conservirt Speisen durch Kochen und Aufbewahren in luftdicht verschlossenen Kapseln (Appert's Methode), Gemüse durch Kochen, Trocknen, Pressen und Aufbewahrung bei Abschluss der Luft, anatomische Präparate durch Aufbewahren in Weingeist (auch durch Wasserentziehung wirkend), Holz, indem man es mit Auflösungen von Metallsalzen imprägnirt, welche sich mit den fäulnisfähigen Stoffen desselben 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 Mammuth: vorweltliche Thiere, auffinden konnte, dass deren Fleisch noch ganz geniessbar war.

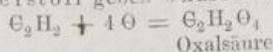
Synthese organischer Verbindungen.

Das Studium der organischen Verbindungen ist mit der Ermittlung der Umsetzungen und Spaltungen, deren sie unter der Einwirkung chemischer Reagentien fähig sind, keineswegs erschöpft, sondern es gehört dazu auch die Kenntniss ihrer Bildungsweisen.

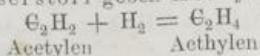
So wie die organischen Stoffe gegeben sind, sind sie entweder Bestandtheile des Thier- und Pflanzenleibes, oder sie sind aus letzteren durch Einwirkung chemischer Agentien darstellbar; allein es fragt sich, ob nicht auch die organischen Verbindungen im engeren Sinne, d. h. diejenigen, die primär durch den Lebensprocess erzeugt werden, auf künstlichem Wege erhalten werden können. Diese Frage ist im Allgemeinen unbedingt zu bejahen, denn die Erfahrung lehrt uns, dass wir zahlreiche derartige Verbindungen auch künstlich in unseren Laboratorien darstellen können. Es fragt sich ferner, ob es möglich ist, organische Verbindungen auf synthetischem Wege aus ihren Elementen, oder aus einfacher zusammengesetzten organischen Verbindungen zu erzeugen, ob es endlich möglich ist, durch Synthese aus anorganischen Materialien organische Stoffe aufzubauen. Diese Frage hat auch eine eminent physiologische Bedeutung, denn eine Betrachtung der Ernährung der Pflanze, ihres Verhältnisses zur Atmosphäre und zum Boden und endlich zur Thierwelt lehrt uns, dass die Pflanzen das synthetische Laboratorium sind, in welchem aus den Bestandtheilen der Luft, aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, unter Mitwirkung gewisser anorganischer Salze des Bodens, die zahlreichen organischen Verbindungen erzeugt werden, die wir in den Pflanzen als Bestandtheile ihres Leibes antreffen. Bis vor Kurzem hat man es vielfach bezweifelt, ob es möglich sei, aus anorganischen Stoffen organische zu erzeugen und man hat überhaupt denjenigen Verhältnissen, unter welchen eine derartige synthetische Bildung erfolgen konnte, wenig Aufmerksamkeit zugewendet. Da bei den meisten bekannten Verwandlungen organischer Körper die Anzahl der Kohlenstoffatome entweder unverändert bleibt, oder dabei zwei oder mehrere Verbindungen von einem geringeren Kohlenstoffgehalt entstehen, so bezweifelte man die Möglichkeit einer Vermehrung der Kohlenstoffatome organischer Körper durch Zuführung solcher Atome in der Form von Kohlensäure oder anderen einfachen Kohlenstoffverbindungen. Neuere Forschungen haben aber gelehrt, dass wir von rein Anorganischem zu Organischem durch Synthese aufsteigen können, dass wir einfachere kohlenstoffärmere organische Verbindungen, unter Mitwirkung anorganischer Kohlenstoffverbindungen in kohlenstoffreichere complexere zu verwandeln vermögen. Wir geben für das Gesagte einige Beispiele. Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich unter der Mitwirkung des elektrischen Flammenbogens zu Acetylen, C_2H_2 :



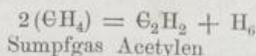
Acetylen und Sauerstoff geben Oxalsäure:



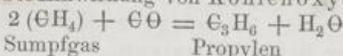
Acetylen und Wasserstoff geben Aethylen: C_2H_4 ,



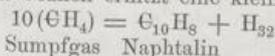
Sumpfgas, C_2H_4 , verwandelt sich unter Einwirkung der Hitze, oder der Funken eines kräftigen Inductionsapparates in Acetylen unter Austritt von Wasserstoff:



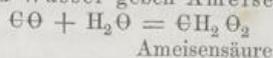
Sumpfgas giebt bei Einwirkung von Kohlenoxydgas Propylen: C_3H_6 .



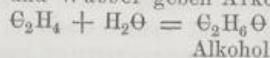
Sumpfgas giebt zum Glühen erhitzt eine kleine Menge Naphtalin:



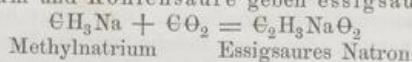
Kohlenoxydgas und Wasser geben Ameisensäure:



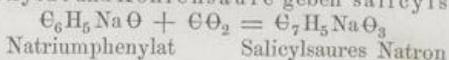
Oelbildendes Gas und Wasser geben Alkohol:



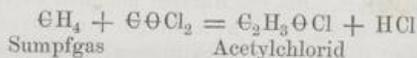
Methylnatrium und Kohlensäure geben essigsäures Natron:



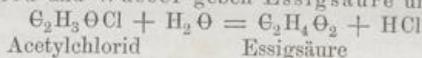
Natriumphenylat und Kohlensäure geben salicylsäures Natron:



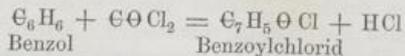
Chlorkohlenoxyd und Sumpfgas geben Acetylchlorid und Salzsäure:



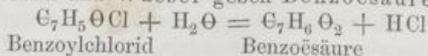
Acetylchlorid und Wasser geben Essigsäure und Salzsäure:



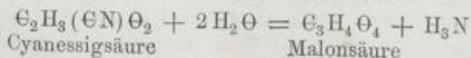
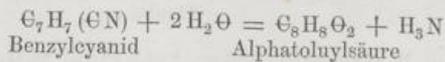
Benzol und Chlorkohlenoxyd geben Benzoylchlorid und Salzsäure:



Benzoylchlorid und Wasser geben Benzoësäure und Salzsäure:



Ein sehr zu verallgemeinerndes Verfahren, um kohlenstoffärmere in kohlenstoffreichere organische Verbindungen überzuführen, besteht in der Behandlung chlorhaltiger organischer Verbindungen mit Cyankalium, wobei das Cyan unter Ausscheidung des Chlors aufgenommen wird. Kocht man dergleichen Cyanverbindungen mit kaustischen Alkalien, so wird der Stickstoff des Cyans als Ammoniak eliminirt, der Kohlenstoff aber bleibt in der Verbindung. Z. B.:

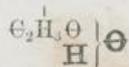


festgestellt haben, zukommen. So wie bei den anorganischen Säuren unterscheidet man auch bei den organischen zwischen ein- und mehrbasischen Säuren.

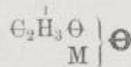
Einbasische Säuren.

Einbasische organische Säuren sind solche, die nur 1 Atom durch Metalle und metallähnliche Körper auf dem Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffs enthalten. Nach der Typentheorie leiten sich die einbasischen Säuren von dem Typus Wasser oder Wasserstoff primäre Form ab, indem in diesen Säuren 1 Atom H des Typus durch ein einatomiges Säureradical oder ein Haloidradical substituirt ist. In den Salzen ist das zweite Atom H des Typus durch 1 Atom eines einwerthigen Metalls vertreten.

Beispiele:



Essigsäure



Essigsäure Salze



Cyanwasserstoffsäure



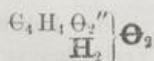
Cyanmetalle

Mehrbasische Säuren.

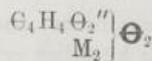
Mehrbasische organische Säuren sind solche, die mehr wie 1 At. durch Metalle und metallähnliche Körper auf dem Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffs enthalten. — Nach der Typentheorie leiten sich die mehrbasischen Säuren von dem Typus Wasser: multiple Form ab, indem in den zweibasischen Säuren 2 At. H des Typus $\left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \ominus_2$ durch ein zweiatomiges, in den dreibasischen Säuren 3 At. H des Typus $\left. \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \ominus_3$ durch ein dreiatomiges, in den vierbasischen Säuren 4 At. H des Typus $\left. \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \ominus_4$ durch ein vieratomiges Säureradical vertreten sind. Die zweibasischen Säuren enthalten zwei Atome durch Metalle vertretbaren H, die dreibasischen 3 Atome 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.



Bernsteinsäure

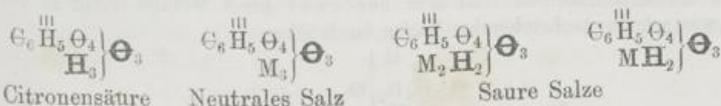


Neutrales Salz



Saures Salz

Dreibasische Säuren.



In neuerer Zeit macht man vielfach einen Unterschied zwischen Basicität und Atomigkeit der Säuren. Man nimmt nämlich an, dass eine Säure mehratomig und doch nur einbasisch sein, d. h. dass sie mehrere Atome typischen Wasserstoffs enthalten könne, von welchen aber nur ein Theil durch Metalle leicht vertretbar ist, während durch organische Radicale auch die übrigen typischen Wasserstoffatome ersetzt werden können. Mehratomige Säuren sind daher immer solche, welche sich nach der Ausdrucksweise der Typentheorie vom Typus Wasser multiple Form: $\text{H}_2 \left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta_2$, $\text{H}_3 \left. \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \Theta_3$, $\text{H}_4 \left. \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \Theta_4$ u. s. w., ableiten, allein die typischen Wasserstoffatome sind in solchen mehratomigen Säuren nicht gleichwerthig, d. h. sie lassen sich nicht alle gleich leicht durch Metalle ersetzen.

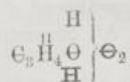
Unterschied zwischen Basicität und Atomigkeit der Säuren.

In diesem Sinne unterscheidet man: 1. Zweiatomige einbasische Säuren, 2. Dreiatomige einbasische Säuren, 3. Vieratomige einbasische Säuren.

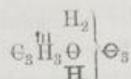
Sodann:

1. Zweiatomige zweibasische Säuren, 2. Dreiatomige zweibasische Säuren,
3. Dreiatomige dreibasische Säuren, 4. Vieratomige zweibasische Säuren,
5. Vieratomige dreibasische Säuren.

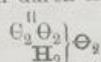
So ist z. B. nach dieser Theorie die Milchsäure: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, eine zweiatomige aber einbasische Säure. Sie leitet sich vom Typus Wasser secundäre Form derart ab, dass in dem Typus 2 At. H. durch das zweiatomige Radical Lactyl $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ ersetzt sind; aber von den beiden typischen disponibeln H-Atomen der Milchsäure kann nur das eine Atom durch Metalle mit Leichtigkeit vertreten werden, das andere aber nicht. Dieses letztere kann aber durch organische Alkohol- oder durch Säureradiale leicht vertreten werden. Wir wollen dies in der beistehenden typischen Formel dadurch versinnlichen, dass wir von den beiden typischen H-Atomen nur dasjenige fett drucken, welches durch Metalle ersetzt werden kann und das andere oberhalb des Radicals setzen:



Ein Beispiel einer dreiatomigen einbasischen Säure ist die Glycerinsäure:

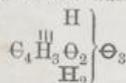


Eine zweiatomige zweibasische Säure ist die Oxalsäure. Es sind in ihr beide typischen Wasserstoffatome mit gleicher Leichtigkeit gegen Metalle auszuwechseln, was wir auch durch ihre Formel ausdrücken:

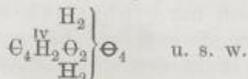


Eine dreiatomige aber nur zweibasische Säure dagegen wäre die Aepfelsäure. Sie leitet sich nach dieser Theorie und typisch vom Typus

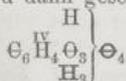
Wasser tertiäre Form ab, durch Vertretung von 3 At. H des Typus durch das dreiatomige Radical Malyl: $C_4 \overset{III}{H}_3 O_2$; von den drei übrig bleibenden typischen Wasserstoffatomen sind aber nur zwei durch Metalle leicht zu vertreten, was wir in nachstehender Weise ausdrücken:



Vieratomig aber nur zweibasisch wäre die Weinsäure, deren Formel dieser Anschauung entsprechend folgendermaassen geschrieben werden müsste:



Als vieratomig aber dreibasisch kann endlich die Citronensäure betrachtet werden. Geht man von dieser Betrachtungsweise aus, so verwandelt sich das dreiatomige Radical: $C_6 \overset{III}{H}_5 O_4$, derselben in das vieratomige $C_6 \overset{IV}{H}_4 O_3$ und ihre Formel wird dann geschrieben:



Diese Theorie stützt sich auf gewichtige Thatsachen, namentlich aber darauf, dass es in der That Säuren giebt, bei welchen der ausserhalb des Radicals befindliche Wasserstoff eine verschiedene Stellung einnimmt. Ein Theil desselben kann nämlich leicht durch Metalle ersetzt werden, der andere aber nur schwierig durch Metalle, häufig leicht aber durch andere organische Radicale, durch Methyl, durch organische Säureradicalc etc. Dieser Wasserstoff verhält sich ganz ähnlich dem typischen Wasserstoff der Alkohole, der auch leicht durch Alkohol- und organische Säureradicalc, aber nur schwierig durch Metalle ersetzt werden kann. Ueberdies ist das übrige Verhalten derartiger Säuren das mehrbasischer Säuren, so dass es nach allen ihren Umsetzungen nicht wohl angeht, sie auf andere als multiple Formen des Wassertypus zu beziehen. Wir werden im speciellen Theile näher auf diese Verhältnisse eingehen, wobei es sich zeigen wird, dass die Lehre von der chemischen Structur, in ihrer Anwendung auf derartige Fälle sich sehr nützlich und aufklärend erweisen kann.

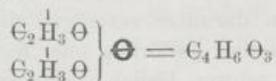
Die stärkeren zweibasischen Säuren enthalten mindestens 4 At. Sauerstoff, die dreibasischen wenigstens 6 At., während die einbasischen meist nur 2 At. Sauerstoff enthalten. Säuren mit 3 At. Sauerstoff sind gewöhnlich vieratomig aber einbasisch.

Anhydride.

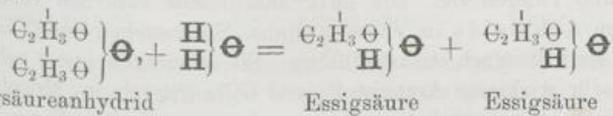
Anhydride.

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.

Die Anhydride können vom Gesichtspunkte ihrer chemischen Constitution als Säuren betrachtet werden, deren typischer Wasserstoff durch dasselbe Säureradical, welches sie bereits enthalten, oder durch ein anderes Säureradical (gemischte Anhydride) vertreten ist. Das Essigsäureanhydrid z. B. ist:



Wenn die Anhydride einbasischer Säuren unter Wasseraufnahme wieder in Säurehydrate übergehen, so findet eine doppelte Umsetzung statt; z. B.:



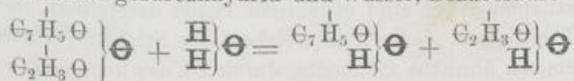
Essigsäureanhydrid

Essigsäure

Essigsäure

Gemischte Anhydride zerfallen durch Wasser in zwei Säurehydrate.

So giebt Benzoëssigsäureanhydrid und Wasser, Benzoësäure u. Essigsäure:



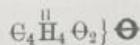
Benzoëssigsäure-
anhydrid

Benzoësäure

Essigsäure

Die gewöhnlichste Bildungsweise der Anhydride einbasischer Säuren ist die durch Einwirkung der Chloride der betreffenden Säureradical auf ein Salz der Säure oder bei gemischten Anhydriden einer anderen organischen Säure (vgl. S. 33).

Die Anhydride zweibasischer Säuren leiten sich nach der Typentheorie ebenfalls vom Typus $\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$ in der Art ab, dass in diesen Anhydriden beide Atome H durch ein zweiatomiges Säureradical vertreten sind. Die wasserfreie Bernsteinsäure z. B. wird nach dieser Ansicht geschrieben:



Die Anhydride der zweibasischen Säuren erhält man gewöhnlich durch Erhitzen der Säurehydrate, oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf die letzteren.

Anhydride dreibasischer Säuren sind nicht bekannt.

Organische Basen.

Man versteht unter dieser Bezeichnung organische, theils natürlich vorkommende, theils künstlich darstellbare 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

Organische
Basen.

Ammoniak, dem sie auch meist 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 nichtflüchtig, in Wasser meist schwer löslich, löslicher dagegen in Alkohol. Ihre Lösungen werden durch Gerbstoff, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Jodquecksilber-Jodkalium gefällt. Sie kommen als Bestandtheile von Pflanzen und Thieren vor. Die im Pflanzenreiche natürlich vorkommenden heissen Alkaloide im engeren Sinne. Sie bestehen aus C, H, N oder C, H, N, O, sind demnach stickstoffhaltig. 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.

Phosphor-,
Arsen-, An-
timonbasen.

Auf künstlichem Wege sind organische Basen darstellbar, in welchen kein Stickstoff enthalten, sondern in welchen der Stickstoff vertreten ist durch ihm chemisch ähnliche Elemente, durch Phosphor, Arsen, Antimon (Phosphor-, Arsen-, Antimonbasen). Der basische Charakter ist in diesen letztgenannten Verbindungen meist ebenso ausgesprochen, wie bei den Stickstoffbasen, was ein wichtiger Beleg für die chemisch-analoge Natur der Elemente der sogenannten Stickstoffgruppe ist.

Wir werden hier nur auf die Stickstoffbasen näher eingehen und uns eine Behandlung der übrigen auf den speciellen Theil vorbehalten.

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

Die Typentheorie leitet alle organischen Basen entweder vom Typus Ammoniak: einfache oder multiple Form, oder vom Typus Ammoniumoxydhydrat (gemischter Typus Ammoniak-Wasser) ab.

In diesem Sinne unterscheidet man:

1. Monaminbasen. — 2. Polyaminbasen. — 3. Ammoniumbasen.

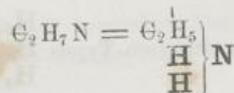
Monamin-
basen.

Monaminbasen oder Monamine leiten sich vom Typus Ammoniak: primäre Form, ab, durch Vertretung des Wasserstoffs desselben durch sauerstofffreie organische Radicale. Man theilt die Monamine ein in

1. Amidbasen. — 2. Imidbasen. — 3. Nitrilbasen.

Amidbasen.

Amidbasen sind Ammoniak $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch ein sogenanntes Alkoholradical (sauerstofffreie aus C und H bestehende Radicale) vertreten ist; z. B.:

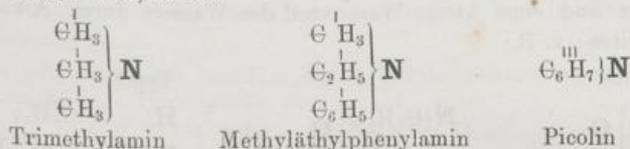


Aethylamin

Imidbasen sind Ammoniak, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch Imidbasen. zwei einatomige oder ein zweiatomiges Radical vertreten sind;



Nitrilbasen sind Ammoniak, in welchem alle 3 Atome Wasserstoff durch drei einatomige oder durch ein dreiatomiges Radical Nitrilbasen. vertreten sind; z. B.:



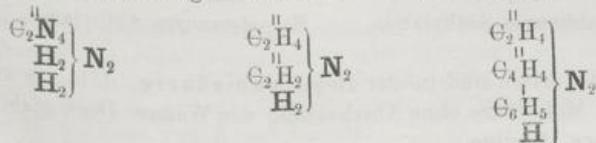
Polyaminbasen oder Polyamine leiten sich vom Typus Am- Polyaminbasen.

moniak: multiple Form $\left. \begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$, $\left. \begin{array}{c} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{array} \right\} N_3$, $\left. \begin{array}{c} H_4 \\ H_4 \\ H_4 \end{array} \right\} N_4$ ab, und man unterscheidet demgemäss: Diamine, Triamine, Tetramine etc.

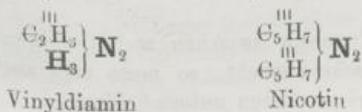
Diaminbasen leiten sich vom Typus $\left. \begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$ in der Art ab, dass Diamine

in diesem Typus der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch zweiatomige oder auch wohl einatomige Alkoholradicale vertreten ist. Auch dreiatomige Radicale können in den Diaminen enthalten sein. Man unterscheidet primäre, secundäre und tertiäre Diamine, welche den Amid-, Imid- und Nitrilbasen der Monamine entsprechen.

Beispiele von derartigen Diaminen sind nachstehende:

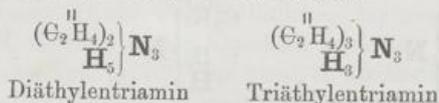


Aethylendiamin (primäres Diamin) Diäthylendiamin (secundäres Diamin) Diäthylphenyldiamin (tertiäres Diamin)



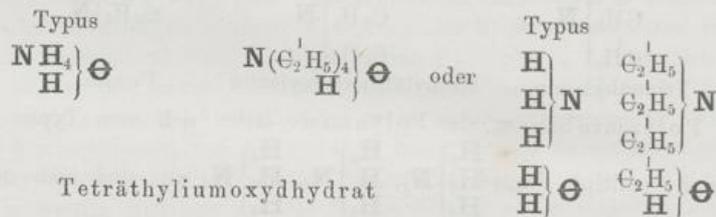
Triamine u. Tetramine. Triaminbasen leiten sich vom Typus $\left. \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_3$ durch Eintritt dreiatomiger oder auch zweiatomiger Radicale an die Stelle des Wasserstoffs ab. Sie lassen sich ähnlich unterabtheilen wie die Diamine, sind jedoch sehr unvollkommen gekannt. Noch mehr gilt dies von den Tetraminen.

Beispiele von Triaminbasen sind nachstehende:



Ammoniumbasen.

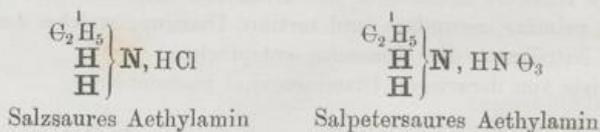
Ammoniumbasen sind nach der Typentheorie organische Basen, die sich vom Typus Ammoniak-Wasser durch Substitution des Wasserstoffs des Ammoniums, oder durch Substitution der 3 Atome H des Ammoniaks und eines Atoms Wasserstoff des Wassers durch Alkoholradicale ableiten; z. B.:



Ein- und mehrsaurige organische Basen.

So wie es ein- und mehrbasische Säuren giebt, so giebt es auch ein- und mehrsaurige organische Basen.

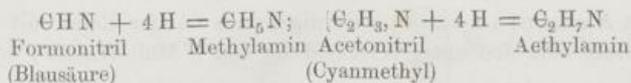
Die Monamine sind einsaurige Basen, sie vereinigen sich mit 1 Molekül Säure (Sauerstoff- und Wasserstoffsäure) ohne Abscheidung oder Bildung von Wasser, auch hierin dem Ammoniak selbst völlig analog, z. B.:



Die Diamine sind in der Regel zweisäurig, d. h. sie verbinden sich mit 2 Mol. Säure ohne Abscheidung von Wasser. Doch giebt es auch einsaurige Diamine.

Die Triamine sind zum Theil dreisäurig, zum Theil zwei- und einsäurig.

So wie man demnach zwischen mehratomigen und mehrbasischen Säuren einen Unterschied macht, so muss man auch zwischen mehratomigen und mehrsaurigen Basen unterscheiden.



Alkohole.

Alkohole.

Diese Bezeichnung umfasst eine grosse Classe organischer Verbindungen, die zum Theil 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.

Ein- und
mehratomige
Alkohole.

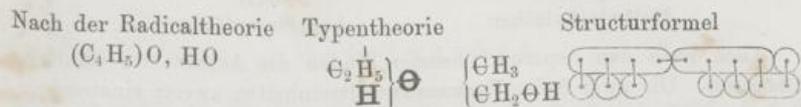
So wie man ein- und mehratomige Säuren unterscheidet, so unterscheidet man auch ein- und mehratomige Alkohole. Am Genauesten studirt sind die einatomigen Alkohole. Wir werden daher auch zunächst nur diese näher betrachten und auf die mehratomigen Alkohole erst in speciellen Theile näher eingehen.

Alle einatomigen Alkohole enthalten einatomige, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Radicale: Alkoholradicale und liefern eine grosse Anzahl von Derivaten, in welchen diese Radicale noch unversehrt enthalten sind. Es lassen sich diese Radicale nämlich in die Moleküle des Schwefelwasserstoffs, des Ammoniaks, der organischen und anorganischen Säuren etc. an die Stelle von H einführen.

Alle Alkohole verwandeln sich bei der Behandlung mit Schwefelsäure und anderen ähnlich wirkenden Agentien in sogenannte Aether (vergl. unten), Aethersäuren und zusammengesetzte Aether (vergl. unten), Verbindungen, welche alle noch das unversehrte Alkoholradical enthalten.

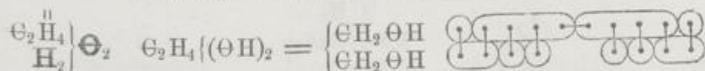
Alle einatomigen Alkohole gehen unter der Einwirkung oxydirender Agentien, unter Verlust von 2 Atomen H in eigenthümliche Substanzen: sogenannte Aldehyde und durch weiteren Eintritt von 1 Atom O in eigenthümliche Säuren über. Weder die Aldehyde noch die Säuren enthalten die unversehrten Alkoholradicale mehr. Sie enthalten sauerstoffhaltige, durch die Oxydation entstandene Säureradicale. Die Constitution der einatomigen Alkohole wird von den verschiedenen Theorien übereinstimmend aufgefasst. Die Radicaltheorie nennt sie die Oxydhydrate der Alkoholradicale und vergleicht sie mit den Oxydhydraten der Metalle, die Typentheorie leitet sie von 1 Molekül Wasser und zwar durch Vertretung von 1 Atom H durch das Alkoholradical ab, während die Theorie der chemischen Structur darin die mit 1 Verwandtschaftseinheit des Sauerstoffs an den Kohlenstoffkern gebundene Hydroxylgruppe annimmt. Z. B.:

Aethylalkohol:



Die mehratomigen Alkohole leitet die Typentheorie von den multiplen Wassertypen ab, die neuere Theorie nimmt darin die Hydroxylgruppe mehrmals an. Z. B.:

Zweiatomiger Alkohol: Aethylenalkohol:



Dreiatomiger Alkohol: Glycerin:



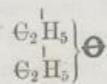
Einige von den Alkoholen sind Gährungsproducte, andere aber finden sich als Bestandtheile von pflanzlichen und thierischen Organismen, wieder andere sind Kunstproducte. Auf ihre Bildungsweisen kommen wir im speciellen Theile zu sprechen.

A e t h e r.

Unter diesem Namen versteht man zunächst eine Reihe, zum Theil ^{Aether} sehr flüchtiger und leicht entzündlicher organischer Verbindungen, welche die Radicaltheorie als die Oxyde der einatomigen Alkoholradicale betrachtet.

Die Typentheorie betrachtet und damit sind ihre Bildungsweisen und Volumverhältnisse im Einklange, die Aether einfach als Alkohole, deren typischer Wasserstoff durch dasselbe Radical, welches sie bereits enthalten, ersetzt ist.

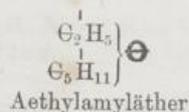
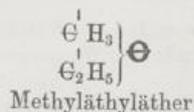
Aethyläther z. B. ist



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

Gemischte Aether sind Aether mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen, oder es sind Alkohole, deren typischer Wasserstoff durch ein anderes Alkoholradical als dasjenige welches sie bereits enthalten, ersetzt ist. Z. B.:

Gemischte Aether.



Auch nach den neueren Theorien finden die Aether eine ähnliche Auffassung. Die zwei freien Verwandtschaftseinheiten zweier einatomiger Alkoholradicale werden durch ein zweiwerthiges Θ -Atom gesättigt und dadurch beide Alkoholradicale zu einem gesättigten Molekül verankert. Z. B.:

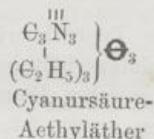
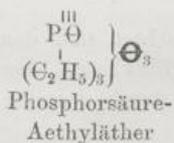
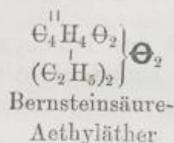
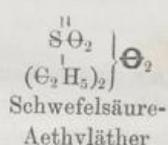
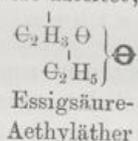
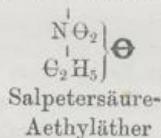


Zusammengesetzte Aether.

Zusammen-
gesetzte
Aether.

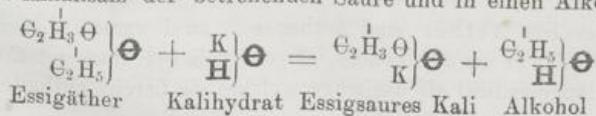
Man versteht darunter meist flüssige, flüchtige und durch charakteristische, zuweilen sehr liebliche Gerüche ausgezeichnete organische Verbindungen, über deren Constitution im Allgemeinen kein Zweifel bestehen kann. Es sind Salze, theils anorganischer theils organischer Säuren, welche an Stelle der Metalle Alkoholradicale enthalten.

Dieses Verhältniss drückt die Typentheorie aus, indem sie die zusammengesetzten Aether von dem einfachen oder multiplen Wassermolekül gerade so wie die Säuren selbst ableitet; z. B.:



die Radicaltheorie, indem sie die zusammengesetzten Aether als Säuren betrachtet, in welchen der Wasserstoff des Hydratwassers durch Alkoholradicale ersetzt ist, die neuere Theorie, indem man den Wasserstoff der Hydroxylgruppe sich durch Alkoholradicale ersetzt denkt.

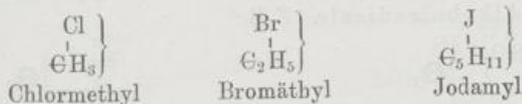
Die Umsetzungen der zusammengesetzten Aether sind denen der Salze vielfach analog. Mit den Hydraten der Alkalien behandelt gehen sie in ein Alkalisalz der betreffenden Säure und in einen Alkohol über:



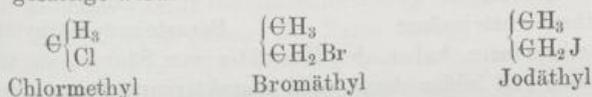
Ueber die Bildungsweisen der zusammengesetzten Aether wird im speciellen Theile gehandelt werden.

Haloidäther.

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



Nach der Structurtheorie sind es gesättigte Moleküle, welche dadurch entstehen, dass die freien Verwandtschaftseinheiten des Kerns durch Cl, Br und J gesättigt werden:



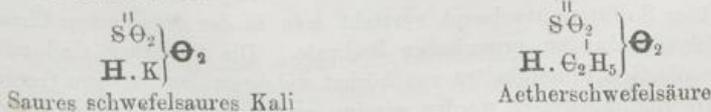
Ihr allgemeines Verhalten ist das der zusammengesetzten Aether und es giebt sich auch hierin die Analogie mit den Haloidsalzen zu erkennen, deren Verhalten ja auch dem der Sauerstoffsalze vielfach sehr ähnlich ist. Durch wässrige Alkalien zerfallen sie in Haloidmetall und Alkohol; z. B.:

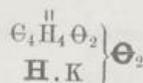


Aethersäuren.

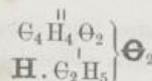
Man versteht darunter Verbindungen, welche den sauren Salzen ebenso analog sind, wie die zusammengesetzten Aether den neutralen Salzen. In der That entsprechen sie in ihrer Zusammensetzung vollkommen den sauren Salzen der mehrbasischen Säuren und werden ebensowohl von der Radical- als wie auch von der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

Man muss sie als saure Salze mehrbasischer, anorganischer, wie organischer Säuren betrachten, in welchen die Metalle durch Alkoholradicale ersetzt sind:





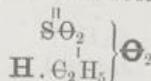
Saures bernsteinsaures Kali



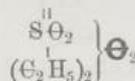
Aetherbernsteinsäure

Dreibasische Säuren bilden (vergl. S. 75) zwei Reihen saurer Salze. Sie bilden auch zwei Reihen von Aethersäuren.

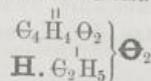
So wie aus den sauren Salzen mehrbasischer Säuren neutrale Salze entstehen, indem die noch unersetzten typischen H-Atome durch Metall ersetzt werden, so entstehen aus den Aethersäuren die zusammengesetzten Aether mehrbasischer Säuren durch Vertretung des noch freien typischen Wasserstoffs durch Alkoholradicale. Z. B.:



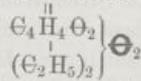
Aetherschwefelsäure



Neutraler Schwefelsäureäthyläther



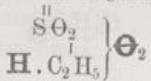
Aetherbernsteinsäure



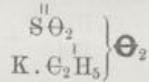
Bernsteinsäureäthyläther

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; mit anderen Worten: der noch unersetzte typische Wasserstoff derselben kann nicht nur durch Alkoholradicale, sondern auch durch Metalle ersetzt werden.

Aetherschwefelsäure giebt mit Kali z. B. ätherschwefelsaures Kali: ein krystallisirbares in Wasser lösliches Salz.



Aetherschwefelsäure



Aetherschwefelsaures Kali

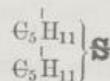
Sulfäther.

Sulfäther.

Schwefelverbindungen der Alkoholradicale, analog den Sulfuren der Metalle. Z. B.: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, Aethylsulfür; $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}$, Amylsulfür. Es sind gewissermassen Schwefelwasserstoffmoleküle, deren Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist, oder Aether, in denen der typische Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; z. B.:



Aethylsulfür

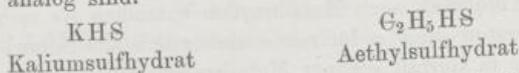


Amylsulfür

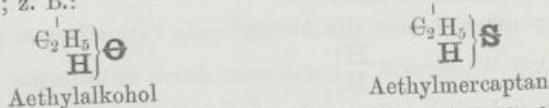
Unter Sulfuren überhaupt versteht man in der organischen Chemie Schwefelverbindungen organischer Radicale. Die Sulfäther sind meist farblose ölartige Flüssigkeiten von höchst widrigem lauchartigen Geruch. Ihre Bildungsweisen werden wir im speciellen Theile kennen lernen.

M e r c a p t a n e.

Man versteht darunter widrig riechende, flüssige und flüchtige Mercaptane. schwefelhaltige organische Verbindungen, die den Sulfhydraten der Metalle vollkommen analog sind.



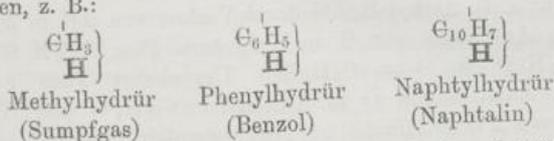
Es sind Sulfhydrate, deren Metalle durch Alkoholradicale substituirt sind, oder Alkohole, in welchen der typische Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; z. B.:



Mit Metalloxyden setzen sich die Mercaptane unter Abscheidung von Wasser in Verbindungen um, die als Doppelverbindungen von Alkohol-sulfuren 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 in der Vertretung des Wasserstoffs von 2 Mol. Mercaptan durch Quecksilber.

H y d r ü r e

nennt man gewisse Kohlenwasserstoffe, welche man als die Wasserstoff-verbindungen gewisser Alkoholradicale betrachten kann. Man bezeichnet sie häufig auch durch die Endsilbe ol, z. B. Toluol, Cumol, Cymol u. s. w., und erhält sie meist durch trockene Destillation einbasischer organischer Säuren mit Kalihydrat oder Natronkalk. Auch im leichten Steinkohlentheer und im amerikanischen Erdöl sind viele davon enthalten. Es sind meist ölige, stark lichtbrechende, flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten. Die Auffassung derselben als Hydrüre, d. h. als Wasserstoffverbindungen, z. B.:



ist aber häufig eine mehr schematische und mit den thatsächlichen Beziehungen nicht im Einklange stehende.

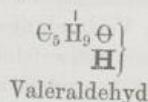
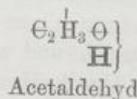
A l d e h y d e.

Aldehyde nennt man organische Verbindungen, die unter der Einwirkung oxydirender Agentien aus den einatomigen Alkoholen durch

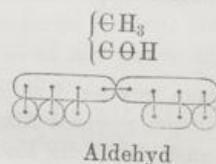
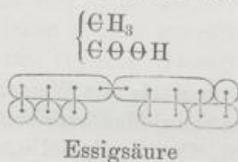
Austritt von 2 Atomen H, welche als Wasser fortgehen, entstehen (daher der Name von *Alkohol dehydrogenatus*). Ihre wesentlichsten Eigenschaften sind folgende:

Die Aldehyde sind meist flüssige und flüchtige Körper, die an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sehr rasch in eigenthümliche Säuren übergehen (vergl. 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, mit Ammoniak vereinigen sie sich zu krystallisirbaren Verbindungen, ebenso mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Die Typentheorie fasst die Aldehyde als Verbindungen auf, die sich von 1 Molekül Wasserstoff $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\}$ und zwar durch Substitution eines Atoms H durch ein einbasisches Säureradical ableiten; z. B.:



Nach der Lehre von der chemischen Structur erscheinen die Aldehyde als unvollkommene Säuremoleküle, sie enthalten statt der Hydroxylgruppe ein an den Kohlenstoffkern gebundenes Wasserstoffatom. Z. B.:



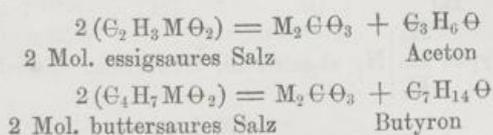
Durch Behandlung mit kaustischem Kalk, mit alkoholischer Kalilösung, oder mit Wasserstoff in *statu nascendi*, können die Aldehyde in die correspondirenden Alkohole zurückverwandelt werden. Sie entstehen übrigens nicht bloss durch Oxydation der Alkohole, sondern können auch aus den correspondirenden Säuren durch Reduction der letzteren erhalten werden. So geht z. B. Aethylalkohol durch Verlust von 2 H in Aldehyd, und dieses durch Aufnahme von Θ in Essigsäure über. $\text{C}_2\text{H}_6\Theta - 2\text{H} = \text{C}_2\text{H}_4\Theta$; $\text{C}_2\text{H}_4\Theta + \Theta = \text{C}_2\text{H}_4\Theta_2$. Umgekehrt aber kann Essigsäure durch Austritt von Θ in Aldehyd $= \text{C}_2\text{H}_4\Theta$ und dieses durch Einführung von 2 H in Alkohol zurückverwandelt werden.

Ketone oder Acetone.

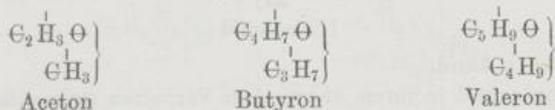
Ketone.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Gruppe von Körpern, die beim Erhitzen der Alkalisalze gewisser einbasischer organischer Säuren, der sogenannten Aldehydsäuren, erhalten werden, indem dabei zwei Moleküle der Säure 1 Atom Θ und 2 Atome Θ als Kohlensäure verlieren,

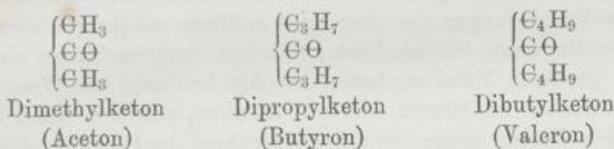
die an die Basis gebunden zurückbleibt, während 1 Molekül eines sogenannten Ketons oder Acetons entsteht:



Ueber die Constitution der Ketone, meist flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten, hat die Radicaltheorie keine zu allgemeinerer Anerkennung 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 Atom H durch ein einbasisches Säureradical, das andere durch ein einatomiges Alkoholradical vertreten ist; z. B.:



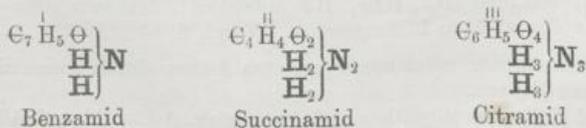
Die Theorie der chemischen Structur löst diese Formeln weiter auf:



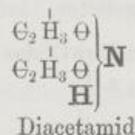
Durch Wasserstoff in *statu nascendi* gehen sie unter Aufnahme von 2 H in einen einatomigen Alkohl (Pseudoalkohl) mit gleichem Kohlenstoffgehalt über.

A m i d e.

Unter diesem Namen, mit welchem man die sogenannten Amidbasen Amide. nicht verwechseln darf, versteht man eine Gruppe meist krystallisirbarer Verbindungen, welche zuweilen aus den Ammoniumoxydsalzen organischer Säuren durch Austritt von 1 Molekül Wasser entstehen, aber auch auf mehrfach andere Weise, so namentlich durch Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch Säureradical gebildet werden und welche nun auch allgemein als Ammoniak aufgefasst werden, in welchem der Wasserstoff zum Theil durch Säureradical vertreten ist; z. B.:



Vom Typus $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ sich ableitende Amide werden auch wohl Monamide, vom Typus $\left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$ abgeleitete, Diamide, endlich vom Typus $\left. \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_3$ abstammende, Triamide genannt. Durch weitere Vertretung des noch unersetzten Wasserstoffs in diesen Amiden durch dieselben Säureradicale, oder andere, entstehen die sogenannten secundären und tertiären Amide. So ist z. B.:



ein secundäres Amid.

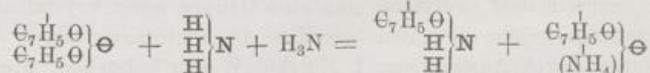
Die Amide sind in ihrem chemischen Verhalten zwieschlächtige Formen; vermöge ihrer Abstammung vom Ammoniak nähern sie sich den organischen Basen und gehen in der That mit Säuren, wengleich in der Regel lose Verbindungen ein, aber auch zu Basen zeigen sie, vermöge des in ihnen enthaltenen Säureradicals, Affinität und verbinden sich daher auch mit gewissen Metalloxyden unter Abscheidung von Wasser.

Beim Kochen mit Säuren oder mit Alkalien, zuweilen schon beim Erwärmen mit Wasser, gehen sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die Säuren der in ihnen enthaltenen Säureradicale und in Ammoniak über. Salpetrige Säure restituirt das Säurehydrat und zerlegt das Ammoniak in Wasser und Stickstoff.

Durch Erhitzen mit wasserentziehenden Agentien, z. B. mit Phosphorsäureanhydrid, verlieren sie H_2O und gehen in Nitrile über (s. unten).

Die wichtigeren Bildungsweisen der Amide sind nachstehende:

1. Einwirkung von Anhydriden auf Ammoniak. So giebt Benzoësäureanhydrid mit 2 Mol. Ammoniak Benzamid und benzoësäures Ammoniak:



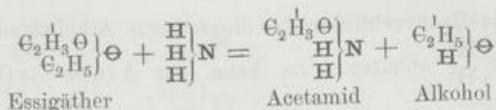
Benzoësäureanhydrid Ammoniak Benzamid Benzoësäures Ammoniak

2. Erhitzen der Ammoniaksalze für sich oder mit Phosphorsäureanhydrid, vergl. S. 65 u. 59.

3. Wechselseitige Zersetzung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Säureradicale mit Ammoniak, wobei H des Ammoniaks durch das Säureradical ersetzt wird, während HCl, HBr, HJ entstehen; demnach eine jener den Aminbasen völlig analoge Bildungsweise. Vergl. S. 64.

4. Zersetzung der zusammengesetzten Aether durch Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren.

So giebt Essigsäureäthyläther und Ammoniak, Acetamid und Alkohol:



Essigäther

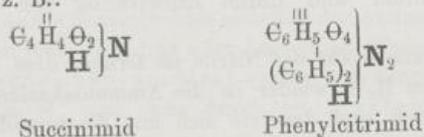
Acetamid

Alkohol

Imide

sind Verbindungen, entstanden aus Ammoniak durch Substitution von zwei Atomen H durch ein zweiatomiges Säureradical, oder Typus Am-

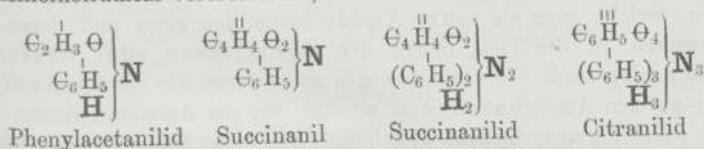
moniak: secundäre Form $\left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$, in welchem 3 Atome H durch ein dreiatomiges Säureradical und 2 Atome H durch zwei einatomige Radicale vertreten sind; z. B.:



Es sind demnach die Imide nichts weiter wie eine besondere Art secundärer oder tertiärer Amide.

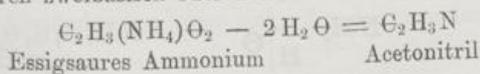
Anilide

ist man übereingekommen solche Amide zu nennen, in welchen der Wasserstoff des Ammoniaks zum Theil durch ein Säureradical, zum Theil durch ein Alkoholradical vertreten ist; z. B.:



Nitrile

nennt man Körper, welche aus den Ammoniumsalzen gewisser organischer Säuren durch Verlust von 2 Molekülen Wasser entstehen, wenn die Säure eine einbasische war, durch Verlust von 4 und respective 6 Molekülen, wenn die Säuren zweibasisch oder dreibasisch sind:

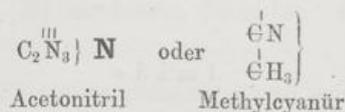


Essigsäures Ammonium

Acetonitril

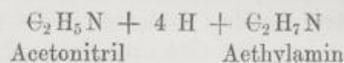
Die Nitrile können betrachtet werden und erscheinen nach gewissen Reactionen als Ammoniak, in welchem die 3 Atome H durch ein dreiatomiges Alkoholradical ersetzt sind, nach anderen Reactionen kann man

sie aber als die Cyanverbindungen einatomiger Alkoholradicale ansehen und vom Typus $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right\}$ ableiten. So kann das Acetonitril geschrieben werden:



Diesem Doppelgesichte, welches die Nitrile zeigen, entsprechen auch die Bildungsweisen; man erhält sie nämlich nicht nur in der oben angegebenen Weise aus den Ammoniumsalzen, sondern auch durch Einwirkung von Cyankalium auf die Jod- oder Bromverbindung von Alkoholradicalen. So erhält man das Propionitril, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$, durch Erhitzen von propionsaurem Ammonium und durch Einwirkung von Jodäthyl auf Cyankalium u. s. w.

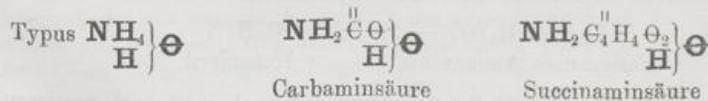
Charakteristisch für die Nitrile ist ferner, dass sie unter Aufnahme von 2 Molekülen $\text{H}_2\Theta$ wieder in die Ammoniaksalze der ursprünglichen Säuren übergehen und dass sie sich mit Wasserstoff in *statu nascendi* direct zu Aminbasen vereinigen.



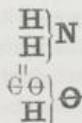
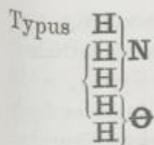
A m i n s ä u r e n .

Amin-
säuren.

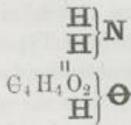
Man versteht darunter eine Gruppe stickstoffhaltiger organischer Säuren, welche man als saure Amide betrachten kann und deren Bildungsweisen in der That denen der eigentlichen oder neutralen Amide analog sind. Sie verhalten sich zu letzteren wie die Ammoniumbasen zu den Aminbasen und werden wie die Ammoniumbasen vom Typus Ammoniumoxyhydrat abgeleitet. Da aber dieser Typus derselbe ist wie der Typus Ammoniak-Wasser, so kann man der Anschauung über die Constitution der Aminsäuren einen zweifachen typischen Ausdruck geben. Man kann sie bezeichnen als Ammoniumoxyhydrat, in welchem 2 Atom H des Ammoniums durch ein zweibasisches Säureradical vertreten sind, oder man kann sagen, die Aminsäuren entstanden dadurch, dass die zwei Moleküle des Wassers und Ammoniaks durch ein, 2 Atom H dieser Moleküle vertretendes Säureradical zu einem Molekül vereinigt werden; z. B.:



oder:



Carbaminsäure



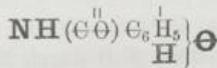
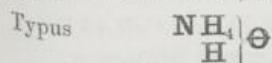
Succinaminsäure

Aminsäuren bilden sich: 1. durch Erhitzen der sauren Ammoniak-salze mehrbasischer Säuren; 2. durch Einwirkung von Anhydriden mehr-basischer Säuren auf Ammoniak; 3. durch Kochen von Imiden mit ver-dünntem Ammoniak.

Dies sind die allgemeineren Bildungsweisen.

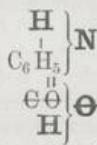
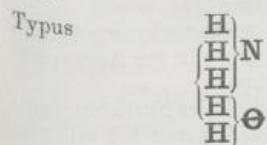
Aetheraminsäuren.

Die Aetheraminsäuren unterscheiden sich von den Aminsäuren dadurch, dass im Typus Ammoniumoxyhydrat oder Ammoniak-Wasser ausser zwei durch ein zweibasisches Säureradical vertretenen Atomen Wasserstoff noch ein drittes Atom H, und zwar durch ein einatomiges Alkohol-radical substituirt ist; z. B.:



Phenylcarbaminsäure

oder:



Phenylcarbaminsäure

Amidosäuren.

Man versteht darunter eine Reihe stickstoffhaltiger organischer Ver-bindungen, die zum Theil den Charakter von schwachen Säuren, zum Theil den sehr schwachen Basen zeigen. Doch können in beiden die typischen H-Atome ebensowohl durch Säureradicalen wie durch Metalle vertreten werden. Alanine pflegt man auch wohl jene Amidosäuren zu nennen, deren Charakter ein mehr elektropositiver ist und Amidosäuren im engeren Sinne diejenigen Glieder, bei welchen der saure Charakter mehr hervortritt.

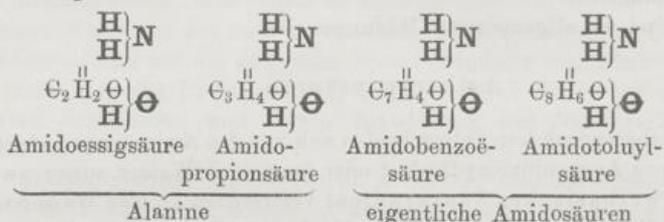
Alle diese Verbindungen leiten sich ab vom Typus Ammoniak-Wasser



und zwar in der Weise, dass 1 Atom H des Ammoniaks und 1 Atom

H des Wassers durch ein zweiatomiges Säureradical vertreten und dadurch die beiden Typen zusammengehalten sind. Von den eigentlichen Aminsäuren unterscheiden sie sich daher nicht durch ihren Typus, wohl aber dadurch, dass sie nicht wie diese starke Säuren sind und endlich dadurch, dass die Amidosäuren nicht mehr die ursprünglichen Säureradicalen enthalten, sondern Säureradicalen, welche 1 H weniger enthalten, wie die ursprünglichen, oder in denen das eine Atom H selbst wieder durch NH_2 (d. h. Amid) ersetzt wird. Letzterer Ausdruck erläutert besonders, warum diese Körper keine entschiedenen Säuren mehr sind.

Beispiele von Amidosäuren sind:



Die Amidoessigsäure enthält nicht mehr das Radical Acetyl $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, sondern das Radical $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, oder sie enthält das Radical $\text{C}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)\text{O}$, d. h. Acetyl, in welchem 1 H durch NH_2 (Amid) ersetzt ist, u. s. w.

Die Alanine sind Bestandtheile des Thierorganismus, oder Zersetzungsproducte von thierischen Stoffen. Künstlich erhält man sie:

1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf einfach gechlorte oder gebromte Säuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. 2. Synthetisch durch Behandlung der Ammoniakverbindungen der Aldehyde mit Blausäure und Salzsäure.

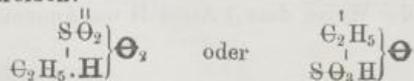
Die eigentlichen Amidosäuren werden durch Reduction der Nitrosäuren mittelst Wasserstoff in *statu nascendi* oder mittelst Schwefelwasserstoff erhalten.

Wir werden im Verlaufe des Werkes noch Gelegenheit haben, die Structur dieser Verbindungen vom Standpunkte der neueren Theorien zu beleuchten.

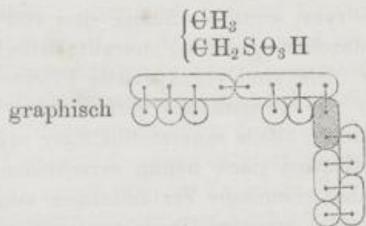
Sulfon-
säuren.

Sulfonsäuren

nennt man eine Reihe organischer schwefelhaltiger Säuren, die meist durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, oder Schwefelsäureanhydrid auf verschiedene organische Verbindungen entstehen, aber den Schwefel in anderer Bindung enthalten, wie die Aetherschwefelsäuren. Die letzteren sind als Schwefelsäuremoleküle zu betrachten, in welchen 1 Atom typischen Wasserstoffs durch Alkoholradicalen vertreten ist, oder man kann es auch wohl so ausdrücken: in den Aetherschwefelsäuren ist der Schwefelsäurerest SO_3H als einatomiges Radical an die Stelle von typischem Wasserstoff des Alkohols getreten. So kann man z. B. die Aethylschwefelsäure schreiben:



In den Sulfonsäuren dagegen ersetzt der Schwefelsäurerest SO_3H nicht Wasserstoff des Hydroxyls oder typischen Wasserstoff, sondern es hängt dieser Rest durch eine Verwandtschaftseinheit des Schwefels direct mit dem Kohlenstoffkern zusammen: er bildet eine direct mit dem Kohlenstoff verbundene sogenannte Seitenkette; z. B.:



Aethylsulfonsäure

Während die Aetherschwefelsäuren zwar ausgesprochene, aber im freien Zustande sehr wenig beständige Säuren sind, welche sehr leicht in Schwefelsäure und Aether zerfallen, sind die Sulfonsäuren meist schwierig zersetzbar und liefern bei der Zersetzung mit Alkalien schwefligsaures Alkali.

Je nachdem die Sulfonsäuren den Schwefelsäurerest SO_3H ein- oder zweimal enthalten, unterscheidet man Mono- und Disulfonsäuren.

Ausser den nun angeführten und erläuterten generischen Bezeichnungen, die sich auf Verbindungen beziehen, über deren Constitution sich bestimmte Anschauungen geltend gemacht haben, giebt 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, technischer oder pharmaceutischer Beziehung zweckmässig erscheint, sie gemeinsam abzuhandeln. Die wichtigeren solcher Gruppen sind folgende:

1. Kohlehydrate. — Man versteht darunter eine Reihe indifferenter, aus C , H und O bestehender Verbindungen, die in ihrem Verhalten einander nahe verwandt und so zusammengesetzt sind, dass sie H und O im Verhältnisse des Wassers enthalten, somit gewissermaassen als Hydrate des Kohlenstoffs angesehen werden könnten. Ihre allgemeine Formel ist $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_n$. Ihre chemische Constitution ist unbekannt. Ihre nähere Charakteristik siehe im speciellen Theile.

Kohlehydrate.

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 öartiger 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, zusammengesetzte Aether, 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.

Glucoside.

7. Glucoside. — 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, enthalten zuweilen auch N, sind Producte des Pflanzenlebens und es gehören hierher mehrere Gerbstoffe und Bitterstoffe, auch einige Harze.

Farbstoffe.

8. Farbstoffe oder Pigmente. — Meist aus C, H und O bestehende zuweilen auch N enthaltende amorphe oder krystallisirbare Materien von ausgezeichneter Farbe, oder fähig, unter gewissen Bedingungen in gefärbte Stoffe überzugehen. Sie sind meist Producte des Pflanzen- und Thierlebens und ihrer Zusammensetzung und chemischen Constitution nach

im Allgemeinen wenig bekannt. Die pflanzlichen Pigmente, so wie sie gewonnen und verwendet werden, sind Gemenge mehrerer, oft sehr verschiedener Verbindungen.

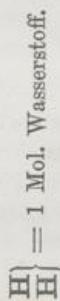
9. Albuminate. — Stoffe, die die wesentlichen und wichtigsten Bestandtheile des Blutes und Fleisches der Thiere bilden, auch im Pflanzenreiche vorkommen, aber noch nie auf künstlichem Wege erzeugt sind. Sie bestehen aus C, H, N, O und S, sind amorph oder organisirt und leiten sich alle vom Albumin oder Eiweissstoff, als ihrer Muttersubstanz, ab. Ihre chemische Constitution ist noch gänzlich unbekannt.

Die wesentlichen allgemeinen Eigenschaften dieser Familien werden im speciellen Theile noch näher erörtert werden.

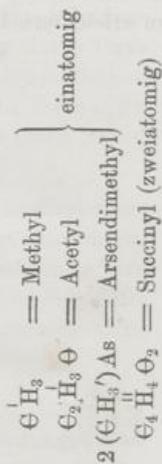
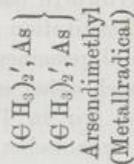
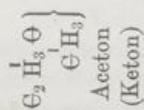
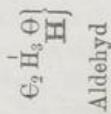
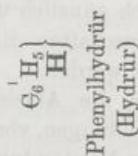
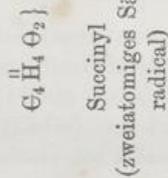
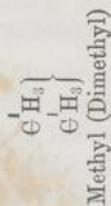
Nachstehend geben wir in Tabellen die Ableitung der, oben näher entwickelten Gruppen organischer Verbindungen, von den Typen der Gerhardt'schen Theorie, wodurch wir das Verständniss und die Uebersicht wesentlich zu fördern und die Einprägung des Systems überhaupt sehr zu erleichtern hoffen.

TABELLE I.

Typus Wasserstoff.



Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die einatomigen Radicale. 2. Die zweiatomigen Radicale. 3. Die einatomigen Hydrüre. 4. Die Aldehyde. 5. Die Ketone. 6. Gewisse Metallradicale; z. B.:



2 (C₂H₅)As = Arsendimethyl
 C₄H₄Θ₂ = Succinyl (zweiatomig)

T A B E L L E II.

Typus Chlorwasserstoff (Bromwasserstoff, Jodwasserstoff). ⁵	I.	II.	III.
	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right\}$
Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Haloidäther einatomiger Alkohole. 2. Die Chlorüre, Bromüre und Jodüre einatomiger Säureradiale. 3. Die Chlorüre etc. mehratomiger Alkohole. 4. Die Chlorüre mehrbasischer Säureradiale:	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$ Acetylchlorür (Haloidäther)	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$ Acetylchlorür (Chlorüre einbasischer Säureradiale)	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_1 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\}$ Aethylenchlorür (Haloidäther zweiatomiger Alkohole)
	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\}$ Succinylchlorür (Chlorüre zweibasischer Säuren)		$\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{Br}_3 \end{array} \right\}$ Glycerylbromür (Haloidäther dreiatomiger Alkohole)

C_2H_5	= Aethyl	} einatomig äq. 1 H
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	= Acetyl	
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$	= Succinyl	} zweiatomig äq. 2 H
C_2H_4	= Aethylen	
C_3H_5	= Glyceryl	

TABELLE III.

Typus Wasser.

Primäre Form $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} \ominus$

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

$\left. \begin{matrix} H_5 \\ H \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_5 \\ H_5 \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_3 \\ H \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} \ominus$
Aethylalkohol (Alkohole)	Aethyläther (Aether)	Essigsäure (einbasische Säuren)	Essigsäure Salze (Salze einbas. Säuren)	Essigsäure (einbasische Säuren)	Essigsäure Salze (Salze einbas. Säuren)
$\left. \begin{matrix} H_5 \\ H_{11} \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_4 \\ H_4 \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_4 \\ H_4 \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_4 \\ H_4 \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_4 \\ H_4 \end{matrix} \right\} \ominus$
Aethyl-Amyläther (gemischte Aether)	Essigsäureanhydrid (Anhydride einbasischer Säuren)	Milchsäureanhydrid (Anhydride zweibasischer Säuren)	Milchsäureanhydrid (Anhydride zweibasischer Säuren)	Milchsäureanhydrid (Anhydride zweibasischer Säuren)	Milchsäureanhydrid (Anhydride zweibasischer Säuren)
	$\left. \begin{matrix} H_5 \\ H_{11} \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_4 \\ H_4 \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_4 \\ H_4 \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_4 \\ H_4 \end{matrix} \right\} \ominus$	$\left. \begin{matrix} H_4 \\ H_4 \end{matrix} \right\} \ominus$
	= Aethyl	= Aethyl	= Aethyl	= Aethyl	= Aethyl
	= Amyl	= Amyl	= Amyl	= Amyl	= Amyl
	= Acetyl	= Acetyl	= Acetyl	= Acetyl	= Acetyl
	= Lactyl, zweiatomig, d. h. äq. 2 H	= Lactyl, zweiatomig, d. h. äq. 2 H	= Lactyl, zweiatomig, d. h. äq. 2 H	= Lactyl, zweiatomig, d. h. äq. 2 H	= Lactyl, zweiatomig, d. h. äq. 2 H
	= Aethylen, zweiatomig	= Aethylen, zweiatomig	= Aethylen, zweiatomig	= Aethylen, zweiatomig	= Aethylen, zweiatomig
	= ein beliebiges einatomiges Metall	= ein beliebiges einatomiges Metall	= ein beliebiges einatomiges Metall	= ein beliebiges einatomiges Metall	= ein beliebiges einatomiges Metall

TABELLE IV.

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

Typus Wasser

TABELLE V.

Typus Wasser.

Tertiäre Form $\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} \ominus_3$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die dreiatomigen Alkohole. 2. Die zusammengesetzten Aether dreiatomiger Alkohole. 3. Die dreibasischen Säuren und ihre Salze. 4. Die zusammengesetzten Aether dreibasischer Säuren. 5. Die Aethersäuren erster und zweiter Ordnung dreibasischer Säuren. 6. Die dreiatomigen zweibasischen Säuren und ihre Salze.

$\left. \begin{matrix} {}^{\text{III}}H_5 \\ H_3 \end{matrix} \right\} \ominus_3$	$\left. \begin{matrix} {}^{\text{III}}H_5 \\ (C_{16}H_{31}O)_2 \end{matrix} \right\} \ominus_3$	$\left. \begin{matrix} {}^{\text{III}}N_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} \ominus_3$	$\left. \begin{matrix} {}^{\text{III}}N_3 \\ M_3 \end{matrix} \right\} \ominus_3$	$\left. \begin{matrix} {}^{\text{III}}N_3 \\ H_2M \end{matrix} \right\} \ominus_3$	
Glycerin (dreiatomiger Alkohol)	Tripalmitin (zusammengesetzter Aether d. Glycerins)	Cyanursäure (dreibasische Säure)	Neutrale cyanur-saure Salze	Saure cyanur-saure Salze I. Ordnung	Saure cyanur-saure Salze II. Ordnung
$\left. \begin{matrix} {}^{\text{III}}P\Theta \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix} \right\} \ominus_3$	$\left. \begin{matrix} {}^{\text{III}}P\Theta \\ H(C_2H_5)_2 \end{matrix} \right\} \ominus_3$	$\left. \begin{matrix} {}^{\text{III}}P\Theta \\ H_2C_2H_5 \end{matrix} \right\} \ominus_3$	$\left. \begin{matrix} H \\ {}^{\text{III}}H_3O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} \ominus_3$	$\left. \begin{matrix} H \\ {}^{\text{III}}H_3O_2 \\ HM \end{matrix} \right\} \ominus_3$	
Phosphorsäureäther (zusammenges. Aether dreibasischer Säuren)	Diätherphosphor-säure (Aethersäure I. Ord.)	Aetherphosphorsäure (Aethersäure II. Ord.)	Aepfelsäure (dreiatom. zweibasische Säure)	Neutrale äpfelsaure Salze	Saure äpfelsaure Salze



= Glyceryl

= Tricyan

= Phosphoryl

= Aethyl, einatomig, äq. 1 H

= Malyl, dreiatomig, äq. 3 H

M = 1 Atom eines beliebigen einwerthigen Metalls

dreiatomig, äq. 3 H

einatomig, äq. 1 H

dreiatomig, äq. 3 H

$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$ = Malyl, dreiatomig, äq. 3 H
 M = 1 Atom eines beliebigen einwerthigen Metalls

TABELLE VI

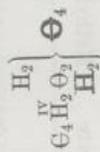
Quaternäre Form $\left. \begin{matrix} \text{H}_4 \\ \text{H}_4 \end{matrix} \right\} \ominus_4$

Typus Wasser.

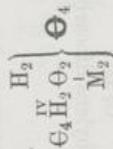
Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die vieratomigen Alkohole. 2. Die vieratomigen zweibasischen Säuren und ihre Salze. 3. Die Aether und Aethersäuren dieser Säuren.



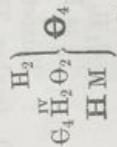
Erythrit
 (vieratomiger Alkohol)



Weinsäure
 (vieratomige zweibasische Säure)



Neutrale weinsaure
 Salze

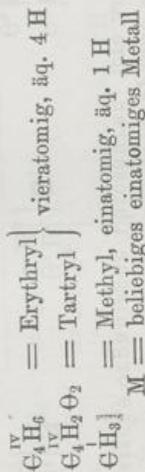


Saure weinsaure Salze



Weinsäure-Methyläther

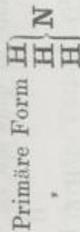
Methylweinsäure



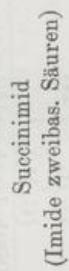
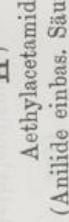
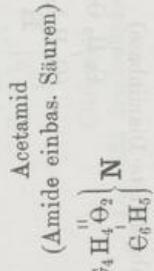
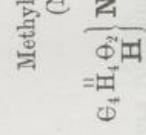
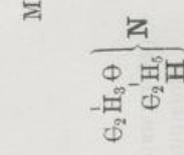
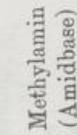
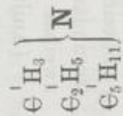
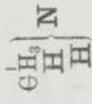
$\ominus H_3$ = Methyl, einatomig, äq. 1 H
M = ein beliebiges Metall (einatomig)

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 zweibasischer Säuren.



Succinimid

- $\ominus H_3$ = Methyl
- $\ominus_2 H_5$ = Aethyl
- $\ominus_5 H_{11}$ = Amyl
- $\ominus_6 H_5$ = Phenyl
- $\ominus_2 H_3 \ominus$ = Acetyl
- $\ominus_4 H_4 \ominus_2$ = Succinyl, zweiatomig, äq. 2 H

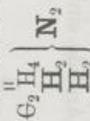
einatomig, äq. 1 H

TABELLE IX.

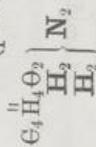
Typus Ammoniak.



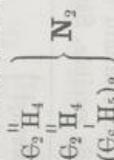
Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Diamine (primäre und abgeleitete), 2. Die Amide zweibasischer Säuren. 3. Die Anilide zweibasischer Säuren. 4. Die Imide und Anilimide dreibasischer Säuren.



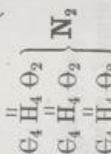
Aethylendiamin
(primäre Diaminbase)



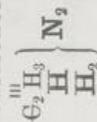
Succinamid
(primäre Amide
zweibas. Säuren)



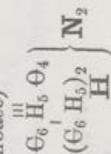
Diäthylphenyldiamin
(tertiäre Diaminbase)



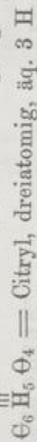
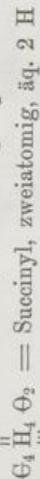
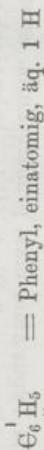
Trisuccinamid
(tertiäre Amide
zweibas. Säuren)
(Diazotüre)



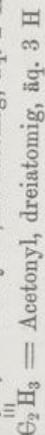
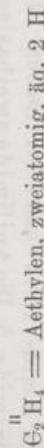
Acetonyldiamin
(abgeleitete Diaminbase)



Phenylcitrimid
(Imide oder Anilimide
dreibas. Säuren)



Das Citryl ist hier als dreiatomiges Radical, so wie auch in der folgenden Tabelle angenommen, während es nach neueren Untersuchungen allerdings auch als vieratomig betrachtet werden kann.



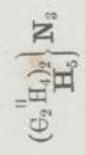
neueren Untersuchungen allerdings auch als vieratomig betrachtet werden kann.

TABELLE X.

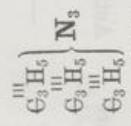
Tertiäre Form $\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} N_3$

Typus Ammoniak.

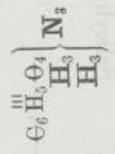
Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Triamine. 2. Die Amide dreibasischer Säuren. 3. Die Anilide dreibasischer Säuren.



Diäthylentriamin
(Triaminbase)



Cyanäthin
(Triaminbase)



Citramid
(Amide dreibasischer Säuren)

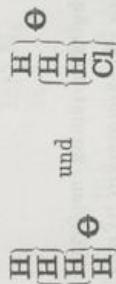


Citranilid
(Anilide dreibasischer Säuren)

- C_6H_5 = Phenyl, einatomig, äq. 1 H
- $C_6H_5O_4$ = Citryl, dreiatomig, äq. 3 H
- C_2H_4 = Aethylen, zweiatomig, äq. 2 H

TABELLE XI.

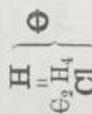
Typus Wasserstoff-Wasser
Chlorwasserstoff-Wasser.



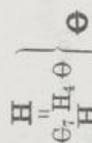
Von diesen Typen kann man ableiten: 1. Gewisse das Radical Sulfuryl enthaltende organische Säuren (Sulfonsäuren). 2. Die Oxychlorüre gewisser Radicale. 3. Die sogenannten Halbaldehyde und ihre Salze; z. B.:



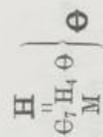
Methylsulfonsäure Phenylsulfonsäure



Aethylenoxychlorür



Salicylige Säure



Salicylgsaure Salze

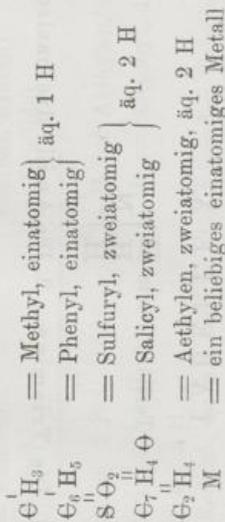
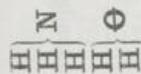
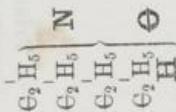


TABELLE XII.

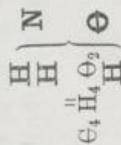
Typus Ammoniak-Wasser
(Ammoniumoxyhydrat).



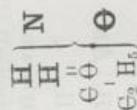
Von diesem gemischten Typus leiten sich ab: 1. Die Ammoniumbasen. 2. Die Aminsäuren. 3. Die Aetheraminsäuren. 4. Die Amidosäuren.



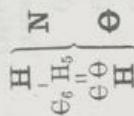
Teträthylumoxyhydrat
(Ammoniumbasen)



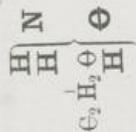
Succinaminsäure
(Aminsäuren)



Urethan
(Aether d. Carbaminsäure)



Phenylcarbaminsäure
(Aetheraminsäuren)



Amidoessigsäure

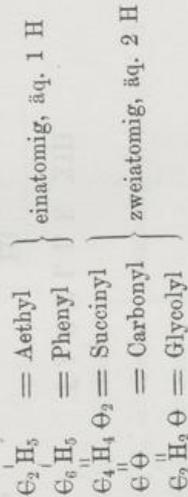
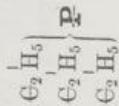


TABELLE XIII.

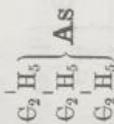
Typus Phosphorwasserstoff,
 Arsenwasserstoff,
 Antimonwasserstoff.



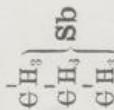
Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Phosphorbasen der Alkoholradicale. 2. Einige Arsen- und Antimonderivate der Alkoholradicale (Metallradicale).



Triäthylphosphin
 (Phosphorbase)



Triäthylarsin
 (Metallradical)



Trimethylstibin
 (Metallradical)

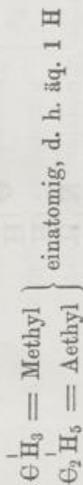
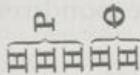
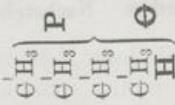


TABELLE XIV.

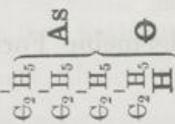
Typus Phosphorwasserstoff-Wasser.



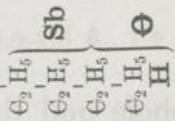
Von diesem Typus und den abgeleiteten, in denen der Phosphor durch Antimon oder Arsen ersetzt ist, leiten sich einige das Ammoniumoxydhydrat in seinem Verhalten nachahmende phosphor-, arsen- und antimonhaltige organische, stark basische Verbindungen ab:



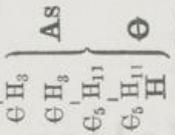
Phosphomethyl-
oxydhydrat



Arsenäthyl-
oxydhydrat



Stibäthyl-
oxydhydrat



Arsendimethyl-
diamylumoxydhydrat

