Zweiter Abschnitt.

In diesem Abschnitt sollen die Untersuchungen besprochen werden, die von 1810 bis Mitte der zwanziger Jahre ausgeführt oder wenigstens in Angriff genommen wurden. Des Zusammenhangs wegen hat es sich aber nicht vermeiden lassen, an einigen Stellen, wie namentlich in den Kapiteln über Elementaranalyse und über die Oxydation des Alkohols, diese Grenze zu überschreiten und neben den Arbeiten von Chemikern, die vor dem Jahre 1800 geboren waren, auch schon solche von jüngeren zu besprechen.

Viertes Kapitel.

Organische Elementaranalyse.

Joseph Louis Gay-Lussac, dessen großer experimentaler Begabung wir in erster Linie die quantitative Bestimmung der in organischen Verbindungen enthaltenen Elemente verdanken, war am 6. Dezember 1778 in Saint-Léonard, einer kleinen Stadt in der ehemaligen Provinz Limousin geboren und ist am 9. Mai 1850 gestorben. Sein Großvater war Mediziner, sein Vater Jurist. Nach glänzend bestandenem Examen wurde er 1797 Schüler der Ecole polytechnique, welche er 1800 als einer der ersten du service des ponts et des chaussées verließ. Berthollet, der damals mit dem General Bonaparte aus Ägypten zurückgekehrt war und auf seinem Landsitz in Arcueil bei Paris ein Laboratorium eingerichtet hatte, suchte einen Eleven der polytechnischen Schule, der ihm bei seinen Arbeiten helfen sollte. Die Wahl fiel auf Gay-Lussac. Obwohl dieser bei der ihm übertragenen Arbeit zu Resultaten gelangte, die den erwarteten widersprachen, hatte Berthollet ihn so schätzen gelernt, daß er ihn, wie Arago in einer seiner schönen Gedenkreden[1]) berichtet, zu näherem Verkehr heranzog. „Jeune homme, lui dit-il, votre destinée est de faire des découvertes, vous serez désormais mon commensal; je veux, c'est un titre dont je suis certain que j'aurai à me glorifier un

[1]) Oeuvres complètes de F. Arago. III, p. 1.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0031-7 DFG

jour, je veux être votre père en matière de science.“ Unter diesen Verhältnissen entwickelte sich Gay-Lussacs Laufbahn aufs glücklichste. Er wurde an der Ecole polytechnique einer der berühmtesten und beliebtesten Lehrer. Wesentlich beeinflußt durch den Verkehr mit Laplace und Berthollet hat er zu Anfang seiner wissenschaftlichen Tätigkeit sich mit Untersuchungen befaßt, die das Grenzgebiet von Chemie und Physik betreffen. Dann hat er auf allen Gebieten der Chemie, sowohl der physikalischen, anorganischen und organischen sowie der analytischen und der technischen grundlegende Entdeckungen von bleibendem Wert gemacht. Mit Recht sagt Arago: „Gay-Lussac fut physicien ingénieux, chimiste hors ligne.“

Von der von ihm in Gemeinschaft mit Thénard dem Institut am 15. Januar 1810 eingereichten Untersuchung[1]) „Sur l'analyse végétale“ datiert die Elementaranalyse, wie sie in der Folge zur Anwendung kam. Lavoisier hatte freilich schon 1784 gezeigt, daß durch Verbrennen organischer Substanzen in einer mit Sauerstoff gefüllten Glocke sich aus der Menge der gebildeten Kohlensäure und des Wassers die Zusammensetzung ermitteln lasse, ist aber noch nicht zu bestimmten Resultaten gelangt, wie daraus hervorgeht, daß er auf Grund der Analyse annahm, Olivenöl und Wachs enthielten nur Kohlenstoff und Wasserstoff. Berthollet machte schon damals darauf aufmerksam, daß dies mit der Tatsache, daß das Öl bei der Destillation etwas Wasser und Kohlensäure liefert, im Widerspruch steht. Wie aus den erst in neuerer Zeit veröffentlichten Laboratoriumsbüchern[2]) hervorgeht, hat Lavoisier auch schon bei den organischen Analysen Quecksilberoxyd und Kaliumchlorat als Verbrennungsmittel angewandt. Am Anfang des 19. Jahrhunderts war dies aber noch nicht bekannt. So haben Gay-Lussac und Thénard[3]) das Verdienst, die Anwendung einer sauerstoffhaltigen Substanz bei der Elementaranalyse in die Wissenschaft eingeführt zu haben.

[1]) Veröffentlicht in den Recherches physico-chimiques par M. M. Gay-Lussac et Thénard, II, p. 265.

[2]) Oeuvres de Lavoisier, III, p. 773 (Paris 1865).

[3]) Louis Jaques Thénard, geboren am 4. Mai 1777 zu La Loupière an der Seine, als der Sohn eines einfachen Bauern, kam im Alter von 17 Jahren nach Paris, um Medizin zu studieren. Da seine geringen Mittel es ihm nicht erlaubten, als Schüler in ein Laboratorium einzutreten, so bat er Vauquelin um eine Stelle als Laboratoriumsdiener. Dieser kam seinem Wunsch entgegen und verschaffte Thénard, nachdem dieser drei Jahre in dieser bescheidenen Stellung geblieben war, einen Platz als Lehrer an einem Pensionat und ließ sich, um ihn zu fördern, zuweilen durch ihn in den Vorlesungen vertreten. Da Chaptal, als Minister des Innern, Thénard 1799 die Aufgabe stellte, ein Blau aufzufinden, welches einen hohen Hitzegrad verträgt und dieser das Blau, welches nach ihm benannt ist, aufgefunden hatte, wurde seine Karriere eine sehr glückliche. Außer seinen mit Gay-Lussac gemeinschaftlich ausgeführten Arbeiten und der Entdeckung des Wasserstoffsuperoxyds waren es wesentlich seine Lehrbücher, die seinen Ruf begründeten. Achtzig Jahre alt, starb er 1857 als Pair de France und Chancelier de l'Université.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0032-3 DFG

Berthollet hat dies in seinem Bericht[1]) an das Institut in folgender Weise dargelegt.

„On doit se rappeler que Lavoisier chercha à faire l'application de son importante théorie de la combustion, à la composition des substances végétales et animales. Il vit qu'en brûlant ces substances dans une quantité donnée de gaz oxygène, on pouvait par l'eau et l'acide carbonique qui se forment, déterminer les principes constituants de la substance soumise à la combustion. Il fit quelques analyses, et si ces analyses n'ont pas l'exactitude à laquelle on est parvenu, on ne peut douter que sa méthode n'y puisse conduire. Depuis lors cette espèce d'analyse a été trop négligée, cependant on peut citer celle de l'éther et de l'alcool. Mais il y a plusieures substances auxquelles la méthode de Lavoisier ne pourrait être appliquée. Les auteurs (d. h. Gay-Lussac und Thénard) ont imaginé une qui est aussi ingénieuse que générale."

Auch Berzelius[2]) bezeichnete die Analysen der beiden französischen Chemiker als „den ersten geglückten Versuch der Elementaranalyse organischer Körper". Vorher war nur die Zusammensetzung des noch als anorganische Verbindung beschriebenen Grubengases und des ölbildenden Gases durch Dalton mittelst des Voltaschen Eudiometers ermittelt.

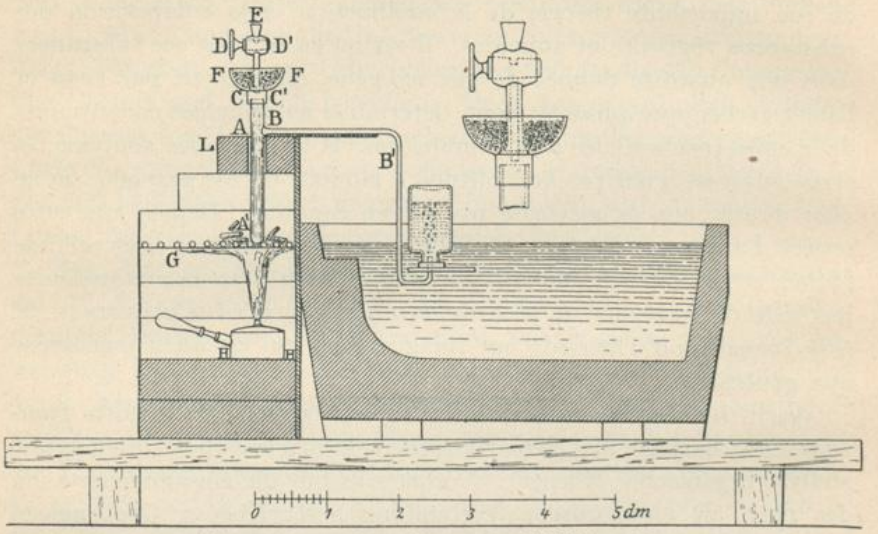
Gay-Lussac und Thénard haben als Oxydationsmittel chlorsaures Kalium benutzt, das mit der Substanz gemengt zu Kügelchen geformt wurde. Ihr Apparat bestand aus einer senkrechten Röhre, deren unteres, zugeschmolzenes Ende durch eine Spiritusflamme erhitzt wurde. Das obere Ende war mit einem Hahn versehen, in dem an Stelle einer Durchbohrung eine kleine Vertiefung es möglich machte, die Kügelchen in die erhitzte Röhre fallen zu lassen, ohne daß Luft eindringen oder Gase entweichen konnten. Die beiden französischen Chemiker bezeichneten denselben als „robinet particulier qui fait tout le mérite de l'appareil". Nachdem durch Einwerfen einiger der Kügelchen die Luft durch das bei der Verbrennung entstehende Gasgemenge ersetzt war, wurden die genau abgewogene Menge von Substanz und Chlorat nach und nach einfallen gelassen und die Gase durch die seitlich angeblasene Röhre über Quecksilber aufgefangen. Durch Absorption mittelst Ätzkali wurde das Volumen der Kohlensäure bestimmt und das des übrig gebliebenen Sauerstoffs gemessen. Aus der Menge der erhaltenen Kohlensäure, aus dem dem Chlorat entsprechenden und dem unverbundenen Sauerstoff konnte die Zusammensetzung der Substanz berechnet werden. Mittelst eudiometrischer

[1]) In den Recherches phisico-chimiques par Gay-Lussac et Thénard, II, mitgeteilt.

[2]) A. **31**, 4 (1839).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0033-8 DFG

Analyse ließ sich prüfen, ob die Substanz Stickstoff enthielt und eventuell wie viel. Auf diese Weise hatten jene beiden Chemiker fünfzehn vegetabilische und vier animalische Stoffe analysiert.



Apparat von Gay-Lussac und Thénard.

Als Berzelius im Anschluß an seine Untersuchungen über die bestimmten und einfachen Verhältnisse, nach welchen die Bestandteile der anorganischen Natur mit einander verbunden sind, auch die organischen Verbindungen in den Bereich seiner Arbeiten zog, hat er die Elementaranalyse aufs wichtigste weiter entwickelt. Jacob Berzelius, am 20. August 1779 zu Väfversunda in Ostgotland geboren und am 7. August 1848 gestorben, war einige Monate jünger wie Gay-Lussac. Der dritte der drei großen Altersgenossen, Humphry Davy, hat sich abweichend von den beiden anderen nicht mit Untersuchungen auf organischem Gebiete befaßt. Die Schwierigkeiten, die Berzelius zu überwinden hatte, um sich seiner Neigung entsprechend ganz dem Studium der Chemie zu widmen, hat Söderbaum[1]) eingehend geschildert. Um zu einem Lebensberuf zu gelangen, hatte Berzelius Medizin studiert, sich aber dann mehr mit Unterricht als mit der ärztlichen Praxis beschäftigt, bis er, 1807 zum Professor an der medizinischen Schule in Stockholm ernannt, sich ganz der wissenschaftlichen Tätigkeit widmen konnte. 1808 wurde er Mitglied der Akademie der Wissenschaften und 1818 deren ständiger Sekretär. Als solcher erstattete er seit 1821 jedes Jahr am 31. März einen Bericht über die neuen Errungenschaften der Chemie,

[1]) Berzelius' Werden und Wachsen; übersetzt in Kahlbaums Monographien, Heft 3 (1899).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0034-4 DFG

der Physik und der Mineralogie. Bis zu seinem Tode hat er diese mühevolle und für die Chemie so außerordentlich wichtige Arbeit mit größter Gewissenhaftigkeit ausgeführt. Die deutsche, zuerst von C. G. Gmelin, dann von Wöhler und zuletzt von Wiggers besorgte Übersetzung erschien regelmäßig ein Jahr nach Abfassung des Originals. Die achtundzwanzig Bände dieses Jahresberichts bilden eine reiche Fundgrube für die Geschichte der Chemie. Ebenso interessant ist der Briefwechsel[1]) von Berzelius mit einer Reihe hervorragender Forscher, namentlich derjenige mit seinem treuen Schüler und Freunde Wöhler.

Welche Bedeutung Berzelius der Analyse organischer Verbindungen beilegte und wie langwierig deren Ausführung anfangs war, zeigt sein am 7. Mai 1814 an Berthollet gesandter Brief[2]). „Je me suis occupé cette dernière année et je m'occupe encore d'un travail d'une bien plus grande importance, savoir des expériences sur les proportions déterminées dans la nature organique. J'ai employé un travail d'environ 12 mois à l'analyse de seulement 14 substances végétales."

Die Methode von Gay-Lussac und Thénard verlangte ein Vertrautsein mit den Manipulationen der Gasanalyse. Berzelius, als Meister der Gewichtsanalyse, vereinfachte das Verfahren in der Art, daß sowohl das Wasser wie die Kohlensäure sich mittelst der Wage bestimmen ließ. Um einen ruhigeren Verlauf der Verbrennung zu erzielen, erhitzte er die Substanzen mit einem Gemenge von Kaliumchlorat und Kochsalz in einer horizontalen Röhre.

Apparat von Berzelius.

Das Wasser wurde in einer mit einem Chlorcalciumrohr verbundenen Kugel zurückgehalten und Sauerstoff und Kohlensäure über Quecksilber in einer Glocke aufgefangen, in die ein kleines Ätzkali enthaltendes Gefäß eingeführt war, dessen Gewichtszunahme nach 24 Stunden bestimmt wurde. So näherte sich seine Methode schon

[1]) Berzelius' und Liebigs Briefe von 1831—45, von Carrière 1893, und Briefwechsel zwischen Berzelius und Wöhler mit einem Kommentar von J. von Braun, von O. Wallach 1901 herausgegeben. In den Jahren 1912—1916 hat Söderbaum unter dem Titel „Jac. Berzelius Bref" in fünf Teilen die Korrespondenz mit Berthollet, H. Davy, Marcet, Dulong und Mulder veröffentlicht.

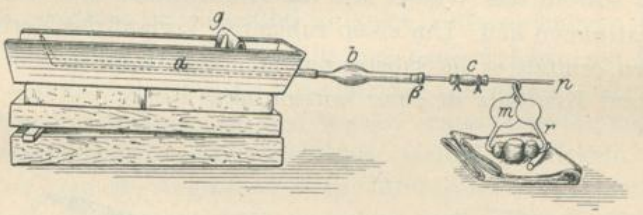
[2]) Berz. Bref I, 47.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0035-0 DFG

dem jetzt angewandten Verfahren, doch war es nur für stickstoffreie Substanzen geeignet.

Einen weiteren wichtigen Fortschritt verdanken wir Gay-Lussac[1]), welcher 1815, als er seine Untersuchungen der Blausäure ausführte, das chlorsaure Kalium durch Kupferoxyd ersetzte und angab, daß bei stickstoffhaltigen Substanzen es nötig ist, metallisches Kupfer vorzulegen. Die horizontale Verbrennungsröhre und das Chlorcalciumrohr von Berzelius sowie Gay-Lussacs Anwendung des Kupferoxyds wurden sehr bald auch von anderen Chemikern adoptiert. Chevreul führte infolge einer mündlichen Mitteilung von Gay-Lussac[2]) von Anfang an bei seinen Untersuchungen der Fette die Verbrennungen mit Kupferoxyd aus, und auch Döbereiner bediente sich derselben schon 1816[3]). Über diesen wesentlichen Fortschritt sagte Brunner[4]) in Bern, noch ehe er Liebigs Kaliapparat benutzte: „daß Gay-Lussac durch Anwendung von Kupferoxyd als Oxydationsmittel auf einmal die Arbeit auch dem weniger Geübten zugänglich machte".

Wirklich vollendet wurde die organische Elementaranalyse, nachdem Liebig[5]) 1831 seinen Kaliapparat erfunden und dadurch die Anwendung einer Quecksilberwanne unnötig gemacht hatte. Zugleich gab er dem Verbrennungsapparat folgende außerordentlich einfache Form:



Bei der Analyse stickstoffreier Substanzen hielt Liebig die Anwendung einer Kaliröhre aber für unnötig. Dieselbe führte sich daher allgemein erst ein, nachdem man Sauerstoff zur Vollendung der Verbrennung zur Hilfe nahm. Daß der Liebigsche Kaliapparat die Analysen sehr erleichterte, wurde überall freudig anerkannt. Dumas[6]), der ihn sofort benutzte, sagte: „L'appareil de M. Liebig simplifie tellement l'analyse organique, et donne des résultats tellement précis, qu'on peut le regarder comme une des acquisitions les plus précieuses qu'ait faites depuis longtemps la chimie organique."

[1]) A. ch. **95**, 184 (1815).
[2]) A. ch. **96**, 53 (1815).
[3]) Schw. **17**, 569 (1816).
[4]) P. **26**, 498 (1832).
[5]) P. **21**, 1 (1831) und Liebig: Anleitung zur organischen Analyse.
[6]) Traité de Chimie **5**, p. 27.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0036-6 DFG

Ausgehend von Gay-Lussac und Thénard hat zuerst Berzelius, dann Gay-Lussac und schließlich Liebig der Elementaranalyse den Grad der Vollendung gegeben, daß sie in kürzester Zeit bei leichter Ausführung ganz sichere Resultate liefert. Prinzipielle Änderungen hat sie nicht mehr erfahren, doch sind in der Folge zweckmäßige Verbesserungen in Anwendung gekommen. In dem Maße als kohlenstoffreichere Verbindungen der Analyse unterworfen wurden, und sich die Notwendigkeit zeigte, Sauerstoff in Gasform zur Hilfe zu nehmen, bürgerten sich nach dem Vorschlag von Brunner und von Hess (1838) an beiden Seiten offene Verbrennungsröhren und Schiffchen zum Einführen der Substanz immer mehr ein.

Den Stickstoff hatte Gay-Lussac bei seiner Cyanarbeit ermittelt, indem er feststellte, in welchem Verhältnis beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer die Volumen von Kohlensäure und Stickstoff zu einander stehen. Da es bei diesem Verfahren nicht nötig ist, das Gewicht der angewandten Substanz zu kennen, so wurde es häufig als qualitative Stickstoffbestimmung bezeichnet. Diese Methode, welche den Übelstand zeigte, daß sie von der Bestimmung des Kohlenstoffs abhängig ist und auch häufig das Verhältnis der beiden Gase zu Anfang und im Verlauf der Verbrennung nicht dasselbe ist, wurde verlassen, nachdem Dumas 1833[1]) seine Methode der direkten Bestimmung des Stickstoffs veröffentlicht hatte. Anfangs war dieses Verfahren wegen Anwendung einer Luftpumpe und einer Quecksilberwanne noch ziemlich kompliziert, doch wurde im Laufe der Zeit seine Ausführung sehr vereinfacht. Den später allgemein zum Auffangen des Stickstoffs angewandten Schiffschen Apparat hatte dieser Chemiker 1868 beschrieben.[2]) Von Varrentrapp und Will wurde 1841 vorgeschlagen, den Stickstoff als Ammoniak zu bestimmen und zu diesem Zweck die Substanzen mit Natronkalk zu erhitzen.[3]) Dieses Verfahren kam auch für wissenschaftliche Arbeiten häufig in Gebrauch, hatte aber den Nachteil, daß es nicht wie die Dumassche Methode einer allgemeinen Anwendung fähig ist, weshalb für die wissenschaftlichen Untersuchungen doch die letztere die bevorzugte blieb. Dagegen leistete das Verfahren mittelst Natronkalk in den Fällen, wo es richtige Werte liefert, wie für viele industrielle und physiologische Analysen, gute Dienste, wurde aber später durch das 1883 von Kjeldahl aufgefundene verdrängt.

---

[1]) A. ch. [2] **53**, 171 (1833).

[2]) F. **7**, 430 (1868) und auf denselben nochmals B. **13**, 885 (1880) aufmerksam gemacht.

[3]) A. **39**, 257 (1841).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0037-2 DFG

Eingehend hat 1899 Dennstedt „die Entwicklung der organischen Elementaranalyse“[1]) geschildert und dabei sowohl die älteren wie die späteren Publikationen sehr vollständig berücksichtigt.

Fünftes Kapitel.

Untersuchungen über Cyan.

Welchen überaus wichtigen Einfluß die Elementaranalyse auf das Studium organischer Verbindungen ausübte, zeigten sofort die im zweiten Jahrzehnt des 19. Jahrhunderts veröffentlichten Untersuchungen. Auch ist es wieder Gay-Lussac, der durch seine Abhandlung über die Blausäure vorbildlich wirkte. Als er sich mit den Volumverhältnissen der Gase und Dämpfe befaßte, wollte er die Blausäure in den Bereich seiner Untersuchung ziehen und versuchte daher, ob man sie im gasförmigen Zustand erhalten könne. Es gelang ihm 1811, diese vorher nur in wässeriger Lösung bekannte Säure, durch Zersetzung von Cyanquecksilber mittelst trocknem Chlorwasserstoff als eine bei 26,5° siedende Flüssigkeit darzustellen. Dieses Resultat gab den Anstoß zu seiner 1815 veröffentlichten klassischen Arbeit[2]) „Sur l'acide prussique“. Berthollet hatte schon früher als wahrscheinlich angenommen, daß diese Säure nur aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehe. Jetzt konnte Gay-Lussac dies durch Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung beweisen. Sowohl durch Analyse im Voltameter an einem heißen Augusttage, wie durch Verbrennen mit Kupferoxyd fand er, daß für ein Volum Kohlensäure ein halbes Volum Stickstoff entsteht. In sehr origineller Weise bestimmte er, in welchem Volumverhältnis Stickstoff und Wasserstoff in der Blausäure enthalten sind. Die Säure wurde bei Glühhitze durch eine mit eisernem Klavierdraht gefüllte Porzellanröhre geleitet. Der Kohlenstoff schlug sich nieder und das entweichende Gas bestand aus gleichen Volumen Wasserstoff und Stickstoff, so daß er für die Zusammensetzung der Blausäure die folgenden Volumverhältnisse angab:

1 volume de vapeur de carbone[3])
$^1/_2$ „ d'hydrogène
$^1/_2$ „ d'azote.

Mit diesem Resultat stimmte auch der von ihm für die Dampfdichte gefundene Wert überein. Jetzt kam Gay-Lussac zu der Ansicht,

[1]) 4. Band der Ahrensschen Sammlung chemischer Vorträge.

[2]) A. ch. **95**, 136 (1815).

[3]) Hierbei ist Gay-Lussac von der Voraussetzung ausgegangen, daß die Kohlensäure aus gleichen Volumen Kohlenstoffdampf und Sauerstoff bestehe. Die hypothetische Dichte des Kohlenstoffs im Dampfzustand hat er daher = 0,4160 angenommen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0038-7 DFG

die Blausäure sei, wie Salzsäure und Jodwasserstoffsäure, eine Wasserstoffsäure, un hydracide, und zwar eine Verbindung von Wasserstoff mit einem aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radikal, dem er den Namen cyanogène gab. Die Blausäure bezeichnete er als acide hydrocyanique und ihre Salze als cyanures. Die Untersuchung der letzteren führte ihn zur Entdeckung des Cyans in freiem Zustand. Bei der Analyse des Cyans erhielt er für 1 Volum Stickstoff 2 Volum Kohlensäure. Wasser hatte sich dabei nicht gebildet. So war die für die spätere Aufstellung der Radikaltheorie wichtige Tatsache aufgefunden, daß ein den Halogenen analoges Radikal in freiem Zustand sich darstellen läßt. Ferner gelang es ihm, das Einwirkungsprodukt von Chlor auf Blausäure als Gas darzustellen und nachzuweisen, daß es aus Cyan und Chlor besteht. Er bezeichnete es als acide chlorocyanique und knüpfte an deren Bildung die für die Geschichte der Substitutionstheorie interessante Bemerkung: „Le chlore dans l'acide chlorocyanique remplace l'hydrogène dans l'acide hydrocyanique. Il est bien remarquable que deux corps dont les propriétés sont si différentes jouent cependant le même rôle en se combinant avec le cyanogène."

Gay-Lussac hat auch schon die Zusammensetzung der komplexen Salze der Blausäure besprochen, ohne aber damals zu einem bestimmten Urteil über deren Zusammensetzung zu kommen. „Je m'étais flatté en me livrant à des recherches sur l'acide hydrocyanique de jeter quelque jour sur ces combinaisons, mais les devoirs que j'ai à remplir m'ont forcé de les interrompre." So wurde Berzelius derjenige, der die Zusammensetzung jener Salze ermittelte. Auf Grund einer eingehenden Untersuchung[1]) kam dieser zu der Ansicht, „daß die eisenhaltigen blausauren Salze aus 1 Atom Cyaneisen und 2 Atomen der anderen Cyanmetalle bestehen". Das gelbe Blutlaugensalz, für das er die Formel $FeCy^2 + 2\,KCy^2$ aufstellte, bezeichnete er als Kaliumeisencyanür und die aus dem Baryumeisencyanür von Porret 1814 erhaltene Säure als eine Doppelverbindung von Eisencyanür und Blausäure, $FeCy^2 + 2\,HCy^2$.

Einige Jahre später hat dagegen Gay-Lussac[2]) die Ansicht aufgestellt, daß die Porretsche Säure als eine Wasserstoffsäure anzusehen sei. „Je considère cet acide comme un véritable hydracide, dont le radical serait formé de 1 atome de fer et de 3 atomes de cyanogène." Dieses Radikal nannte er cyanoferre, die Säure acide hydrocyanoferrique und deren Salze cyanoferrures und fügte hinzu, daß die Theorie dieser Säure und Salze dieselbe sei, wie die der Chlorwasserstoffsäure und der Chlorüre.

[1]) Schw. **30**, 1 (1820).
[2]) A. ch. [2] **22**, 320 (1823).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0039-6 DFG

Ein Jahr vorher hatte L. Gmelin die interessante Entdeckung gemacht[1]), daß das gelbe Blutlaugensalz durch Chlor in ein rot gefärbtes Salz übergeht, das Eisen, Kohlenstoff und Stickstoff noch in demselben Verhältnis aber weniger Kalium enthält. Berzelius nahm daher an, daß dasselbe ein Doppelsalz von Eisencyanid mit Cyankalium sei. Liebig, der Gay-Lussacs Ansicht adoptiert hatte, machte dann in seinem Handbuch der Chemie[2]), um die beiden Reihen dieser eisenhaltigen Verbindungen zu unterscheiden, den Vorschlag, das Radikal des gelben Blutlaugensalzes als „Ferrocyan" und das des roten Blutlaugensalzes als „Ferricyan" und die beiden Salze als Ferrocyankalium und Ferricyankalium zu bezeichnen. Längere Zeit blieben beide Theorien, die Berzeliussche und die Gay-Lussacsche neben einander bestehen, später wurde die letztere bevorzugt und Ferro- und Ferricyanwasserstoff als komplexe Säuren aufgefaßt.

Sechstes Kapitel.

Zusammensetzung von Alkohol und Äther.

Gay-Lussac, welcher bei seinen Untersuchungen des Cyans schon die Bestimmung der Dichten im Gaszustand als wichtiges Hilfsmittel zur Kontrolle der durch Analyse ermittelten Zusammensetzung benutzte, hat sie auch in gleicher Weise für Alkohol und Äther angewandt.[3]) Er zeigte, daß de Saussures Analyse des Alkohols ziemlich richtig ist, diejenige des Äthers aber eine erhebliche Korrektur notwendig macht. Aus den von ihm bestimmten Dampfdichten zog er folgende Schlußfolgerung: „Je concluerai donc que l'alcool est composé de

1 volume de gaz oléfiant
1 „ de vapeur d'eau

et que la condensation est de la moitié de la somme de ces deux corps considérés comme éléments de l'alcool." Für den Äther nahm er an, daß er aus

2 volumes de gaz oléfiant
1 „ de vapeur d'eau

besteht. In derselben Abhandlung hat er auch berechnet, wie viel Alkohol aus Zucker entstehen kann, wobei er in charakteristischer

[1]) Schw. **34**, 325 (1822).
[2]) S. 634 (1842).
[3]) A. ch. **95**, 311 (1815). Sur l'analyse de l'alcool et de l'éther sulfurique et sur les produits de la fermentation.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0040-7 DFG

Weise an Stelle von Gewichtsprozenten von Volumen ausging. "Le sucre étant composé de

1 volume de vapeur de carbone
1 ,, de vapeur d'eau

ou de

1 volume de vapeur de carbone
1 ,, d'hydrogène
$^1/_2$,, d'oxygène."

Um nun auf diese Zusammensetzung die des Alkohols beziehen zu können, verdreifacht er die Volumen für Zucker und entwickelt dann seine Berechnung folgendermaßen:

,,Si l'on suppose maintenant que les produits que fournit le ferment puissent être négligés relativement à l'alcool et à l'acide carbonique qui sont les seuls résultats sensibles de la fermentation, on verra en comparant la composition du sucre avec celle de l'alcool, que pour transformer le sucre en alcool, qu'il faut lui enlever 1 volume de vapeur de carbone et 1 volume de gaz oxygène. Si l'on réduit maintenant les volumes en poids, on trouve qu'étant données 100 parties de sucre il s'en convertit pendant la fermentation 51,34 en alcool et 48,66 en acide carbonique."

Diese Ziffern stimmen sehr gut mit der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2,$$

die später als Gay-Lussacsche Gärungsgleichung bezeichnet wurde und der nach unseren Atomgewichten 51,14 Alkohol und 48,86 CO_2 entsprechen, überein.

Gay-Lussac hat durch seine im Jahre 1815 veröffentlichten Arbeiten für die beiden Theorien, die sich später bekämpften, die erste Anregung gegeben. Seine Untersuchung über Blausäure lieferte das wichtigste Rüstzeug für die Aufstellung der Radikaltheorie und seine Abhandlung über Alkohol und Äther den Ausgangspunkt für die Ätherintheorie. Er selbst hat aber an der späteren Entwicklung dieser Theorien keinen Anteil genommen. Als weitere Tatsachen, die jene Betrachtungen über Volumverhältnisse ergänzten, kam dann noch in Betracht, daß Ampère 1816[1]) darauf hinwies, daß mit der Summe der Dichten von ölbildendem Gas und Chlorwasserstoff die Dichte des Salzäthers (Äthylchlorid) genau übereinstimmt und daß, wenn man zur Dichte des ölbildenden Gases die Dichte des Chlors addiert, man die Dampfdichte des Öls der holländischen Chemiker erhält.

[1]) A. ch. [2] **1**, 348 (1816).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0041-3 DFG

Siebentes Kapitel.

Untersuchungen über verschiedene aus dem Pflanzen- und Tierreich stammende Stoffe.

Seit Anfang des zweiten Jahrzehntes des vorigen Jahrhunderts erlangte auch das Studium der in der Natur vorkommenden organischen Stoffe wieder größere Bedeutung. Im Jahre 1811 machte Kirchhoff[1]) die für die Wissenschaft und Industrie wichtige Entdeckung, daß sich Stärkemehl durch Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker verwandeln läßt.[2]) Dieselbe erregte sofort so lebhaft das allgemeine Interesse, daß schon 1812, auf Anregung von Döbereiner, der Großherzog Carl August in der Nähe von Weimar eine Stärkezuckerfabrik errichten ließ. Wegen der Aufhebung der Kontinentalsperre gingen aber die erhofften Erfolge nicht sofort in Erfüllung, und es bedurfte noch einer Reihe von Jahren, bis jene Entdeckung industrielle Bedeutung erlangte. Im Anschluß an diese Beobachtung hat dann Kirchhoff seine Versuche auch auf die Zuckerbildung aus Malz ausgedehnt. Diesen Vorgang erklärte er auf folgende Weise[3]): „Der Kleber bewirkt die Zuckerbildung im gekeimten Samen und im Mehl, das mit heißem Wasser abgebrüht wird. Durch das Keimen erlangt der Kleber die Eigenschaft, eine noch größere Menge Stärke zu versüßen, als im Samen befindlich ist.“ Dann haben 1833 Payen und Persoz[4]) die Substanz, welche beim Keimen der Gerste entsteht, isoliert und sie als Diastase beschrieben und 1847 hat Dubrunfaut nachgewiesen, daß der aus Malz erhaltene Zucker, le sucre de malt, von dem Traubenzucker verschieden ist.

Acht Jahre nach Kirchhoffs Entdeckung machte Braconnot[5]) die für die Kenntnis der Cellulose grundlegende Beobachtung[6]), daß gebrauchte Leinwand durch Schwefelsäure in eine gummiartige Substanz verwandelt wird, welche durch Verdünnen mit Wasser und Kochen in einen Zucker übergeht, der mit Traubenzucker vollkommen identisch ist. Seine Versuche über Einwirkung der Schwefelsäure auch

[1]) G. L. Kirchhoff, geboren 1764 zu Teterow in Mecklenburg, und gestorben 1833 in Petersburg, wohin er als Apothekergehilfe gekommen war und wo er später Oberapotheker und Adjunkt der Akademie wurde, hat wesentlich Arbeiten veröffentlicht, die neben dem wissenschaftlichen auch ein praktisches Interesse besitzen.

[2]) 1811 der Akademie in Petersburg mitgeteilt; Schw. **4**, 108 (1812).

[3]) Schw. **14**, 389 (1814).

[4]) A. ch. [2] **53**, 73 (1833).

[5]) Henri Braconnot (1781—1855), geboren zu Commency, war zuerst Apotheker in Straßburg und wurde 1807 Direktor des botanischen Gartens und Professor der Naturwissenschaften in Nancy. In dieser Stellung verblieb er bis zu seinem Tode. Er hat mit Vorliebe und großem Eifer die in den Pflanzen vorkommenden Substanzen studiert.

[6]) A. ch. [2] **12**, 172 (1819).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0042-8 DFG

auf animalische Produkte ausdehnend, erhielt er aus Leim eine aus Wasser gut krystallisierende Substanz, deren Geschmack, wie er angab, ungefähr mit dem des Traubenzuckers übereinstimmt, und die er daher als sucre de gélatine bezeichnete[1]). Er beobachtete aber, daß derselbe beim Erhitzen ein ammoniakhaltiges Destillat liefert, also Stickstoff enthält. Einer Elementaranalyse hat Braconnot denselben nicht unterworfen, wie es auch bei fast allen seinen Untersuchungen der Fall war. Daß diese neue Substanz, welche später Glykokoll genannt wurde, sich mit Salpetersäure verbindet, ohne zersetzt zu werden, hat er als charakteristisch angegeben. Aus Rindfleisch, welches wiederholt mit Wasser ausgezogen war, erhielt er durch Einwirkung von Schwefelsäure eine weiße Substanz, die er, dieser Eigenschaft wegen, als leucine nannte und von welcher er angab, daß sie gleichfalls mit Salpetersäure eine Verbindung bildet. Daß das schon kurze Zeit vor hervon Prout aus faulem Käse erhaltene Käseoxyd mit Leucin identisch ist, hat erst Mulder 1838 nachgewiesen.

Von Braconnots sonstigen Arbeiten sei noch erwähnt, daß er das aus wässerigen Auszügen der Galläpfel sich ausscheidende Pulver, das zuerst Chevreul bemerkte, als eine eigentümliche Säure erkannte, die sich in Alkalien mit gelber Farbe löst und der er den Namen Ellagsäure gab.[2]) „Embarassé de lui trouver un nom dérivé de propriétés qui ne puissent appartenir qu'à lui seul, j'ai cru devoir l'appeler acide ellagique du mot galle renversé.“ Dann hat er 1831 erkannt, daß die sogenannte sublimierte Gallussäure verschieden von der nicht erhitzten ist, ohne aber zu ermitteln, wie sich beide Verbindungen inbetreff der Zusammensetzung voneinander unterscheiden. Auch seine sonstigen Arbeiten, wie die über Salicin, die Berzelius[3]) als eine ganz vortreffliche bezeichnete, hatte er nur vom Standpunkt der analyse immédiate ausgeführt.

Nachdem aus den Beobachtungen von Kirchhoff und Braconnot sich ergeben hatte, daß Cellulose, Stärkemehl und Zucker in chemischem Zusammenhang miteinander stehen, wies Prout[4]) auf Grund der Analysen von Gay-Lussac und Thénard sowie seiner eigenen darauf hin, daß die Zuckerarten, Stärke, Gummi und der Holzstoff als Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasser angesehen

[1]) A. ch. [2] **13**, 119 (1820).
[2]) A. ch. [2] **9**, 187 (1818).
[3]) J. Berz. **11**, 283.
[4]) William Prout (1785—1850) war in London als praktischer Arzt tätig. Er beschäftigte sich nicht nur mit chemischen Untersuchungen, welche für die Medizin von Interesse waren, sondern auch mit Vorliebe mit theoretischen Spekulationen. Am bekanntesten wurde sein Name durch die von ihm aufgestellte Hypothese, daß die Atomgewichte aller Elemente ganze Vielfache des Atomgewichts von Wasserstoff sind.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0043-4 DFG

werden können[1]) und gab denselben den Gruppennahmen saccharine class. Zugleich wurde von ihm zum ersten Male die Einteilung der organischen Nahrungsmittel in die noch jetzt gebräuchlichen drei großen Abteilungen aufgestellt. „The principals alimentary matters might be reduced to the three great classes, namely the saccharine, the oily and the albuminous.“ Für die der saccharine class angehörenden Verbindungen hat dann 1844 Carl Schmidt den Namen „Kohlenhydrate“ geprägt[2].)

Nachdem Fourcroy und Vauquelin 1811 in den Exkrementen der Vögel das reichliche Vorkommen von Harnsäure nachgewiesen hatten, wurden die Ausscheidungen der verschiedenartigsten Tiere auf Harnsäure untersucht. So fand Prout, daß in den Exkrementen der Schlangen bis zu 95% vorkommen. Auch machte er bei seinen Arbeiten „Über die Pathologie der Sekretionen“ die interessante Entdeckung des purpursauren Ammoniaks[3]), welches später meist als Murexid bezeichnet wurde. Die schöne Färbung der purpursauren Salze führte ihn schon damals zu der Idee, daß man sie sowohl in der Malerei wie zum Färben von Wolle und anderen animalischen Produkten würde anwenden können. Als 34 Jahre später, wie auf Seite 116 angegeben ist, dies verwirklicht wurde, war Prout kurz vorher gestorben.

Achtes Kapitel.

Untersuchungen über die Fette.

Ein Forscher, der eine wichtige Klasse in der Natur vorkommender Stoffe mit einem ebenso feinen Unterscheidungsvermögen wie es Scheele besaß, studierte und dabei die quantitative Elementaranalyse anwandte, ist Michel Eugène Chevreul. In Angers am 21. August 1786 geboren, starb er, fast 103 Jahre alt, am 9. April 1889. Im Alter von siebzehn Jahren war er, um Chemie zu studieren, in Vauquelins Laboratorium eingetreten. In Übereinstimmung mit der Arbeitsweise seines Lehrers hatte er sich die Aufgabe gesetzt, Substanzen, die sich unmittelbar aus den Pflanzen erhalten lassen, zu untersuchen. Er entdeckte 1808 die Styphninsäure und 1811 das Hämatoxylin. Ein zufälliger Umstand gab dann seinen Arbeiten eine andere Richtung. Als ihm 1811 eine aus Schweineschmalz dargestellte Kaliseife zur Analyse übergeben war, beobachtete er, daß aus deren wässeriger Lösung bei längerem Stehen sich Krystalle ausgeschieden hatten. Diese Beobachtung sollte reiche Früchte tragen; sie wurde

[1]) On the ultimate composition of simple alimentary substances; Phil. Tr. 1827, 355.
[2]) A. **51**, 30 (1844).
[3]) Phil. Tr. 1818, 420.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0044-0 DFG

der Ausgangspunkt der Untersuchungen, die seinen Ruhm begründet haben und die ihm eine glänzende Karriere verschafften.

Weder über die Natur der Fette noch über den Verseifungsvorgang waren vor Chevreuls Arbeiten die Chemiker zu klaren Vorstellungen gelangt. Obwohl es schon bekannt war, daß die aus den Seifen oder Bleipflastern wieder ausgeschiedene fette Materie in Alkohol löslicher ist, als das ursprüngliche Fett, so wurde allgemein angenommen, daß bei der Bildung der Seifen eine direkte Verbindung von Fett und Alkali erfolge. Die Beobachtung der verschiedenen Löslichkeit wurde durch eine durch die Luft bewirkte Oxydation erklärt. Auch die Entdeckung des Ölsüß war auf jene Anschauung ohne Einfluß geblieben. Den Vorgang der Seifenbildung wie die Zusammensetzung der Fette aus Säuren und Glycerin hat erst Chevreul auf Grund seiner experimentellen Untersuchungen richtig erklärt. In den vielen in den Jahren 1813—1818 erschienenen Abhandlungen zeigt sich der ganze Entwicklungsgang seiner Arbeiten. In systematischer Weise hat er dann 1823 alle Resultate in einem Buch „Recherches sur les corps gras d'origine animale" zusammengestellt.

In seiner ersten, dem Institut 1813 gemachten Mitteilung bezeichnete Chevreul die Krystalle, die sich aus jener Seife ausgeschieden hatten, wegen ihres der Perlmutter ähnlichen Aussehens, als matière nacrée, und die durch Salzsäure aus derselben erhaltene Substanz als margarine. Nachdem er dann erkannt hatte, daß dieses, im Gegensatz gegen das ursprüngliche Fett, saure Eigenschaften besitzt, nannte er es acide margarique. Es ist dies die erste Säure, welche aus den Fetten isoliert wurde. Aus der Mutterlauge jener Krystalle erhielt er nach dem Ansäuern als zweiten Bestandteil ein Produkt, welches er anfangs als graisse fluide, dann als acide oléique beschrieb. Schrittweise vorangehend, bewies er, daß in den Fetten diese beiden Säuren nicht im freien Zustand, sondern mit dem Ölsüß von Scheele verbunden vorkommen, das erst beim Verseifen in Freiheit gesetzt wird. Für dasselbe prägte er den Namen glycérine. Dann zeigte er, daß das Schweinefett sich durch Alkohol zerlegen läßt und daß der eine Teil beim Verseifen Margarinsäure, der andere Ölsäure liefert. Diese Glycerinverbindungen bezeichnete er nun als margarine und oléine und schuf damit die noch gebräuchliche Nomenklatur für die Fettbestandteile. Indem er seine Untersuchungen auf das Fett der Menschen und verschiedener Tiere ausdehnte, entdeckte er im Hammeltalg eine höher wie die Margarinsäure schmelzende Säure, der er den Namen acide stéarique gab. Außerordentlich gründlich untersuchte er die Verseifung der Fette durch die verschiedenartigen Basen und fand, daß das Gewicht der beiden Produkte, der Säuren und des Glycerins, 5—6% größer ist wie das des

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0045-6 DFG

angewandten Fetts. Dieses Resultat wurde bei seinen theoretischen Schlußfolgerungen von Bedeutung.

Eingehend hat Chevreul die Frage behandelt, ob die bei 70° schmelzende Stearinsäure und die Margarinsäure vom Schmelzpunkt 60° als voneinander verschiedene Individuen anzusehen sind. Zur Trennung der in den Fetten enthaltenen Säuren hat er die verschiedene Löslichkeit der Kaliumsalze in Alkohol benutzt. Das ölsaure Kalium ist sehr leicht löslich, dann folgt das margarinsaure, und das stearinsaure Salz ist am wenigsten löslich. Um zu erkennen, ob diese rein sind, hat er folgendes Prinzip befolgt[1]): „On a considéré les stéarates et margarates comme purs, lorsqu'en les dissolvant cinq fois de suite dans l'alcool bouillant, le précipité formé pendant le refroidissement contenait un acide donc la fusibilité était la même que celle de l'acide qui restait en dissolution dans l'alcool.“ Da die Margarinsäure 10° tiefer als die Stearinsäure schmilzt, auch der Analyse nach mehr Sauerstoff enthält als Stearinsäure und Ölsäure, so hat er sie von diesen beiden Säuren unterschieden. Aus diesen Untersuchungen ist zum ersten Male hervorgegangen, daß es für den Nachweis organischer Verbindungen, sowie um zu erkennen, ob sie rein sind, wichtig ist, die Schmelzpunkte zu bestimmen, was früher ebenso wie die Ermittlung der Siedepunkte sehr vernachlässigt wurde. So finden sich in älteren chemischen Werken, wie z. B. in der ersten Auflage von dem Lehrbuch von Berzelius, noch keine Angaben über den Schmelzpunkt der Benzoesäure oder den Siedepunkt der Essigsäure.

Bei der Untersuchung des Delphintrans entdeckte Chevreul die Valeriansäure, die er als acide phocénique beschrieb. Infolge des Geruchs fand er, daß sie auch im Pflanzenreich und zwar in den Beeren von Viburnum vorkommt. Daß dieselbe mit Valeriansäure identisch ist, wurde erst später nachgewiesen. Aus der Butter erhielt er außer Buttersäure noch die Capronsäure und die Caprinsäure, deren Namen er von capra (Ziege) herleitete. So hat Chevreul bei diesen Untersuchungen sieben fette Säuren, ferner das Cholesterin im Gallenfett und das éthal (Cetylalkohol) beim Verseifen des Walrats entdeckt. Das Wort éthal hat er aus den ersten Buchstaben von éther und alcool gebildet, da er in diesen drei Substanzen eine analoge Zusammensetzung annahm. „Ces trois substances sont représentées par l'hydrogène percarboné (d. h. Äthylen) + eau; et l'eau dans l'éther et l'éthal est $^1/_2$ et $^1/_8$ de l'eau de l'alcool.“

Die Resultate[2]) der Elementaranalyse, die er mit Kupferoxyd ausführte, wobei er das Wasser durch Wägen, die Kohlensäure aber

[1]) Corps gras p. 408.

[2]) Diese Resultate sind zum größten Teil erst in dem Buch „Sur les corps gras“ mitgeteilt, in dem er auch ausführlich die Ausführung der Analysen beschrieben hat.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0046-1 DFG

volumetrisch bestimmte, zeigen sich durch große Genauigkeit aus und entsprechen, wenn man sie nach dem richtigen Atomgewicht berechnet, sehr gut der später ermittelten Zusammensetzung. Bei den nur wenig Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen, wie beim Glycerin, kam er schon zu den richtigen Formeln, dagegen gelangte er für die kohlenstoffreichen Substanzen, infolge des zu hohen Äquivalents für Kohlenstoff, zu einer etwas zu großen Zahl von Atomen für dieses Element. So hat er 17 Atome Kohlenstoff in der Margarinsäure angenommen, weil die Berechnung der Analyse damals 76,37% ergab. Nach dem richtigen Atomgewicht reduziert sich dieser Wert auf 75,2, was gut mit der Formel $C_{16}H_{32}O_2$ übereinstimmt. Nach Umrechnung stimmt auch seine Analyse des Cholesterins ganz scharf mit der jetzt angenommenen Formel überein.

Wie er auf S. 390 seines Buchs angibt, sind die in der Natur vorkommenden Fette Gemenge weniger chemischen Individuen. „La découverte d'un petit nombre d'espèces de corps gras susceptibles de s'unir ensemble en proportions indéfinies explique les différences de fusibilités, d'odeur, de saveur que présente ce nombre prodigeux de suifs, de graisses, de beurres et d'huiles que nous rencontrons dans les êtres organisés, en même temps qu'elle ramène au lois des compositions définies une classe entière qui s'emblait s'y soustraire."

Durch diese Untersuchungen gelangt Chevreul auch zu der Ansicht, daß die Fettbestandteile eine den Estern analoge Konstitution besitzen und man sie, wie diese, mit den anorganischen Salzen vergleichen kann. Der Verseifungsprozeß ist nach ihm eine Zersetzung, bei der die anorganischen Basen die Stelle des wasserfreien Glycerins einnehmen. Letzteres, indem es sich mit Wasser verbindet, liefere das Glycerin. Bei dem Walrat spielt das in dem Äthal vorhandene Äthylen (hydrogène carburé) dieselbe Rolle[1]). „Les stéarines[2]), l'oléine la phocéine, la butyrine, sont des espèces de sels formés d'un acide gras anhydre, fixe ou volatil et de glycérine anhydre; la cétine est également une espèce de sel, mais la base qui neutralise la partie acide est de l'hydrogène percarburé; cette composition rapproche la cétine des éthers, qu'on regarde comme des composés d'un acide et d'hydrogène percarburé. Dans cette hypothèse, la saponification n'est que la décomposition d'un sel gras par une base salifiable qui prend la place de la glycérine anhydre ou de l'hydrogène percarburé, pendant que ces derniers corps, en fixant de l'eau, donnent la glycérine syrupeuse ou l'éthal."

In einem 1824 veröffentlichten Buch „Considérations générales sur l'analyse organique" hat Chevreul die Methoden beschrieben,

[1]) Corps gras p. 451.

[2]) Unter les stéarines sind Stearin und Margarin verstanden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0047-7 DFG

die man anwenden kann, um aus den Naturprodukten reine Substanzen zu isolieren. Besonderen Wert hat er darauf gelegt, anzugeben, wie es möglich ist, zu erkennen, ob es sich um Gemenge oder chemische Arten handelt. Letztere definierte er in folgender Weise (S. 134): „La définition de l'espèce prise dans les corps composés repose sur trois sortes de considération, celle de la nature des éléments, celle de leur proportion et enfin celle de leur arrangement: elle est l'expression pure des résultats de l'expérience; j'ai fait remarquer que les deux premières considérations sont bien mieux définies que la troisième." Diese letztere darf man als einen Hinweis auf das, was man später die Konstitution einer Verbindung genannt hat, ansehen.

Im Zusammenhang mit seiner Ansicht über die Fette und offenbar im Anschluß an Gay-Lussacs Ansicht über die Zusammensetzung von Alkohol und Äther gab er für die sog. zusammengesetzten Äther (Ester) folgende Auffassung[1]: „L'éther nitrique et les éthers végétaux peuvent être représentés comme des composés d'hydrogène percarburé + de l'eau + des acides secs."

Bei der Besprechung der Unterschiede zwischen anorganischen und organischen Verbindungen verwirft Chevreul (S. 193) die damals noch fast allgemein angenommene Ansicht, daß es niemals möglich sein werde, die vegetabilischen und animalischen Stoffe künstlich darzustellen. „Il existe un grand nombre de substances qu'on trouve que dans les animaux ou les végétaux et qu'on ne peut produire par aucun procédé chimique dans l'état actuel de nos connaissances; mais regarder cette distinction comme absolue et invariable serait contraire à l'esprit de la science, se serait déclarer l'inutilité de toutes les tentatives qui auraient pour objet de faire des composés identiques ou analogues à ceux que nous regardons aujourdhui comme particuliers aux êtres organisés." Daher hält er es auch für unrichtig, anzunehmen, „que la vie ou la force vitale peut seule produire des composés absolument distincts des composés inorganiques". Noch in demselben Jahre, in dem dieses zweite Buch von Chevreul erschienen ist, hat Wöhler die Oxalsäure aus Cyan und vier Jahre später den Harnstoff künstlich dargestellt.

Chevreuls Untersuchungen wurden sehr bald auch industriell von Bedeutung. Die Seifenindustrie entwickelte sich in rationeller Weise. Zugleich bildeten sie den Ausgangspunkt für die Stearinindustrie. Im Jahre 1825 nahmen Gay-Lussac und Chevreul ein Patent auf die Fabrikation von Lichtern aus Stearinsäure, welches aber wegen Kompliziertheit des Verfahrens sowie dem Mangel eines geeigneten Dochtes noch keinen industriellen Erfolg hatte. Einige Jahre später gelang es de Milly durch die Kalkverseifung und einen

[1]) In analyse organique p. 192.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0048-3 DFG

mit borsaurem Ammoniak getränkten Docht die Fabrikation von Stearinkerzen lebensfähig zu machen. So kann auf diese Industrie wie später auf manche andere der Ausspruch[1]) A. W. Hofmanns: „Aber es ist Eines, wissenschaftliche Tatsachen festzustellen; ein Anderes, diese Tatsachen dem Bedürfnisse des Lebens dienstbar zu machen", bezogen werden. Die Anwendung der Stearinkerzen wurde ein wichtiges Glied in der Entwicklung des Beleuchtungswesens und erfüllte einen Wunsch, den Goethe 1815 in ein poetisches Gewand gekleidet hatte:

„Wüßte nicht, was sie Besseres erfinden könnten,
Als wenn die Lichter ohne Putzen brennten."

Nachdem Chevreul seine Untersuchungen über die Fette abgeschlossen hatte, wollte er, wie er in dem Buch über Analyse organique angab, in ähnlicher Weise die stickstoffhaltigen Bestandteile des tierischen Organismus untersuchen. In dieser Richtung ist er aber nur zu der im fünfundzwanzigsten Kapitel besprochenen Entdeckung des Kreatins gelangt. Seine im Jahre 1824 erfolgte Ernennung zum Directeur des teintures an der Pariser Gobelinfabrik und die nach Vauquelins Tod ihm übertragene Professur der angewandten Chemie am Jardin des plantes lenkten seine Tätigkeit in andere Bahnen. Von da an hat er sich wesentlich mit den Problemen der Technik beschäftigt und zwar vor allem mit Untersuchungen über Farbstoffe und deren Anwendung, sowie auch mit theoretischen Betrachtungen über Gefärbtsein.

Neuntes Kapitel.

Die Entdeckung der Alkaloide.

Dem zweiten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts gehören die Untersuchungen an, durch welche die Chemie jener organischen Verbindungen begründet ist, die anfangs als vegetabilische Salzbasen und dann von Gerhardt in seinem Précis de chimie organique als alcaloides ou alcalis végétaux bezeichnet wurden. Im Jahre 1803 hatte Derosne, Apotheker in Paris, mitgeteilt, daß er aus dem Opiumextrakt durch Alkali eine krystallisierte Substanz, die er als Opiumsalz bezeichnete, erhalten habe. Ihre basische Natur hat er aber nicht erkannt, sondern angenommen, daß die Grünfärbung, die sie im Veilchensyrup hervorbringt, von anhängendem Alkali herrühre. Der eigent-

[1]) In seiner Festrede „Ein Jahrhundert chemischer Forschung unter dem Schirme der Hohenzollern" (Berlin 1881) hat Hofmann diesen Ausspruch auf die Entdeckung des Zuckers in den Runkelrüben bezogen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0049-1 DFG

liche Entdecker der ersten organischen Base ist Sertürner[1]), der 1805 angab, daß er aus Opium eine eigentümliche organische Säure und einen basisch reagierenden, vegetabilischen Körper, der mit Säuren salzartige Verbindungen zu geben scheine, isoliert habe. Diese Entdeckung wurde damals so gut wie nicht beachtet. In seiner zwölf Jahre später erschienenen Abhandlung[2]) „Über das Morphium, eine salzfähige Grundlage, und die Mekonsäure als Hauptbestandteile des Opiums" sagte er hierüber: „Meine Abhandlung hat man nur wenig berücksichtigt; sie war flüchtig geschrieben; die Mengen, mit denen ich gearbeitet hatte, nur klein." Im Jahre 1817 hat er ausführlich die alkalisch reagierende Verbindung, die er jetzt Morphium nannte, sowie verschiedene Salze beschrieben und dieselbe als „eine der sonderbarsten Substanzen, welche sich dem Ammoniak zunächst anzuschließen scheint", bezeichnet. Auch nahm er an, daß wahrscheinlich die wichtigsten medizinischen Wirkungen des Opiums auf der des Morphiums beruhen. Bei Versuchen, die er und einige andere Personen an sich angestellt hatten, beobachtete er „merkliche Symptome einer wirklichen Vergiftung" und fügte daher hinzu, daß es rätlich sei, beim Gebrauche desselben und seiner Salze sehr vorsichtig zu sein.

Die Abhandlung erregte reges Interesse, was noch durch folgende Anmerkung von Gay-Lussac, der damals Redakteur der Annales de Chimie war, gefördert wurde[3]): „Nous sommes étonnés que le premier Mémoire de M. Sertuerner n'ait pas fixé plutôt l'attention des chimistes non en France ou il ne parait pas qu'il ait été connu, mais dans le reste du continent. La découverte d'une base alcaline, formée par le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, dans laquelle les propriétés neutralisantes sont très-prononcées, nous parait de la plus grande importance; c'est pour cette raison que nous nous sommes empréssés d'en donner connaissance à nos lecteurs." Auch veranlaßte er Robiquet, die Versuche zu wiederholen. Dieser bestätigte die Angaben von Sertürner und wies zugleich das Vorhandensein eines zweiten Opiumalkaloids, das er Narkotin nannte, nach.

Von verschiedenen Seiten wurden sofort auch andere vegetabilische Produkte auf die in ihnen enthaltenen wirksamen Bestandteile untersucht und im Laufe der Jahre 1818—1820 eine Reihe der wichtigsten Alkaloide aufgefunden. In erster Linie waren Pelletier und Caventou[4]) in dieser Richtung erfolgreich tätig. Ihnen verdankt

[1]) Fried. W. Sertürner (1783—1841) war Apotheker in Einbeck, später in Hameln. Außer verschiedenen chemischen hat er auch medizinische Schriften verfaßt.

[2]) Gilb. **55**, 56 (1817).

[3]) A. ch. [2] **5**, 41 (1817).

[4]) Pierre Joseph Pelletier (1788—1842) und Joseph Caventou (1795—1878) waren Professoren an der Ecole de pharmacie in Paris.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0050-2 DFG

die Chemie die Entdeckung von Chinin, Cinchonin, Strychnin und Brucin. Dann entdeckte Meißner das Veratrin, Oersted das Piperin, Lassaigne und Feneulle das Delphinin, Desfosses das Solanin, Pelletier und Magendie das Emetin und Runge das Caffein. So war die Zahl der am Ende des Jahres 1820 bekannten Alkaloide bis auf zwölf angewachsen. Auch die Anwendung der Alkaloide, wie namentlich des Chinins, in der Medizin hatte schon begonnen. In einer Notiz über schwefelsaures Chinin hat Robiquet 1821 angegeben, er habe schon größere Mengen dieses neuen Arzneimittels dargestellt[1]).

Die erste quantitative Untersuchung jener Basen haben Dumas und Pelletier in einer für die damalige Zeit bewunderungswürdigen Weise ausgeführt[2]) und 1823 als „Recherches sur la composition élémentaire des bases salifiables organiques" veröffentlicht. Sie ermittelten die Zusammensetzung von neun Alkaloiden und bestimmten, wieviel Schwefelsäure zu ihrer Sättigung nötig ist. So gelangten sie dazu, anzugeben, wieviel Atome Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in denselben enthalten sind und in welchem Verhältnis der Sauerstoff der Base zum Sauerstoff der Säure steht. Die Frage, ob die basischen Eigenschaften durch den Stickstoff bedingt werden, beantworten sie dahin, daß dies nicht wesentlich der Fall zu sein scheine.

„Il résulte, en comparant les rapports, qu'on ne peut supposer l'alcalinité de ces matières comme liée essentiellement à l'existence de l'azote. En effet la morphine et la vératrine qui contiennent à peu près les mêmes quantités d'azote, prennent dans leurs sulfates, le premier 12,465 d'acide et le second 6,644."

Zwei Jahre später stellte dagegen Robiquet[3]) die Ansicht auf[4]), daß die vegetabilischen Salzbasen aus Verbindungen von Pflanzenstoffen mit Ammoniak bestehen und letzteres die Ursache ihrer alkalischen Natur sei. Berzelius hat dann 1827[5]) die Frage erörtert, ob sich die organischen Salzbasen nach Art der anorganischen Oxyde mit den wasserfreien Säuren verbinden oder Ammoniak enthalten, welches den eigentlich alkalischen Bestandteil ausmacht, oder mit dem Ammoniak so verbunden sind, daß sie nicht ohne Zutritt von einem Atom Wasser zu ordentlichen Salzbasen werden. Doch hat er damals sich noch nicht für eine dieser drei Möglichkeiten entschieden.

[1]) A. ch. [2] **17**, 316 (1821).

[2]) A. ch. [2] **24**, 169 (1823).

[3]) Pierre Jean Robiquet (1780—1840) zu Rennes geboren, war Professor und Administrator an der Ecole de Pharmacie in Paris, sowie Besitzer einer chemischen Fabrik.

[4]) J. Berz. **6**, 256.

[5]) Lehrbuch III, 242.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0051-8 DFG

Liebig hatte, als er im Anschluß an die Beschreibung seines Kaliapparats die Ergebnisse von Analysen der vegetabilischen Salzbasen mitteilte[1]), die Sättigungskapazität derselben durch die Gewichtszunahme beim Überleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff über die trockenen Basen bestimmt. So gelangte er zu der von ihm als „Gesetz" bezeichneten Annahme, „daß in einem Atom Basis zwei Atome Stickstoff enthalten sind", also ebensoviel, wie er damals im Ammoniak N_2H_6 annahm. Daran anknüpfend entwickelte er folgende Ansicht über die chemische Natur jener Basen: „Es scheint demnach in der Tat, als ob die alkalischen Eigenschaften dieser Körper wesentlich an die Gegenwart des Stickstoffs gebunden seien, den man sich nun als Ammoniak oder als eine andere noch unbekannte Verbindung denken kann. Ich halte das letztere, daß nämlich der Stickstoff nicht als Ammoniak in diesen Körpern enthalten ist, für die wahrscheinlichste." Zugunsten hierfür bezieht er sich darauf, daß beim Zersetzen von Brucin, Strychnin usw. durch Salpetersäure kein Ammoniak in der sauren Flüssigkeit enthalten ist.

Berzelius hielt diesen Grund nicht für stichhaltig und sagte 1837 in seinem Lehrbuch[2]): „Es ist nämlich nicht unwahrscheinlich, daß diese Basen ihre alkalischen Eigenschaften von einem Doppelatom Ammoniak haben, welches darin mit einem stickstoffreien oxydierten Körper verbunden ist, der für sich selbst wohl nicht basisch ist." Hiermit übereinstimmend bezeichnete er später die Alkaloide als gepaarte Ammoniake.

In einer im Jahre 1838 veröffentlichten ausführlichen analytischen Untersuchung der Alkaloide gelangte Regnault[3]) zu der Folgerung: „Die vorstehenden Analysen zeigen, daß das Gesetz der Zusammensetzung, das Liebig bei den organischen Basen zu beobachten glaubte und das seitdem von allen Chemikern angenommen wurde, nicht allgemein gültig ist. Diese Basen enthalten nicht immer 2 Atome Stickstoff, eine große Zahl davon enthalten 4 Atome" (d. h. nach den jetzigen Atomgewichten 1 oder 2 Atome). Während er für Morphin die Formel $C_{35}H_{40}N_2O_6$ annahm, erteilte er dem Chinin $C_{41}H_{50}N_4O_4$.

Liebig, der für Chinin die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$ aufgestellt hatte, brachte, „um diesen Gegenstand bis zu einem gewissen Grade zum Abschluß zu bringen", eine neue, später viel benutzte Methode zur Anwendung[4]). Aus der Platinbestimmung der Platindoppelsalze berechnete er das Atomgewicht der Basen. So gelangte er zu einer

[1]) P. **21**, 13 (1831).
[2]) 3. Aufl. VI, 270.
[3]) A. **26**, 10 (1838).
[4]) A. **26**, 41 (1838).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0052-4 DFG

Bestätigung seiner Formel des Chinins. Da nun seine eigenen früheren Analysen und die von Dumas und Pelletier sowie die von Regnault besser der Zahl von 41 Atomen entsprachen, so nahm er an, daß das damals der Analyse unterworfene Chinin noch Cinchonin enthalten habe und dies den zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehalt erkläre. Berechnet man aber jene Analysen nach den richtigen Atomgewichten, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit Liebigs Chininformel, aber natürlich auch mit der verdoppelten. Spätere Untersuchungen haben dann die Richtigkeit von Regnaults Schlußfolgerung bewiesen, daß die Alkaloide nicht alle denselben Stickstoffgehalt besitzen.

Alle damals analysierten Alkaloide waren sauerstoffhaltig. Daher wurde auch in den am Ende der zwanziger Jahre entdeckten Coniin und Nicotin anfangs, auf Grund von Analysen eines offenbar noch Wasser enthaltenden Materials, das Vorhandensein von Sauerstoff angenommen. Erst 1842 ergab sich aus den Analysen der Platinverbindungen, die Ortigosa[1]) auf Veranlassung von Liebig ausführte, daß jene beiden Basen keinen Sauerstoff enthalten. Dadurch wurde zum erstenmal bewiesen, daß in den Pflanzen auch Basen vorkommen, die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen, wie es sich für Anilin schon ein Jahr früher ergeben hatte.

Zehntes Kapitel.

Die Oxydation des Alkohols.

Die in diesem Kapitel zu besprechenden Untersuchungen haben zu einer neuen wichtigen Bildungsweise der Essigsäure und zur Entdeckung des Aldehyds sowie zu Beobachtungen geführt, die später für die Theorie von Kontaktwirkungen von großer Bedeutung wurden. Humphry Davy hatte im Anschluß an die Entdeckung seiner Sicherheitslampe im Jahre 1817 die Beobachtung gemacht, daß bei Gegenwart von Luft ein Platindraht durch Dämpfe von Alkohol oder Äther bei Temperaturen, die unter deren Entzündungstemperaturen liegen, dauernd glühend erhalten werden kann und gefunden, daß hierbei saure Dämpfe auftreten. Er beauftragte Faraday, zu ermitteln, was sich hierbei bildet. Dieser fand, daß eine aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzte Säure entsteht. Genauer wurde dieselbe von Daniell untersucht[2]), der die dazu erforderliche Menge Säure in der Art darstellte, daß er eine Davysche Glühlampe, über welcher er den Helm eines Destillierapparates

[1]) A. **41**, 114 und **42**, 313 (1842).
[2]) Gilb. **61**, 350 (1819).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0053-0 DFG

angebracht hatte, während 6 Wochen ununterbrochen brennend erhielt. Eine nach der Methode von Gay-Lussac und Thénard ausgeführte Analyse zeigte, daß die Zusammensetzung dieser Säure, die er lampic acid nannte, einem Atom Kohlenstoff und einem Atom Wasser entspricht. Später fand er, daß seine Lampensäure aus Essigsäure besteht, die noch eine geringe Menge eines Körpers enthält, der reduzierende Eigenschaft besitzt.

Zu derselben Zeit teilte Edmund Davy mit, daß ein von ihm dargestelltes Platinpräparat, dem er den Namen fulminating platinum gab, die merkwürdige Eigenschaft besitzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz von etwas Weingeist so stark zu erglühen, daß der Weingeist sich entzündet.

Diese Beobachtung veranlaßte Döbereiner[1]), der sich mit Vorliebe mit den Verbindungen des Platins beschäftigte, diesen Vorgang genauer zu studieren. In seiner 1822 veröffentlichten Abhandlung[2]) „Verwandlung von Alkohol in Essigsäure mittelst Edm. Davys neuem sog. Knallplatin" betrachtete er dieses Platinpräparat, dem er später den Namen Platinmohr beilegte, als Platinsuboxyd[3]). Den Vorgang der Umwandlung des Alkohols beschrieb er in folgender Weise. „Wenn man den Alkohol in tropfbar flüssigem Zustand mit dem Suboxyd in Berührung bringt unter einer mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoff gefüllten Glocke, so beginnt die Tätigkeit mit Absorption von Sauerstoffgas, dann wird Wärme frei, der Alkohol fängt an zu verdampfen und verwandelt sich unter fortwährender Verzehrung von Sauerstoffgas erst in eine dem von mir beschriebenen Sauerstoffäther analoge Substanz und hierauf, wenn noch Sauerstoff vorhanden ist, in Essigsäure und Wasser. Ein Versuch mit 100 Gran (0,62 g) ab-

[1]) Johann Wolfgang Döbereiner (1780—1849), in der Nähe von Hof geboren, gehörte zu den Zeitgenossen von Berzelius. Auf dem Lande aufgewachsen, genoß er anfangs nur notdürftigen Unterricht, trat dann aber nach kurzer Vorbereitung durch einen Pfarrer, als Lehrling bei einem Apotheker ein. Während seines Aufenthalts in Karlsruhe und Straßburg konnte er als Apothekergehilfe auch einige naturwissenschaftliche Vorlesungen hören. Zum Chemiker bildete er sich durch Selbststudium aus, da er bei seiner Mittellosigkeit an keiner Universität studieren konnte. Nachdem er während einiger Jahre in verschiedenen technischen Unternehmungen beschäftigt war, wurde er infolge seiner wissenschaftlichen Veröffentlichungen 1810 an die Universität Jena berufen, an der er zuerst als außerordentlicher, dann als ordentlicher Professor bis zu seinem Tod aufs erfolgreichste wirkte. Auch war er immer eifrig bemüht, die Gewerbe zu fördern. Zu Goethe ist er in nähere Beziehung getreten, wie aus dem 1914 von Julius Schiff herausgegebenen interessanten Buch „Briefwechsel zwischen Goethe und Döbereiner" hervorgeht. In demselben hat der Herausgeber auch das Leben und Wirken des Jenaer Chemikers beschrieben, von dessen originellen Arbeiten die 1823 gemachte Entdeckung, daß Wasserstoff sich durch Platinschwamm in atmosphärischer Luft entzünden läßt, eine große und gerechte Bewunderung erregte.

[2]) Gilb. **72**, 193 (1822).

[3]) Daß es aus feinverteiltem Platin besteht, hat Liebig 1829 nachgewiesen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0054-6 DFG

solutem Alkohol absorbierte genau so viel Sauerstoff, wie die Rechnung angibt."

Döbereiner hat als erster für die Umwandlung von Alkohol in Essigsäure eine Gleichung aufgestellt, die er folgendermaßen schrieb:

$$C^2O^2H^6 + 4\,O = C^2O^3H^3 + 3\,HO.$$

In betreff der Rolle des Platins sagte er: „Das Platinsuboxyd erleidet bei dieser Metamorphose keine Veränderung. Ein Umstand, welcher nicht allein für die rein elektrische Funktion des genannten Präparats spricht, sondern auch die Anwendung desselben im großen zulässig macht." Wenn auch das Platin hierzu kaum zu wirklich industrieller Verwendung gelangte, so hat doch jene Abhandlung zu einer neuen Essigbereitung geführt. Kurze Zeit nach Döbereiners Veröffentlichung hat Schützenbach seine technisch wichtige Methode der Schnellessigfabrikation erfunden. Wagemann, der sich an der Einführung derselben beteiligt hatte, sagt[1]), unter Anerkennung der Verdienste Schützenbachs: „Der wahre Begründer der Industrie ist aber ohne Zweifel Hofrat Döbereiner." In theoretischer Beziehung erlangten ungefähr zwölf Jahre später, wie im zwanzigsten Kapitel angegeben ist, die Entdeckungen von H. Davy, Ed. Davy und Döbereiner eine große Bedeutung für die Lehre von den Kontaktwirkungen.

Die ersten Beobachtungen über die Einwirkung oxydierender Substanzen auf Alkohol reichen bis auf Scheele zurück, der in seiner Abhandlung „Über den Äther" angab, daß beim Erhitzen von Braunstein, Vitriolsäure und starkem Weingeist ein vortrefflich riechender Äther und bei verstärktem Feuer zuletzt Essigäther übergeht. Entgegen der von einigen Chemikern vertretenen Annahme, daß jener Äther der gewöhnliche Schwefeläther gewesen sei, haben Fourcroy und Vauquelin auf Grund ihrer Versuche sich 1800 bestimmt dahin ausgesprochen, daß die bei Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Alkohol entstehende ätherartige Flüssigkeit von dem gewöhnlichen Äther verschieden ist. Auch nahmen sie schon an, daß der Braunstein dem Alkohol einen Teil seines Wasserstoffs in Form von Wasser entziehe.

Zwanzig Jahre später hat Döbereiner das Studium des Verhaltens von Alkohol gegen Oxydationsmittel aufgenommen und angegeben[2]): „Wenn man Alkohol mit schwefelsäurehaltiger Chromsäure oder Mangansäure in Berührung setzt, so wird dasselbe unter Entwicklung einer großen Summe von Wärme in Kohlensäure, Essigsäure und einer ölartigen Flüssigkeit verwandelt." Durch Rektifikation stellte er aus dieser ein Destillat dar, den er als Sauerstoffäther be-

[1]) P. **24**, 594 (1831).
[2]) Schw. **32**, 269 (1821) und **34**, 124 (1822).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0055-1 DFG

zeichnete. Von dem flüchtigsten Anteil gab er an, daß er sich von dem gewöhnlichen Äther nicht nur durch Geruch und Geschmack, sondern auch dadurch unterscheidet, daß er sich in Alkalien mit gelber Farbe löst und dabei in ein Harz verwandelt wird. 1831 machte er die für die Darstellung des Aldehyds in reiner Form wichtige Beobachtung, daß dieser leicht flüchtige Bestandteil mit Ammoniak eine krystallisierte Verbindung bildet. Er sandte darauf Proben derselben wie vom Sauerstoffäther an Liebig, welcher diese Körper zum Gegenstand einer gründlichen Untersuchung machte, der wir die genaue Kenntnis von Aldehyd und die Entdeckung des Acetals verdanken. Aus dem Sauerstoffäther isolierte er das Acetal[1]) und aus der Ammoniakverbindung den Aldehyd in reinem Zustand[2]). Nachdem er gefunden hatte, daß dieser ebensoviel Kohlenstoff und Sauerstoff wie der Alkohol, aber weniger Wasserstoff enthält, prägte er den Namen Aldehyd aus alcohol dehydrogenatum. Die prozentische Zusammensetzung kontrollierte er durch eine Dampfdichtebestimmung, ermittelte aber das Atomgewicht $= C_4H_8O_2$[3]) durch Analyse der Ammoniakverbindung. Als charakteristisches Erkennungszeichen gab Liebig an, daß, wenn man den Aldehyd mit einigen Tropfen Ammoniak und mit salpetersaurem Silber erwärmt, in der Glasröhre ein glänzender Überzug von Silber entsteht. Er wies zugleich nach, daß hierbei der Aldehyd zu Essigsäure oxydiert wird. So erlangte durch diese Untersuchung der Aldehyd als wohl charakterisierte Verbindung seinen Platz in der organischen Chemie.

Bei der Aufstellung einer rationellen Formel hat Liebig, von der von ihm kurze Zeit vorher für Alkohol angenommenen Konstitution $C_4H_{10}O + H_2O$ ausgehend, die Ansicht entwickelt, daß der Aldehyd als $C_4H_6O + H_2O$ das Hydrat eines unbekannten Oxyds sei. Berzelius nahm dagegen, in seinem Bericht[4]) über Liebigs Arbeit, als wahrscheinlicher an, der Aldehyd sei, entsprechend der Formel $C^4H^6O^2 + 2\,H$, ein Analogon des Benzoylwasserstoffs. Später in seinem Lehrbuch[5]) sagte er aber: „Wie der Aldehyd betrachtet werden soll, bleibt problematisch.“ Bis zur Aufstellung der neueren Typentheorie wurde fast allgemein Liebigs Auffassung bevorzugt und, nach Annahme der Gmelinschen Äquivalente, dem Aldehyd die Formel C_4H_3O, HO zuerteilt. Erst durch Gerhardt kam für dasselbe wie für alle Aldehyde die Ansicht zur Geltung, daß diese Substanzen wie das Bittermandelöl als Wasserstoffverbindungen von Säureradikalen anzusehen seien[6]).

[1]) A. **5**, 25 (1833).
[2]) A. **14**, 133 (1835).
[3]) D. h. nach unseren Atomgewichten C_2H_4O.
[4]) J. Berz. **16**, 316.
[5]) 4. Aufl. Bd. 8, S. 316 (1839).
[6]) Siehe Kapitel 33.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0056-7 DFG

Elftes Kapitel.

Faradays Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie.

Michael Faraday war zu Newington, einem Stadtteil von London, als Sohn eines Schmieds am 22. September 1791 geboren und am 25. August 1867 gestorben. Nachdem er in einer Volksschule sich einige Kenntnisse im Lesen, Schreiben und Rechnen erworben hatte, wurde er im Alter von zwölf Jahren zuerst Laufbursche, dann Lehrling in einer Buchbinderei. Sein reges Streben durch Lektüre seine Bildung zu vervollständigen, seine intelligente und liebenswürdige Persönlichkeit, veranlaßte einen Kunden seines Meisters, ihm die Gelegenheit zu verschaffen, Davys Vorlesungen zu hören. Faraday machte sich Notizen, die er aufs sorgfältigste zu Hause ausarbeitete. Hierdurch erfolgte der Wendepunkt in seinem Leben. Der Wunsch, sich der Wissenschaft zu widmen, veranlaßte ihn, seine Ausarbeitung an Davy einzusenden und diesem seinen Wunsch mitzuteilen. Derselbe kam ihm freundlich entgegen und nahm ihn als Gehilfen in sein Laboratorium auf. So trat er 1813 in das Royal Institution in London ein, an dem er 1828 zum Direktor des chemischen Laboratoriums ernannt wurde und dem er bis zu seinem Lebensende angehörte. In betreff näherer Angaben über sein Leben sei auf Bence Jones: Life and Letters of Faraday (1870) und Ostwalds Buch „Große Männer" verwiesen.

Wenn auch die hohe Stellung, die sich Faraday als Experimentator und Forscher erworben hat, in erster Linie auf seinen Untersuchungen über Elektrizität beruht, so hat er auch auf dem Gebiete der organischen Chemie wichtige experimentelle Tatsachen entdeckt und Arbeiten geliefert, die sich durch Zuverlässigkeit der Beobachtungen und Genauigkeit der Analysen auszeichnen. Überall, wo andere Forscher zu abweichenden Resultaten gelangt sind, ergab sich aus späteren Versuchen, daß die seinigen die richtigen waren, wie bei der Zusammensetzung des Naphtalins, der Bildung von Äthylschwefelsäure aus Äthylen und Schwefelsäure, sowie der Existenz zweier isomerer Naphtalinsulfonsäuren.

Eine seiner ersten Untersuchungen betraf die organische Chemie. Da Kohlenstoff und Chlor sich nicht direkt verbinden, so war es vorher nicht gelungen, ein Chlorid des Kohlenstoffs darzustellen. Im Jahre 1821 machte Faraday die Entdeckung, daß vom Äthylen ausgehend man zwei derartige Verbindungen darstellen kann[1]). Er ließ Chlor bei Gegenwart von Sonnenlicht auf das Öl der holländischen Chemiker so lange einwirken, als Entfärbung eintrat, wobei er die Tatsache ermittelte, daß für jedes Volum Chlor, das in Reaktion

[1]) Phil. Tr. 1821, 1.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0057-3 DFG

tritt, sich ein Volum Chlorwasserstoff entwickelt. Aus der Menge des verbrauchten Chlors und aus der Analyse ergab sich übereinstimmend, daß im Äthylenchlorid aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt war und die Zusammensetzung des so erhaltenen Chlorkohlenstoffs, den Faraday perchlorid of carbon nannte, 2 Atomen Kohlenstoff (C = 6) und 3 Atomen Chlor entsprach. Derselbe ist unser Perchloräthan.

Wie er dann fand, verliert derselbe beim Leiten durch eine glühende Röhre einen Teil des Chlors und liefert einen flüssigen Chlorkohlenstoff, das Tetrachloräthylen, den er als protochlorid of carbon bezeichnete, da der Analyse nach für ein Atom Kohlenstoff ein Atom Chlor in dieser Verbindung enthalten ist. In Gemeinschaft mit Phillips hat Faraday noch einen auf eigentümliche Weise erhaltenen Chlorkohlenstoff beschrieben. In einer Fabrik in Abo in Finnland wurde Salpetersäure durch Erhitzen von rohem Salpeter mit calciniertem Eisenvitriol in gußeisernen Retorten dargestellt. Dabei hatten sich in kleiner Menge farblose Krystalle gebildet. Die Analyse führte zu der Formel C_2Cl. In der chemischen Literatur wurde diese Substanz nach dem Namen des Fabrikanten in Abo als Julins-Chlorkohlenstoff bezeichnet. Daß dessen Zusammensetzung und Eigenschaften dem Hexachlorbenzol entsprechen, hat Hugo Müller[1]) in den sechziger Jahren angegeben.

Ein Jahr nach obiger Arbeit veröffentlichte Faraday die Abhandlung[2]) „On new Compounds of Carbon and Hydrogen", von der Berzelius[3]) sagte: „Eine der wichtigsten chemischen Arbeiten, womit die Wissenschaft im Laufe des Jahres 1825 bereichert worden ist, ist unleugbar Faradays Untersuchung der ölartigen Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, welche sich durch Kompression aus dem Gase von zersetzten fetten Ölen absetzen." Da beim Aufbewahren der Zylinder, die das damals in London zur Beleuchtung benutzte portative Gas enthielten, sich häufig und namentlich bei niedriger Temperatur der Übelstand zeigte, daß die Leuchtkraft abnahm, so suchten die Fabrikanten bei Faraday Rat und Hilfe. Dieser wies nach, daß jener Übelstand dann auftritt, wenn sich in den Zylindern eine Flüssigkeit ausscheidet, deren Bestandteile für die Leuchtkraft wesentlich sind. Bei der Untersuchung dieser Flüssigkeit entdeckte er zwei bis dahin unbekannte Kohlenwasserstoffe. Den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen und beim Abkühlen fest werdenden Kohlenwasserstoff, dessen Analyse 2 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Wasserstoff entsprach, nannte er bicarburet of hydrogen. So hat er zuerst das Benzol entdeckt, welches 1833 Mitscherlich

[1]) Z. **7**, 42 (1864).
[2]) Phil. T. 1825, 440.
[3]) J. Berz. **6**, 92.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0058-9 DFG

aus Benzoesäure darstellte und das später für Wissenschaft und Industrie eine solche Bedeutung erlangte, daß man es mit Recht als den wichtigsten Kohlenwasserstoff bezeichnete. In der damaligen Zeit knüpfte sich aber an den zweiten aus obiger Flüssigkeit isolierten Bestandteil ein größeres Interesse, worauf im Kapitel über Isomerie näher einzugehen ist. Es ist dies der unter 0° siedende Kohlenwasserstoff, das als new carburet of hydrogen beschriebene Butylen, von dem Faraday nachwies, daß es die gleiche Zusammensetzung wie ölbildendes Gas besitzt, seine Dichte aber doppelt so groß ist und also doppelt soviel Proportionen (proportionals) an Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Auch fand er, daß es ebenso wie Äthylen von Schwefelsäure absorbiert wird.

Indem dieser Forscher auch Naphtalin mit Schwefelsäure behandelte, entdeckte er die beiden ersten Sulfonsäuren, die er sulphonaphthalic acids nannte[1]). Er trennte dieselben durch Überführen in die Barytsalze, von denen das eine beim Erhitzen an der Luft mit Flamme verbrennt, das andere verglimmt, weshalb er das erste flaming, das andere glowing salt of baryta nannte. Genauer hat er die im ersteren Salz enthaltene Säure (die α-Naphtalinsulfonsäure) untersucht. Bei der Analyse dieses erhielt er Zahlen, die ihn zu folgender Zusammensetzung führten, bei der er die auf H = 1 bezogenen Äquivalente (O = 8) benutzte:

baryta	1	proportional	=	78,
sulphuric acid	2	,,	=	80,
carbon	20	,,	=	120,
hydrogen	8	,,	=	8

Dieselbe entspricht nach unserer Schreibweise der Formel $(C_{10}H_{17}SO_3)_2Ba + H_2O$. Aus der Zusammensetzung der Säure folgt nach Faraday: „It woult seem that one proportional of the acid consists of two proportionals of sulphuric acid, twenty of carbon and eight of hydrogen; these constituents forming an acid equivalent in saturing power to one proportional of other acids. Hence it would seem that the hydro-carbon has diminished the saturing power to one half.“ Er fügte aber noch hinzu, daß eine zweite Ansicht möglich ist. „It may be observed that the existence of sulphuric acid in the new compound is assumed, rather than proved. It is possible that part of the naphthaline may take oxygen from one of the proportions of the sulphuric acid, leaving the hyposulphuric acid of Welten and Gay-Lussac, which with the hydro-carbon may constitue the new acid. I have no time at present to persue the refinement of the subject.“

[1]) Phil. T. 1826, II, 140.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0059-7 DFG

In seinem Referat hierüber sprach sich Gay-Lussac bestimmt zugunsten dieser zweiten Ansicht aus und sagt von Faradays Säure, daß die Zusammensetzng dafür spreche, „qu'il est une combinaison de l'acide hyposulfureux avec une matière végétale qui forme la naphtaline en cédant un atome d'hydrogène à un atome d'oxygène de l'acide sulfurique."

Bei der Analyse des glimmenden Barytsalzes erhielt Faraday ziemlich genau dieselben Zahlen wie die obigen. In betreff dieser zweiten Sulfonaphtalinsäure[1]) hat er auch mitgeteilt, daß sie sich nur in geringer Menge bei niederer Temperatur und reichlicher bei höherer Temperatur bildet „in largest quantity when one volume of naphthaline and two volumes of sulphuric acid were shaken together at a temperature as high as it could be without charring the substances".

[1]) Es ist dies die β-Naphtalinsulfonsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0060-8 DFG