Erster Abschnitt.

Dieser Abschnitt soll die Zeit von Scheeles Entdeckungen bis zur ersten erfolgreichen Anwendung der quantitativen Analyse organischer Verbindung, also die Jahre 1770 bis 1810 umfassen. Während dieser Periode wurden wichtige Methoden aufgefunden, um die im Tier- und Pflanzenreich vorkommenden Substanzen zu isolieren und sie qualitativ zu untersuchen. Zugleich wurden eine Reihe interessanter neuer Umwandlungsprodukte erhalten. Da die Chemiker, die sich damals mit der organischen Chemie beschäftigten, meist aus dem Stand der Apotheker oder Ärzte hervorgingen, so stand die organische Chemie in höherem Maße als in späteren Jahrzehnten mit Pharmazie und Medizin in naher Beziehung. Dies zeigt sich namentlich in den Arbeiten von Scheele und denjenigen Forschern, die in ähnlicher Weise Untersuchungen ausführten.

Erstes Kapitel.

Scheeles Untersuchungen organischer Verbindungen.

Carl Wilhelm Scheele entstammt, wie Nordenskiöld in dem unten zitierten Werk genauer angegeben hat, einer angesehenen norddeutschen Familie. Sein Vater war Kaufmann in Stralsund, welches seit dem Westfälischen Frieden unter schwedischer Herrschaft stand. In dieser Stadt wurde er am 9. Dezember 1742 geboren. Da bei der reichen Kinderzahl sein Vater nicht imstande war, ihn studieren zu lassen, so trat er im Alter von vierzehn Jahren als Lehrling in eine Apotheke in Göteborg ein und verbrachte von da an sein Leben in Schweden. Während seines Aufenthalts in Göteborg hat er durch Selbststudium die umfangreichen Kenntnisse und die große Kunst des Experimentierens erworben, die ihn später befähigten, seine epochemachenden Entdeckungen zu machen. Er studierte die chemischen Werke, die in der Apotheke vorhanden waren, namentlich diejenigen von Kunckel und Naumann und wiederholte, sowie er Zeit hatte und häufig in der Nacht, die Experimente. Als 1765 die Apotheke in Göteborg in andere Hände überging, trat er zuerst

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0017-0
DFG

in Malmö, dann in Stockholm und 1770 in Upsala als Apothekergehilfe in Stellung. Im Sommer 1775 übernahm er in der kleinen schwedischen Stadt Köping die Verwaltung einer Apotheke, die er später käuflich erwarb. Anfangs hatte er mit Schwierigkeiten zu kämpfen, da die Apotheke verschuldet war, doch sein Fleiß und seine Sparsamkeit hat dieselben überwunden. Obwohl ihm 1776 von Friedrich dem Großen eine Berufung an die Akademie in Berlin angeboten wurde, blieb er bis zu seinem Tode in dem stillen Köping und widmete alle seine freie Zeit seinen experimentellen Untersuchungen. Nachdem er 1782 in seinem Hause durch einen Umbau bequeme Wohnräume und ein gutes Laboratorium eingerichtet hatte, verlebte er, wie Nordenskiöld mitteilt, ungestört und glücklich den Rest seiner Tage. Aber leider sollten sie nicht von langer Dauer sein; nur $43^1/_2$ Jahre alt ist Scheele am 21. Mai 1786 gestorben. Das von dem Geologen und Polarforscher A. E. Nordenskiöld herausgegebene umfangreiche Werk „Carl Wilhelm Scheele", welches 1892 in einer schwedischen und einer deutschen Ausgabe erschienen ist, enthält eine interessante Lebensbeschreibung des großen Chemikers und eine große Zahl von Briefen und Aufzeichnungen. Fast alle seine Briefe an seine schwedischen Freunde sowie seine Laboratoriumsnotizen sind in deutscher Sprache[1]) verfaßt. Aus denselben geht hervor, daß er schon in jungen Jahren selbständige Beobachtungen machte, die häufig später den Ausgangspunkt seiner Entdeckungen bildeten.

Seine Arbeiten sind meist in den Denkschriften der Stockholmer Akademie und auch in Crells chemischen Annalen, der ältesten chemischen Zeitschrift, veröffentlicht. Vollständig sind seine Abhandlungen 1788 lateinisch als „Opuscula chemica et physica" und deutsch durch Hermbstädt als „Scheeles sämmtliche physische und chemische Werke" veröffentlicht. Der zweite Band der letzteren enthält die organischen Arbeiten. Demselben sind die auf den folgenden Seiten enthaltenen Zitate und Titel der Abhandlungen entnommen.

Als erste Entdeckung ist es Scheele 1769 gelungen, die im Weinstein enthaltenen Säure zu isolieren. Dieses Resultat hat er nicht selbst veröffentlicht, sondern seinem Freunde Retzius, der die Versuche ergänzte und darüber an die Akademie berichtete, mitgeteilt. Hierüber hat Nordenskiöld in seinem Werk (S. XVI) folgendes angegeben: „Retzius' Abhandlung[2]) über die Weinsteinsäure wurde in Kongl. Vetenskaps-Akademiens Handlingar für das Jahr 1770 gedruckt. Scheeles Name wird hier zum ersten Male im Druck genannt. Er wird von Retzius als ein geschickter Student der Phar-

[1]) Auch sein Hauptwerk „Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer" hat Scheele in deutscher Sprache veröffentlicht.

[2]) Auf dem Titel der Abhandlung war Scheele nicht genannt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0018-6 DFG

mazie bezeichnet, auch wird angegeben, daß er durch Digestion des Weinsteins mit Kreide und durch Zersetzung der dabei mit Weinsteinsäure gesättigten Kreideerde mit Vitriolsäure eine völlig reine und liquide Weinsteinsäure erhalten habe, die in ihren chemischen Eigenschaften von allen anderen Säuren unterschieden sei." Scheele hat diese Entdeckung, welche den Ausgangspunkt seiner Gewinnungsmethode der in den Pflanzen vorhandenen Säuren bildet, erst in seiner Abhandlung über den Citronensaft erwähnt, aber seinem bescheidenen Charakter entsprechend, nicht hervorgehoben, daß sie von ihm herrührt.

Die erste Abhandlung auf dem Gebiete der organischen Chemie, die er selbst veröffentlichte, betrifft die Darstellung der Benzoesäure durch Kochen des Benzoeharzes mit Kalkmilch und Fällen der eingekochten Laugen mit Salzsäure. Sie gehört also zu dem Verfahren, die Kalksalze zum Isolieren vegetabilischer Säuren zu benutzen. Diese Arbeit ist 1775 unter dem Titel „Anmerkungen über das Benzoesalz" veröffentlicht, in der er die Bezeichnung Salz, entsprechend dem damaligen Gebrauch, für lösliche und krystallisierbare Substanzen benutzt. In dem darauffolgenden Jahre hat Scheele die Harnsäure entdeckt. Er zeigte, daß die Blasensteine in Alkalien löslich sind und daß durch Säuren dieselbe Materie wieder ausgefällt wird, also aus einer Säure, die er als Blasensteinsäure bezeichnete, bestehen. Auch beobachtete er schon, daß sie durch Salpetersäure, die er häufig als Reagens zur Umwandlung organischer Substanzen benutzte, in eine leicht lösliche Substanz verwandelt wird, die beim Abdampfen rot wird und auch die Haut rot färbt. Daß auch der menschliche Harn „immer etwas derselben Säure enthält", hat er ebenfalls beobachtet. Fourcroy nannte sie daher Acide urique, eine Bezeichnung, die in der Form von Harnsäure im Deutschen adoptiert wurde.

Im Jahre 1780 teilte Scheele mit, daß sich aus den sauren Molken nach Entfernen der übrigen Bestandteile eine Säure als Syrup erhalten läßt. Durch Darstellung verschiedener Salze überzeugte er sich, „daß die Milchsäure von einer besonderen Natur ist". Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker erhielt er eine Säure, die er Milchzuckersäure nannte. Dann beobachtete er, daß diese sich auch aus vegetabilischen Substanzen erhalten läßt. „Tragantschleim ließ, wenn man ihn mit Salpetersäure behandelt, ein weißes Pulver fallen, welches Milchzuckersäure war." Fourcroy, welcher diese Umwandlung auf verschiedene andere Pflanzenleime ausdehnte, prägte den Namen acide muqueux, das spätere acide mucique (Schleimsäure). Aus Scheeles Beobachtung ergab sich zum ersten Male, daß man eine organische Verbindung sowohl zu den vegetabilischen als zu den animalischen Stoffen rechnen kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0019-4 DFG

Als Scheele nach den Angaben des Grafen de Lauraguais den Essigäther durch wiederholtes Destillieren von Essigsäure und Alkohol darstellen wollte, ihm dies aber mißglückte, versuchte er eine neue Methode aufzufinden, was ihm auch vollständig gelungen ist. „Ich habe doch einen Weg gefunden, einen dergleichen Äther zu erhalten; man muß nur ein wenig von einer mineralischen Säure zusetzen und nachher die Destillation anstellen.“ Zur Gewinnung von Essigäther hat er sowohl Salzsäure wie Schwefelsäure benutzt und in gleicher Weise auch den vorher noch nicht bekannten Benzoeäther dargestellt. Auch machte er die Entdeckung, daß diese Ester sich durch Alkali zersetzen lassen und man so den Alkohol und die Säuren zurückgewinnen kann. So wurde seine Abhandlung „Versuche und Anmerkungen über den Äther“ (1782) von grundlegender Bedeutung für die Kenntnis der Ester, für ihre Darstellung und ihre Verseifung.

Zu den vorzüglichsten Arbeiten, mit denen Scheele die organische Chemie beschenkt hat, gehören die in den Jahren 1782 und 1783 veröffentlichten „Versuche über die färbende Materie im Berlinerblau“. Durch Destillation von Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure erhielt er eine in Wasser leicht lösliche Säure, die er als färbende Materie des Berlinerblaus bezeichnete. In seinen Briefen nannte er sie auch acidum berolinense. Die Bezeichnungen Berlinerblausäure, Blausäure und acide prussique kamen erst später in Gebrauch. Bei der Untersuchung verschiedener Salze derselben machte er die Beobachtung, daß mehrere derselben beim Erhitzen flüchtiges Alkali (Ammoniak) liefern. Als er dann bei einer Darstellung der Blausäure das erste, noch etwas warme Destillat in eine Flasche goß und zufällig ein brennendes Licht an die Öffnung kam, fingen die Gase im Rezipienten Feuer, aber, wie er hervorhob, ohne Knall. Nun untersuchte er, was bei dieser Verbrennung entsteht, und nachdem er gefunden hatte, daß sich Kohlensäure bildet, versuchte er aus Kohlensäure, Kohle und Ammoniak wieder Blausäure darzustellen. Er hat dies in folgender Weise beschrieben[1]:

„Ich mischte drei Löffel voll pulverisierter Kohle mit drei Löffel von pulverisiertem Weinsteinsalze[2]), tat die Mischung in einen Tiegel und eine gleiche in einen anderen Tiegel; beide Tiegel wurden zugleich zwischen glühende Kohlen gesetzt. Als beide Tiegel eine Viertelstunde durchgeglüht waren, schüttete ich die eine ganz glühend in acht Unzen Wasser. Mittlerweile nahm ich einige Stückchen Salmiak, welche eine halbe Unze wogen, rührte sie geschwind in die andere glühende Masse, drückte sie vorzüglich nach dem Boden hin und setzte den Tiegel wieder ins Feuer. Als nun nach einigen Minuten kein Salmiakrauch

[1]) Scheeles Werke II, S. 345.
[2]) D. h. Kaliumcarbonat.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0020-5 DFG

mehr merklich war, so schüttete ich die ganze Masse so glühend wie sie war, in acht Unzen Wasser. Nun seihete ich die erste Lauge durch und versuchte sie auf gewöhnliche Art mit Eisenvitriol und Säure, sie gab nur wenig oder gar kein Zeichen. Darauf seihete ich die letzte Lauge durch und versuchte sie mit Eisenvitriol; und als hinlänglich Säure hinzugesetzt war, zeigte es sich, daß es die beste Blutlauge war, indem sie sehr viel Berlinerblau gab. Ich pulverisierte Reisblei (Graphit), mischte es mit Laugensalz und verfuhr mit Salmiak wie vorher, wodurch ich eine mittelmäßige Blutlauge erhielt."

Diese Versuche darf man als die erste Synthese einer organischen Verbindung bezeichnen. Auch wurde sie von Scheele nicht zufällig, sondern infolge einer genialen Benutzung seiner Beobachtungen aufgefunden. Hervorzuheben ist, daß sie ihm gelang, obwohl er von den Anschauungen der Phlogistontheorie ausging.

In einer Abhandlung „Versuche über eine besondere Zuckermaterie" hat Scheele 1783 seine Entdeckung des Glycerins[1]) mitgeteilt. „Vermutlich ist es noch unbekannt, daß alle festen und ausgepreßten Öle von der Natur eine Süßigkeit haben, die durch ihr besonderes Verhalten und ihre Eigenschaft sich von den allgemein bekannten zuckerartigen Materien unterscheidet. Diese Süßigkeit zeigt sich, wenn man solche Öle mit Bleikalk und Wasser kocht, hier entsteht aus ihnen eine Masse, welche in den Apotheken unter dem Namen Emplastrum simplex bekannt ist." Zur Gewinnung dieser Süßigkeit hat er das vom Pflaster abgegossene Wasser filtriert und so lange gekocht, bis der Rest so dick wie Syrup war. Er gibt von derselben an, daß es ihm nicht gelungen ist, sie zum Krystallisieren zu bringen und daß sie nicht gärt. Durch Behandeln derselben mit Salpetersäure erhielt er dieselbe Säure, die er aus Rohrzucker dargestellt hatte, d. h. Oxalsäure.

Im Jahre 1784 hat er, anknüpfend an die von ihm aufgefundene Isolierung der Weinsäure, seine Beobachtungen über die in den Früchten vorkommenden Säuren mitgeteilt. In der Abhandlung „Über den Citronensaft und die Art ihn zu krystallisieren" weist er darauf hin, daß dies bisher deshalb nicht gelungen sei, weil der Saft offenbar etwas enthalte, was die Krystallisation der Säure erschwert, „es aber wahrscheinlich ist, daß alle vegetabilischen Säuren dazu nicht ungeeignet sind, wenn man nur den Weg findet, die fremden Beimengungen wegzuschaffen, welche diese Säure an der Krystallisation hindern. Vermittels Kreide läßt sich die Säure aus dem Weinstein abscheiden, denn hier entsteht ein Mittelsalz (calx tartarisata), welches in Wasser schwer aufzulösen ist; eben diese

[1]) Bis zur Prägung des Wortes Glycerin durch Chevreul wurde dasselbe als Scheeles Süß oder Ölsüß bezeichnet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0021-1 DFG

Eigenschaft hat auch der Citronensaft, seine Säure verbindet sich mit dem Kalk, von dem sich ebenfalls nur wenig in Wasser auflöst; hierbei geht weder etwas Gummöses noch Seifenartiges mit dem Kalk in Verbindung, sondern nur die reine Citronensäure, welche aber durch Vitriolsäure wieder abgeschieden werden kann."

Diese Untersuchung auf eine größere Zahl von Früchten und Beeren ausdehnend, entdeckte er 1785 die Äpfelsäure und ermittelte alsdann, welche der drei von ihm aufgefundenen Fruchtsäuren in verschiedenen Pflanzen vorkommen. Kurz vorher hatte er in der Abhandlung „Über die Bestandteile der Rhabarberwurzel und die Art die Sauerkleesäure zu bereiten" angegeben, daß in dieser Wurzel sowie in anderen offizinellen Wurzeln oxalsaurer Kalk vorkommt. Auch gelang es ihm jetzt, aus dem Kleesalz mittels Überführen ins Bleisalz die Oxalsäure darzustellen, und zugleich lieferte er den Beweis, daß die von ihm durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker erhaltene Säure, die Bergmann genauer untersucht und als Zuckersäure bezeichnet hatte, mit Oxalsäure identisch ist.

Scheeles letzte Abhandlung, „Sal essentiale gallarum oder Galläpfelsalz", welche er drei Monate vor seinem Tode der Akademie einschickte, betrifft wie seine erste Entdeckung die organische Chemie und zwar die Auffindung der Gallussäure. Hierüber hat er folgendes angegeben: „Zufälligerweise wurde ich vor einiger Zeit gewahr, daß in einem Galläpfelaufguß, welchen ich mit kaltem Wasser bereitet hatte, sich ein besonderer Niederschlag zu Boden setzte." Er suchte alsdann die Bedingungen zu ergründen, unter denen sich diese Säure bildet, und fand, daß sie sich ausscheidet, wenn ein Galläpfelaufguß längere Zeit bei warmer Temperatur an der Luft steht. Hieraus zog er die Folgerung, „daß das Salz in dem Aufguß schon gegenwärtig sein muß, ob es gleich auf dem gewöhnlichen Krystallisationswege nicht erhalten werden kann, weil es mit einigen gummösen oder anderen Teilen so genau verbunden ist, daß es ohne innerliche Bewegung oder Gärung nicht geschieden werden kann". So führte auch diese zufällige Beobachtung zu einer wichtigen Arbeit.

Im Laufe weniger Jahre hat Scheele neben seinen großen Entdeckungen auf anorganischem Gebiete grundlegende Untersuchungen organischer Verbindungen ausgeführt. Er hat neun organische Säuren und das Glycerin entdeckt und die erste organische Synthese, die der Blausäure, welche damals allgemein als eine animalische bezeichnet wurde, verwirklicht. Indem er die Gewinnung der im Pflanzen- und Tierreich vorhandenen Substanzen methodisch studierte, wurde er der Begründer jener Arbeitsweisen, die Fourcroy später als analyse immédiate bezeichnete. In allen Untersuchungen Scheeles zeigt sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0022-7 DFG

ein bewunderungswerter Scharfblick im Anstellen von Versuchen und eine selten große Zuverlässigkeit im Beobachten.

Über die Konstitution der organischen Verbindungen hat er sich in den im zweiten Band seiner Werke enthaltenen Abhandlungen nicht ausgesprochen. Dagegen findet sich in seinem Buch „Abhandlung von der Luft und dem Feuer" die Ansicht, daß die vegetabilischen Säuren sowie die Öle aus Wasser, Kohlensäure und Phlogiston zusammengesetzt sind[1]). Den Ideen Lavoisiers hat er sich nicht angeschlossen, doch geht aus Briefen an Bergmann und aus einer Abhandlung „Neuere Beobachtungen über Luft und Feuer" aus dem Jahre 1785, also seinem letzten Lebensjahr, hervor, daß er sich bemüht hatte, in das Verständnis der neuen Lehre einzudringen. Ehe diese vollständig vorlag, drei Jahre ehe Lavoisier seinen Traité veröffentlichte, hatte ihn der Tod der Wissenschaft entrissen.

Zweites Kapitel.

Lavoisiers Einfluß auf die organische Chemie.

Außerordentlich verschieden von dem bescheidenen Lebenslauf Scheeles hat sich derjenige des nur einige Monate jüngeren Antoine Laurent Lavoisier entwickelt. Am 23. August 1743 zu Paris geboren, hat dieser von Jugend an in glänzenden Verhältnissen gelebt. Nachdem er anfangs Jura studiert und 1764 die Licence en droit erworben, widmete er sich ganz den Naturwissenschaften, mit denen er sich schon vorher mit Vorliebe beschäftigt hatte. Er besuchte die Vorlesungen von Rouelle, der im 18. Jahrhundert in Paris eine hervorragende Stellung als Professor einnahm und machte sich in dessen Laboratorium mit den Manipulationen der Chemie vertraut. Bereits 1764 hat er durch die Beantwortung einer von der Akademie gestellten Preisaufgabe über die Beleuchtung von Paris in hohem Maße die Aufmerksamkeit auf sich gezogen und 1765 übergab er der Akademie seine erste chemische Abhandlung, Analyse du gypse. Ehe er das fünfundzwanzigste Lebensjahr vollendet hatte, wählte ihn die Académie des Sciences zu ihrem Mitglied. Bald darauf trat er in die Administration der Ferme générale, einer Finanzgesellschaft, welcher der Staat die Erhebung der indirekten Steuern übertragen hatte, ein. Diese Stellung verschaffte ihm die Unabhängigkeit, sich seinen Studien zu widmen, und die Mittel, sein Laboratorium in glänzender Weise einzurichten. Leider sollte diese Stellung während der Schreckensherrschaft für ihn verhängnisvoll werden. Trotz seiner großen Verdienste um die Wissenschaft und sein Vaterland wurde er, noch

[1]) Scheeles Werke Bd. I, S. 161 und Ostwalds Klassiker Nr. 58, S. 63.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0023-3 DFG

nicht ganz 51 Jahre alt, am 8. Mai 1794 durch die Guillotine seiner großartigen Tätigkeit entrissen. Ausführlich ist das Leben und Schaffen des großen Forschers in einem interessanten Werk: Lavoisier, par Edouard Grimaux (Paris 1888) beschrieben.

In dem Jahre 1770, also zu derselben Zeit, in der Scheeles erste Entdeckung bekannt wurde, hat Lavoisier jene Untersuchungen begonnen, die den Ausgangspunkt seiner Reform des ganzen chemischen Systems bilden und durch die auch eine neue Auffassung über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen begründet wurde. Er zeigte nicht nur, aus welchen Elementen die organischen Verbindungen bestehen, sondern gab auch als erster den Weg an, der es später möglich machte, ihre quantitative Zusammensetzung zu ermitteln, was in dem vierten Kapitel näher zu besprechen ist.

Wie bei den anorganischen Verbindungen hat Lavoisier auch bei den organischen sein theoretisches System auf den Sauerstoff aufgebaut. Entsprechend dem von ihm in Gemeinschaft mit Guyton de Morveau, Berthollet und Fourcroy bei Ausarbeitung der chemischen Nomenklatur gemachten Vorschlag, die mit dem Sauerstoff verbundenen Körper als Base acidifiable oder kurz als Radical zu bezeichnen, hat er diesen Begriff auch auf die organischen Verbindungen angewandt. Er hat dies in seinem 1789 erschienenen Traité élémentaire de chimie[1]) folgendermaßen entwickelt:

„J'ai déjà fait observer que, dans le règne minéral presque tous les radicaux oxydables et acidifiables étaient simples; que dans le règne végétal au contraire, et surtout dans le règne animal, il n'en existait presque pas qui ne fussent composés au moins de deux substances, d'hydrogène et de carbone; que souvent l'azote et le phosphore s'y réunissaient, et qu'il en résultait des radicaux à quatre bases. Les oxydes et acides animaux et végétaux peuvent différer entre eux, 1° par le nombre des principes acidifiants qui constituent leur base; 2° par la différente proportion de ces principes; 3° par le différent degré d'oxygénation; ce qui suffit et au-de-là pour expliquer le grand nombre de variétés qui nous présente la nature."

Lavoisier hat auch die Frage aufgeworfen, ob es möglich sei, die Namen der organischen Verbindungen und speziell die der Säuren so zu bilden wie die der anorganischen, z. B. durch Benennungen wie acide hydrocarbonique, hydrocarboneux, carbone-hydreux, carbonhydrique usw., ist aber zur Ansicht gelangt, daß ein derartiges System nicht möglich ist und man die älteren Bezeichnungen beibehalten, aber insofern modifizieren solle, daß dieselben Endungen eux und ique, wie z. B. bei sulfureux und sulfurique, in Anwendung kommen; „de terminer en eux la dénomination de ceux dans lesquels nous

[1]) Bd. I, S. 209.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0024-9 DFG

soupçonnons que le principe acidifiable est en excès et terminer au contraire en ique le nom de ceux dans lesquels nous avons lieu de croire que l'oxygène est prédominant". Für die organischen Säuren kam nach und nach aber die Endung eux in Wegfall. Die deutschen Bezeichnungen von Oxalsäure, Benzoesäure usw. entsprachen dann den französischen acide oxalique, benzoique usw. Die in den Säuren mit Sauerstoff verbundenen Gruppen bezeichnete Lavoisier als deren Radikale, z. B. radical oxalique, radical benzoique. Substanzen wie Zucker, Stärkemehl und Gummi betrachtete er als Oxyde von Radikalen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen und durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in Säuren übergehen. Folgender Satz:[1]) „Quand on veut obtenir l'acide oxalique pur, il faut le former artificiellement, et on y parvient en oxygénant le sucre qui parait être le véritable radical oxalique", wörtlich aufgefaßt, scheint dafür zu sprechen, daß er auch schon sauerstoffhaltige Radikale in Betracht zog. Dies stimmt aber mit seinen sonstigen Darlegungen nicht überein. H. Kopp[2]) hat daher, und wohl mit Recht, darauf hingewiesen, daß Lavoisier nur angeben wollte, daß in der Oxalsäure dasselbe Radikal wie im Zucker vorhanden sei.

Eigentliche Untersuchungen organischer Verbindungen hat Lavoisier nicht ausgeführt, dagegen schon versucht, den Verlauf der Gärung durch quantitative Berechnungen zu ermitteln. Obgleich der absolute Alkohol noch nicht bekannt war und Lavoisier auch von ganz unrichtigen Zahlen für die Zusammensetzung des Zuckers ausging, gelangte er doch zu einer klaren Ansicht über die Bildung von Alkohol und Kohlensäure[3]).

„Les effets de la fermentation vineuse se réduisent donc à séparer en deux portions le sucre qui est un oxyde; à oxygéner l'une au dépens de l'autre pour en former de l'acide carbonique; à désoxygéner l'autre en faveur de la première pour en former une substance combustible qui est l'alcool: en sorte que, s'il était possible de recombiner ces deux substances, l'alcool et l'acide carbonique, on reformerait le sucre."

Drittes Kapitel.

Untersuchungen vegetabilischer und animalischer Stoffe nach Scheeles Tod bis 1810.

Von den beiden Richtungen des Studiums organischer Verbindungen, der qualitativen, wie sie Scheele begründete, und der quantitativen, wie sie Lavoisier erstrebte, kam im 18. Jahrhundert

[1]) Traité I, 293.
[2]) Ostwalds Klassiker Nr. 22, S. 35.
[3]) Traité I, p. 150.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0025-4 DFG

und in der Zeit bis 1810 nur die erstere zur Anwendung. Von den Chemikern, die sich mit der Isolierung und Unterscheidung sowie Umwandlung der im Pflanzen- und Tierreich vorkommenden Stoffe beschäftigten, sind in erster Linie Fourcroy und Vauquelin zu nennen. Beiden ist es gelungen, obwohl sie anfangs mit Not zu kämpfen hatten, durch ihre Persönlichkeit und energisches Streben zu hervorragenden Stellungen zu gelangen.

Antoine François de Fourcroy (1755—1809) zu Paris geboren, entstammte einer adligen, aber vollkommen verarmten Familie, so daß er im Alter von vierzehn Jahren eine kleine Stelle als Kopist annehmen mußte, bis ein Freund seines Vaters es ihm möglich machte, Medizin zu studieren. Seit dem Anfang seiner Studienzeit beschäftigte er sich mit Vorliebe mit Chemie und veröffentlichte 1781 sein erstes Werk: Leçons d'histoire naturelle et de chimie. 1784 wurde er Nachfolger von Macquer am Jardin du roi[1]). Zur Zeit der Revolution und unter dem Kaiserreich nahm er eifrigen Anteil an der Reorganisation des öffentlichen Unterrichts. Wie Cuvier in seinen Eloges berichtete, war Fourcroy ebenso unermüdlich in seinem Kabinett wie in seinem Laboratorium. Ein Beweis für seine Arbeitskraft liefert sein umfangreiches Werk „Système des Connaissances chimiques", dessen zehn Bände alle die Jahresangabe, brumaire an IX (1801) enthalten. In demselben ist das gesamte Wissen der theoretischen und der angewandten Chemie vollständig, jedoch in etwas breiter Schreibweise, abgehandelt. Demselben ist es wesentlich zu verdanken, daß die Namen der organischen Verbindungen zweckmäßiger gewählt oder gekürzt wurden, wie die Worte urée, acide urique, acide prussique usw. beweisen

Fourcroys Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Chemie betreffen meist Substanzen, die für die Medizin Interesse haben und sind zum größten Teil in Gemeinschaft mit Louis Nicolas Vauquelin ausgeführt. Dieser bedeutende Chemiker war 1763 in der Normandie geboren und ist 1829 gestorben. Als Sohn eines kleinen Bauern hatte er nur eine Dorfschule besucht und war dann, dreizehn Jahre alt, nach Rouen gewandert, wo er bei einem Apotheker Beschäftigung fand. Dieser gab einigen Personen Unterricht in Chemie. Vauquelin hörte dieselben im geheimen mit an und machte sich Notizen. Als sein Herr dies merkte, nahm er ihm die Hefte weg und machte ihm heftige Vorwürfe, was ihn veranlaßte, mit sechs geliehenen Franken nach Paris zu wandern. Daselbst ging es ihm anfangs sehr schlecht, er erkrankte und war ganz ohne Mittel. Glücklicherweise nahm sich ein Apotheker seiner an und verschaffte ihm eine Stelle bei Fourcroy. Zuerst Diener, dann Schüler und Mitarbeiter wurde er dessen intimer

[1]) Später Jardin des plantes genannt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0026-0 DFG

Freund. Neun Jahre blieb er bei demselben. Er wurde dann Professor an der Ecole des mines, später am Collège de France, am Jardin des plantes und der Faculté de Médecine. In seine Laboratorien nahm er Zöglinge auf und errichtete eins der ersten Unterrichtslaboratorien. In demselben haben sich eine Reihe hervorragender Chemiker, wie Thénard, Chevreul, Orfila, Braconnot, Payen, Pelletier und Caventou ausgebildet. Über fünfzig wissenschaftliche Arbeiten haben Fourcroy und Vauquelin gemeinschaftlich veröffentlicht. Über dieses Zusammenarbeiten sagte Cuvier in seinen Eloges: „Dans leurs écrits on reconnait à la fois les vues étendues de Fourcroy, le desir de tout attaquer, de tout connaître qui formait un des caractères de son esprit et le sang-froid, l'activité calme mais soutenue et toujours ingénieuse, par laquelle Vauquelin l'aidait à atteindre son but."

Bei ihren Harnuntersuchungen haben sie zuerst den Harnstoff rein dargestellt. Von der im Harn der Pflanzenfresser enthaltenen, schon von Rouelle beobachteten Säure gaben sie 1797 an, daß dieselbe mit Benzoesäure identisch ist. Dieses trug mit dazu bei, daß später die Chemie der Tierstoffe mit der der Pf anzenstoffe verschmolzen wurde. Längere Zeit wurde angenommen, daß jene Säure Benzoesäure sei, bis Liebig 1829 zeigte, daß sie stickstoffhaltig ist und ihr den Namen Hippursäure gab. Am Ende des achtzehnten Jahrhunderts wiesen Fourcroy und Vauquelin nach, daß der sog. Schwefeläther (éther sulfurique) keinen Schwefel enthält und stellten die Ansicht auf, daß bei der Ätherbildung die Schwefelsäure infolge ihrer disponierenden Affinität dem Alkohol die Elemente entzieht, welche das Wasser bilden, das gleichzeitig mit dem Äther entsteht. Manche älteren Beobachtungen wurden durch die beiden Chemiker ergänzt oder berichtigt. So wiesen sie 1800 nach, daß die bei der trockenen Destillation des Holzes entstehende Säure, acide pyroligneux, keine eigentümliche Substanz, sondern mit brenzlichen Stoffen verunreinigte Essigsäure ist.

Später hat dann Vauquelin neben seinen vortrefflichen Arbeiten auf anorganischem Gebiet noch viele wenig untersuchte organische Verbindungen oder solche, deren Existenz zweifelhaft war, genauer erforscht, wobei er erfolgreich die Arbeitsweisen von Scheele in Anwendung brachte, doch hat er dessen Zuverlässigkeit im Beobachten nicht erreicht. Hervorgehoben sei noch, daß er und Buniva 1800 das Allantoin und er 1805 in Gemeinschaft mit Robiquet das Asparagin entdeckte.

Die Zahl der seit Scheeles Tod bis zu den ersten Jahren des neunzehnten Jahrhunderts neuentdeckten organischen Verbindungen war eine recht bescheidene. Aus dem von Hermbstädt 1785 beschriebe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0027-6 DFG

nen Chinasalz stellte F. Chr. Hofmann, Apotheker in Leer, 1790 eine Säure dar, von der er nachwies, daß sie von allen bekannten Säuren verschieden sei. Vauquelin, der sie 1805 genauer untersuchte, nannte sie acide Kinique, Chinasäure. Sie war die einzige während dieser Zeit aus einem Pflanzenprodukt isolierte Säure. Reichlicher waren die mittelst Salpetersäure aus vegetabilischen Stoffen erhaltenen Umwandlungsprodukte. 1785 entdeckte Kosegarten die Kampfersäure, 1787 Brugnatelli die Korksäure. Aus Indigo hatte J. M. Hausmann 1788 die Pikrinsäure erhalten, welche Welter 1799 auch aus Seide darstellte und die dann meist als Weltersches Bitter bezeichnet wurde. Für die durch trockne Destillation aus Weinstein erhaltene Säure, die von einigen als Salpetersäure und von andren als Salzsäure angesehen wurde, zeigte de Morveau, daß sie eine eigentümliche vegetabilische Säure ist. Er prägte für dieselbe den Namen acide pyrotartrique, entsprechend dem von ihm in seiner Denkschrift über Nomenklatur gemachten Vorschlag zur Benennung der durch trockne Destillation gebildeten Substanzen, die früher meist als esprits empyromatiques bezeichnet wurden, die Vorsilbe pyro anzuwenden. Im Deutschen wurde meist diese Vorsilbe durch Brenz übersetzt und jene Säure daher als Brenzweinsäure bezeichnet. Auch erhielt jetzt die beim Erhitzen von Schleimsäure schon von Scheele erhaltene saure Substanz den Namen acide pyromuqueux resp. Brenzschleimsäure. Von neuen animalischen Säuren ist die durch trockene Destillation der Fette von Thénard 1802 aufgefundene Sebacinsäure (acide sébacique) zu erwähnen.

Ende des 18. Jahrhunderts erfolgte die Entdeckung, daß auch im Mineralreich eine organische Säure vorkommt. Als Klaproth[1]) den kurze Zeit vorher von dem Geologen A. G. Werner aufgefundenen Honigstein chemisch untersuchte, ergab sich die interessante Tatsache, daß dieses Mineral aus dem Thonerdesalz einer Säure besteht, die Klaproth sofort der Eigenschaft wegen als eine vegetabilische bezeichnete[2]). „Da nun die Säure des Honigsteins sich als eine aus Sauer-, Kohlen- und Wasserstoff zusammengesetzte und daher durch

[1]) Martin Heinrich Klaproth, geboren am 1. Dezember 1743 zu Wernigerode, war also mit Scheele fast gleichalterig und gehört auch zu den aus dem Apothekerstand hervorgegangenen Chemikern. Nachdem er 1771 die Verwaltung einer Apotheke in Berlin übernommen hatte, konnte er, seiner Neigung folgend, sich so eingehend mit wissenschaftlichen Untersuchungen befassen, daß er 1787 Mitglied der Akademie der Wissenschaften und Professor an der Artillerie-Akademie wurde. Bei der Errichtung der Universität Berlin wurde er ordentlicher Professor der Chemie. Berzelius hat ihn in seinen biographischen Aufzeichnungen (Kahlbaums Monographien Heft 7, S. 37) als den größten analytischen Chemiker Europas bezeichnet. Klaproth starb am 1. Januar 1817.

[2]) Mit. d. Akademie 13. Juni 1799, Crells A. 1800, I, 1.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0028-2 DFG

Feuer leicht zerstörbare Säure zu erkennen gibt, dabei aber in ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften mit keiner der jetzt bekannten Säuren übereinstimmt, so würde sie demnach unter den vegetabilischen Säuren als eine Säure von eigener Natur, und zwar vorerst noch unter dem Namen Honigsteinsäure (Acidum mellilithicum) aufzuführen sein."

Zu Anfang des neunzehnten Jahrhunderts bestand jene am besten untersuchte Gruppe organischer Verbindungen nur aus zwanzig mit Sicherheit bekannten Säuren. Der einzige Alkohol war der Weingeist, der 1796 von Tobias Lowitz, Apotheker in Petersburg, zum erstenmal wasserfrei dargestellt wurde. Von diesem Chemiker war 1792 auch zuerst angegeben worden, daß im Honig zwei Zuckerarten vorkommen, die vom Rohrzucker verschieden sind. Genauer hat aber die einzelnen Zucker erst Proust, nachdem er 1806 den Mannit entdeckt hatte, unterschieden.

Am Ende des 18. Jahrhunderts hat Achard das von seinem Lehrer Marggraf entdeckte Vorkommen von Zucker in den Rüben technisch zu verwerten gesucht und 1801 die erste Runkelrübenzuckerfabrik in Schlesien gegründet. Seine Bemühungen hatten anfangs mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen und erlangten erst durch die Kontinentalsperre Erfolg. Nach dem Aufhören derselben gingen aber die meisten Fabriken, sowohl die in Deutschland wie die infolge großer Unterstützungen durch Napoleon in Frankreich entstandenen, wieder ein. Einen neuen Aufschwung erlangte diese wichtige Industrie erst seit Mitte der zwanziger Jahre, nachdem Verbesserungen in der Kultur der Rüben wie der Fabrikationsverfahren sie lebensfähig gemacht hatten.

Vor dem Jahre 1800 war mit Sicherheit nur ein Kohlenwasserstoff bekannt. Die holländischen Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Niewland und Lauwenbugh hatten 1795 den Nachweis geführt, daß das aus Weingeist durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehende Gas keinen Sauerstoff enthält und nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Auch hatten sie die Beobachtung gemacht, daß dasselbe sich mit Chlor zu einem ölartigen Körper verbindet, weshalb sie ihm den Namen gaz huileux gaben, den Fourcroy in gaz oléfiant (ölbildendes Gas) abänderte. Die Chlorverbindung wurde liqueur des Hollandais oder Öl der holländischen Chemiker genannt.

In dem für die Entwicklung der anorganischen Chemie und der theoretischen Ansichten so bedeutungsvollen ersten Dezennium des 19. Jahrhunderts, hat die organische Chemie verhältnismäßig nur geringe Fortschritte gemacht. Das Interesse der Chemiker hatte sich fast ausschließlich jenen anderen Problemen zugewandt. Berthollet

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0029-0 DFG

hatte 1803 sein klassisches Werk Essai de statique chimique veröffentlicht. Proust, der schon 1799 auf Grund seiner Analysen zu dem Gesetz der konstanten Proportionen gelangt war, hatte dieses in der berühmten, während der Jahre 1801—1808 dauernden Kontroverse mit Berthollet siegreich zur Anerkennung gebracht, wozu auch die Untersuchungen von Klaproth und Vauquelin beitrugen. In der gleichen Zeit gelangte Dalton zu dem Gesetz der multiplen Proportionen und zur Aufstellung seiner epochemachenden Atomtheorie, über die er 1804 mündlich die erste Mitteilung machte. Im Jahre 1807 hat Humphry Davy seine berühmte Entdeckung, daß sich durch elektrolytische Zerlegung aus den fixen Alkalien die in ihnen enthaltenen Metalle isolieren lassen, mitgeteilt. 1808 gelangte Gay-Lussac zu seinem wichtigen Volumgesetz und daran anschließend 1811 zu der ältesten Methode Dampfdichten zu bestimmen. Bald darauf führten Untersuchungen, die dieser Forscher in Gemeinschaft mit Thénard machte, sowie solche von H. Davy zur Erkenntnis, daß das Chlor als ein Element anzusehen sei. 1810 hat Berzelius die erste seiner klassischen Abhandlungen „Über die bestimmten Verhältnisse, nach welchen die Bestandteile der unorganischen Natur verbunden sind" veröffentlicht, und 1811 stellte Avogadro die nach seinem Namen bezeichnete Theorie auf.

Diesen großen Errungenschaften gegenüber standen die Arbeiten über organische Chemie sehr zurück und erlangten erst einen größeren Aufschwung, als die quantitative Elementaranalyse zur Anwendung kam.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0030-1 DFG