Dritter Abschnitt.

In diesem Abschnitt sollen die Fortschritte besprochen werden, die der Zeit von Mitte der zwanziger bis Mitte der vierziger Jahre angehören. Wichtige neue theoretische Anschauungen haben sich auf Grund experimenteller Arbeiten ergeben, wie die Lehre von der Isomerie und die Aufstellung der ersten Konstitutionsformeln. Viele neue interessante Verbindungen wurden entdeckt und die Synthese organischer Stoffe gelangte zu ihrer ersten Entwicklung. An diesem erfolgreichen Schaffen nahmen neben den ältern Forschern, wie Gay-Lussac, Berzelius und Mitscherlich, namentlich drei Chemiker in jugendlichem Alter teil, die sich sehr rasch zu führenden Stellungen emporschwangen. Es sind dies die beiden fast genau gleichalterigen Dumas und Wöhler sowie der drei Jahre jüngere Liebig.

Jean Baptiste Dumas, zu Alais in Südfrankreich am 15. Juli 1800 geboren und am 11. April 1884 gestorben, war bei einem Apotheker seiner Vaterstadt in der Lehre gewesen und dann 1816 in Genf als Gehilfe in eine Apotheke eingetreten. Daselbst konnte er die Vorlesungen von de Candolle, de la Rive und Pictet besuchen und in Gemeinschaft mit dem Mediziner J. L. Prevost physiologische Arbeiten ausführen, die Alexander von Humboldt, der es in hohem Maße verstand, junge Talente zu finden, veranlaßten, ihn bei einem Aufenthalt in Genf aufzusuchen. Auf dessen Rat siedelte Dumas 1823 nach Paris über, wo er von den dortigen Gelehrten aufs zuvorkommendste in seiner Karriere unterstützt wurde. Er wurde Répétiteur der Vorlesungen von Thénard, dann Professor am Athenäum, 1832 Professor an der École polytechnique und 1835 Gay-Lussacs Nachfolger an der Sorbonne. Durch seine glänzenden Vorlesungen übte er eine große Anziehungskraft aus. Da sein Laboratorium nicht ausreichend war, um Schüler aufzunehmen, hatte er 1832 ein privates Unterrichtslaboratorium eingerichtet, in dem sich viel hervorragende Chemiker ausgebildet haben. Infolge der Revolution war er 1848 genötigt, es aufzugeben. Dumas war auch, wie namentlich die acht Bände seines 1828—1848 erschienenen Traité de chimie, appliquée aux arts beweisen, schriftstellerisch sehr tätig. Vom Jahre 1848 hat er

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0061-4 DFG

aber keine größere chemische Arbeit mehr in Angriff genommen. Sein Interesse wandte sich der Politik zu. Von 1849—1852 war er Minister des Ackerbaus und Handels und nahm dann als Senator bis 1870 in Frankreich eine sehr einflußreiche Stellung ein. Wiederholt ist ihm später vorgeworfen worden, daß er Forscher wie Laurent und Gerhardt, die ihm gegenüber zu unabhängig auftraten, zu wenig förderte. Sein Leben und Wirken ist in interessanter Weise von A. W. Hofmann geschildert worden[1]).

Im Vergleich mit diesem glänzenden öffentlichen Lebenslauf war derjenige seines Altersgenossen ausschließlich der eines Lehrers und Forschers. Friedrich Wöhler, am 31. Juli 1800 in Eschersheim bei Frankfurt a. M. geboren und am 23. September 1882 gestorben, studierte in Heidelberg Medizin, beschäftigte sich aber von Anfang an mit Vorliebe mit Chemie und ging deshalb auf L. Gmelins Rat 1823 nach Stockholm, wo er bis zum Herbst 1824 unter Berzelius arbeitete. Seine Reise nach Schweden und seinen dortigen Aufenthalt hat er als „Jugend-Erinnerungen eines Chemikers" beschrieben[2]). Bald nach seiner Rückkehr aus Stockholm wurde er Lehrer an der städtischen Gewerbeschule in Berlin, trat 1831 in gleicher Eigenschaft in die neugegründete Gewerbeschule in Cassel ein. 1836 an die Universität Göttingen berufen, wirkte er an derselben bis zu seinem Tode. Seine Laufbahn als Forscher hat Wöhler schon in Heidelberg durch eine Untersuchung von Cyanverbindungen begonnen, die er in Stockholm fortsetzte und die zur Entdeckung der cyansauren Salze und später in Berlin zu der berühmten künstlichen Darstellung des Harnstoffs führte. Außer auf dem Gebiet der organischen Chemie hat er auf dem der anorganischen Hervorragendes geleistet. Wie vortrefflich er seinen Laboratoriumsunterricht eingerichtet hatte, zeigte sich, als er in höherem Alter sich ganz der anorganischen Chemie zuwandte. Das chemische Institut in Göttingen blieb durch die Mitarbeit tüchtiger Assistenten stets auch eine Pflegestätte für organische Chemie. A. W. Hofmann verdanken wir eine ausführliche Lebensbeschreibung[3]) dieses vortrefflichen Chemikers sowie die Herausgabe von „Justus Liebig und Friedrich Wöhlers Briefwechsel". Die außerordentlich lehrreiche Korrespondenz zwischen Berzelius und Wöhler ist schon oben zitiert.

Justus Liebig wurde am 14. Mai 1803 zu Darmstadt geboren und starb am 18. April 1873. Nachdem er fast ein Jahr in einer Apotheke als Lehrling zugebracht hatte, studierte er von 1819—1822 unter Kastner zuerst in Bonn und dann in Erlangen, wohin dieser

[1]) B. **17**, c. 630 (1884).
[2]) B. **8**, 838 (1875).
[3]) B. **15**, 3127 (1882).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0062-0 DFG

versetzt wurde. Dieser vermittelte ihm von dem Großherzog von Hessen ein Stipendium, das es ihm möglich machte, seine Studien in Paris fortzusetzen. In dem ehemaligen Vauquelinschen Laboratorium, dessen Direktor Gautier de Glaubry war, beschäftigte er sich mit der in Erlangen begonnenen Untersuchung knallsaurer Salze. Dann hatte er das Glück, daß, infolge der Vermittlung Humboldts, Gay-Lussac ihn in sein Laboratorium aufnahm. Der Empfehlung Humboldts verdankt er auch im Alter von nur 21 Jahren seine Ernennung zum außerordentlichen Professor an der Universität Gießen. Im darauffolgenden Jahre zum ordentlichen Professor der Chemie ernannt, begründete er das berühmte Gießener Laboratorium. Sehr bald kamen aus den verschiedensten Ländern eine stattliche Zahl junger Chemiker nach der hessischen Universität, um unter seiner Leitung zu arbeiten und namentlich sich in Ausführung von Untersuchungen organischer Verbindungen auszubilden. Liebig hat während der sechsundzwanzig Jahre, die er in Gießen verbrachte, als Forscher wie auch als Lehrer eine bewunderungswerte Tätigkeit entfaltet. Als er 1852 einem Ruf nach München Folge geleistet hatte, beschränkte er sich als Lehrer auf seine Vorlesungen und nahm keine Schüler mehr in sein Laboratorium auf. Von da an befaßte er sich hauptsächlich mit dem Bestreben, die Chemie für Landwirtschaft und Physiologie nutzbar zu machen und entfaltete auch auf diesem Gebiet eine ebenso eifrige wie segensreiche Wirksamkeit.

Über seinen Werdegang und seine Tätigkeit in Gießen hat Liebig eigenhändige Aufzeichnungen hinterlassen, die aber erst 1890 durch seinen Sohn veröffentlicht wurden[1]). Eingehend ist das Leben und Wirken des großen Chemikers durch J. Volhard in zwei Bänden „Justus von Liebig" (Leipzig 1909) beschrieben.

Zwölftes Kapitel.

Die Lehre von der Isomerie.

Schon am Ende des achtzehnten Jahrhunderts hat A. von Humboldt auf die Möglichkeit hingewiesen, daß zwei oder mehrere organische Substanzen qualitativ wie quantitativ gleich zusammengesetzt sein können und doch vollkommen verschiedene Eigenschaften besitzen und daß sich dies durch Verschiedenheit der gegenseitigen Bindung erklären lasse[2]). Aber erst, nachdem es gelungen war, die Zu-

[1]) B. **23**, c. 817 (1890).

[2]) In einem Artikel „Alex. von Humboldt als Vorläufer der Lehre von der Isomerie" (Chem. Zeitung 1909, S. 1) hat E. von Lippmann hierauf hingewiesen und die betreffenden Stellen aus Humboldts Schrift „Versuche über die gereizte Muskel- und Nervenfasser, nebst Vermutungen über den chemischen Prozeß in der Tier- und Pflanzenwelt (1797)" mitgeteilt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0063-5 DFG

sammensetzung organischer Verbindungen genau quantitativ zu ermitteln, konnte dieser Frage nähergetreten werden. Dies ist zuerst 1814 durch Gay-Lussac geschehen. In einer Notiz[1]) Sur l'acidité et l'alcalimétrie sagte er, unter Bezugnahme auf die von ihm und Thénard ausgeführten Analysen: „Cette composition de l'acide acétique ne diffère pas sensiblement de celle de la matière ligneuse qui ne jouit en aucune manière des propriétés acides. Voilà donc deux corps composés de carbone, d'oxygène et d'hydrogène en mêmes proportions dont les propriétés sont éminemment différentes. C'est une nouvelle preuve que l'arrangement des molécules[2]) dans un composé a la plus grande influence sur le caractère neutre, acide ou alcalin de ce composé. Le sucre, la gomme, l'amidon conduisent encore à la même conclusion, car ces substances, quoique composées d'éléments identiques et en mêmes proportions, ont aussi des propriétées différentes."

Damals kam aber diese Ansicht noch nicht zur weiteren Entwicklung; meist wurde noch angenommen, daß Körper, die verschiedene Eigenschaften besitzen, auch verschiedene Zusammensetzung haben. Zehn Jahre später ist Gay-Lussac für obige Ansicht wieder eingetreten. In Gemeinschaft mit Liebig hatte er 1824 unternommen, die Zusammensetzung der knallsauren Salze zu ermitteln. In der Abhandlung[3]) „Analyse du fulminate d'argent" teilten Liebig und Gay-Lussac mit, daß dieses Salz keinen Wasserstoff enthält und nur aus Cyan, Silber und Sauerstoff besteht. Zu derselben Zeit hatte Wöhler in Stockholm das cyansaure Silber analysiert und Zahlen erhalten[4]), die genau mit denen des knallsauren Silbers übereinstimmten. Beide Veröffentlichungen erfolgten fast gleichzeitig, so daß bei der Abfassung keiner derselben Kenntnis von der andern vorlag. Außerordentlich verschieden war der Eindruck dieser Tatsache auf die einzelnen Forscher.

Gay-Lussac sagte als Redakteur der Annales de Chimie in einer Fußnote[5]) zur Übersetzung von Wöhlers Abhandlung: „Ainsi l'acide cyanique renfermerait les mêmes proportions que l'acide que M. M. Liebig et Gay-Lussac ont désigné par le nom d'acide fulminique. Mais comme ces deux acides sont très-différents, il faudrait pour expliquer leur différence admettre entre leurs éléments un mode de combinaison différent. C'est un object qui appelle un nouveau examen." In ganz anderer Weise urteilte Berzelius. Sofort nach der Lektüre der Abhandlung von Liebig und Gay-Lussac schrieb

[1]) A. ch. **91**, 149 (1814).
[2]) Molécules im Sinne von Atomen.
[3]) A. ch. [2] **25**, 285 (1824).
[4]) P. **1**, 120 (1824).
[5]) A. ch. [2] **27**, 197 (1824).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0064-1 DFG

er am 1. Juni 1824 an Mitscherlich[1]): „Ich habe gerade heute das Heft von den Annales de Chimie erhalten, welches die Analyse der knallsauren Salze enthält. Mit dieser Analyse ist es nie und nimmermehr richtig, denn sie gibt absolut dasselbe Resultat wie Wöhlers Analyse der cyansauren Salze. Ich glaube nicht, daß Wöhlers Versuche fehlerhaft sind, da meine eigenen Zweifel ihn zwangen, sie auf so viele verschiedenen Arten zu wiederholen.“ Auch in seinem Bericht an die Akademie hat er[2]) die Ansicht, daß die Zusammensetzung des knallsauren Silbers eine andere wie die des cyansauren sein müsse und das erstere vermutlich weniger Sauerstoff enthalte, vertreten.

Liebig nahm dagegen an, daß Wöhler sich geirrt habe, da er bei Wiederholung dessen Analyse 6% Silberoxyd weniger fand[3]). Wöhler konnte jedoch aus Liebigs Angaben nachweisen, daß dieser mit unreinem Material gearbeitet hat[4]). Infolge einer persönlichen Aussprache wurde diese Streitfrage ausgeglichen und Liebig überzeugte sich, wie er dann selbst mitteilte[5]), daß das cyansaure Silber dieselbe Zusammensetzung wie das knallsaure besitzt. So war diese Frage im Sinne von Gay-Lussacs Ansicht entschieden.

Ehe noch jene Kontroverse zu diesem befriedigenden Abschluß gelangt war, hatte Faraday, wie im vorigen Kapitel schon angegeben ist, gefunden, daß sein new carburet of hydrogen dieselbe Zusammensetzung wie das ölbildende Gas, aber eine andere Dichte hat. „This I believe, is the first time, that two gaseous compounds have been supposed to exist differing from each other in nothing but density[6]).“ In betreff dieser Tatsache verweist er auf Gay-Lussacs Ansicht über Cyansäure und Knallsäure und sprach zugleich die Erwartung aus, daß, nachdem die Chemiker auf die Existenz von Körpern, die aus denselben Elementen und nach gleichen Verhältnissen gebildet sind, aufmerksam wurden, sich die Zahl derselben vermehren werde. Im darauffolgenden Jahre hat er, wie auch schon erwähnt, selbst einen neuen derartigen Fall bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin aufgefunden. Die wichtige Beobachtung, daß es zwei gleich zusammengesetzte Naphtalinsulfonsäuren gibt, hat aber bei der Aufstellung der Lehre von der Isomerie keine Berücksichtigung gefunden, da Faraday wegen Mangel an Zeit dieselbe nicht weiter studierte und andere Forscher später die Existenz einer zweiten Naphtalinsulfonsäure bezweifelten. Nur Berzelius[7]) hat zehn Jahre

[1]) Gesammelte Schriften von Eilh. Mitscherlich S. 65.
[2]) J. Berz. **5**, 85.
[3]) Kastners Archiv **6**, 145 (1825).
[4]) P. **5**, 385 (1825).
[5]) A. ch. [2] **33**, 107 (1826).
[6]) Phil. T. 1825, 440.
[7]) A **28**, 26 (1838).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0065-7 DFG

später einmal, und zwar in äußerst geringer Menge, Faradays zweite Säure (die β-Naphtalinsulfonsäure) erhalten, aber vermutet, daß sie aus einer isomeren Modifikation des Naphtalins entstanden sei. Erst 1868 hat O. Merz[1]) die vollständige Richtigkeit von Faradays Angaben bestätigt.

Als Wöhler an Berzelius am 22. Februar 1828 brieflich mitteilte, daß er den Harnstoff künstlich erhalten habe, wies er auch darauf hin, daß dessen Zusammensetzung mit derjenigen des cyansauren Ammoniak übereinstimme. „So mußte endlich zur völligen Bestätigung dieser paradoxen Geschichte der Pisse-Harnstoff genau dieselbe Zusammensetzung haben, wie das cyansaure Ammoniak. — Dies wäre dann auch eine Bestätigung von Gay-Lussacs Ansicht von der Cyansäure und der Knallsäure und von Faradays zwei Kohlenwasserstoffarten.“ In seiner in demselben Jahre veröffentlichten Abhandlung über die künstliche Bildung des Harnstoffs zitierte er gleichfalls jene beiden Fälle, fügt aber hinzu, „es muß weiteren Erfahrungen über mehrere ähnliche Fälle überlassen bleiben, welche allgemeinen Gesetze sich darüber ableiten lassen[2]).“

Ein Fall, der dann wesentlich dazu beitrug, daß sich die Theorie der Isomerie entwickelte, entstammt der Weinsäuregewinnung. Kestner, Besitzer einer chemischen Fabrik in Thann, hat im zweiten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts als Nebenprodukt der Weinsäure eine schwerlösliche Säure erhalten, die als Oxalsäure verkauft wurde. John in Berlin, der sie untersuchte, hat sie in seinem Handwörterbuch 1819 als Säure aus den Vogesen beschrieben und angegeben[3]), daß sie weder mit Oxalsäure noch mit Weinsäure identisch ist. Dann hat Gay-Lussac, welcher 1826 Thann besuchte und von Kestner eine Probe dieser Säure erhielt, festgestellt, daß deren stöchiometrische Zahl bis auf einige Tausendstel mit der Weinsäure übereinstimmt und daß sie sich bei der trockenen Destillation auch wie diese verhält[4]). Er hat dieselbe, für die er den Namen acide racémique prägte, auch analysiert, aber das Resultat seiner Analyse nur in seinen Vorlesungen, die 1828 unter dem Titel Cours de Chimie erschienen sind, mitgeteilt. Seine Analyse stimmt mit der von Prout für Weinsäure gefundenen überein.

Berzelius, welcher bisher der Ansicht, daß zwei Verbindungen von verschiedenen Eigenschaften dieselbe Zusammensetzung haben können, noch ablehnend gegenüberstand, kam durch eine Untersuchung der Traubensäure, mit welchem Namen L. Gmelin die Be-

[1]) Z. **11**, 393 (1868).
[2]) P. **12**, 253 (1828).
[3]) Bd. 4, S. 125.
[4]) J. Chim. méd. **2**, 335; auch Schw. **48**, 38 (1826).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0066-3 DFG

zeichnung acide racémique übersetzte, zur Annahme jener Anschauung, die er dann zu einem System weiter entwickelte. Wie er 1830 mitteilte, wurde er durch folgenden Umstand zu dieser Arbeit veranlaßt[1]: „Ich habe eine sehr kuriose Untersuchung beendigt. Prout hatte in der Weinsäure nur zwei (Doppel)-Atome Wasserstoff gefunden, ich hatte deren $2^1/_2$ (5 einfache) angegeben. Ich wollte meine Analyse wiederholen, um damit auf das Reine zu kommen; dabei fand ich, daß Prouts Angabe die richtige ist. Da ich aber nun einmal auf Untersuchungen der Art war, so nahm ich auch die Traubensäure vor. Es fand sich dann, daß dieselbe absolut die nämliche Zusammensetzung und das nämliche Atomgewicht wie die Weinsteinsäure hat. Wir werden daher ein ganz neues Feld der Chemie zu studieren bekommen, heteromorphe Verbindungen von Körpern, die die nämlichen Elemente in den nämlichen Atomzahlen enthalten, aber verschiedenartig untereinander verbunden sind." In der ausführlichen Abhandlung[2]) prägte Berzelius das Wort Isomerie. „Um mit Leichtigkeit über diese Körper reden zu können, muß man eine allgemeine Benennung für dieselben haben." Er wählte von den Bezeichnungen homosynthetisch und isomerisch die letztere wegen „Kürze und Wohlklang". Für die Unterscheidung der Isomeren benutzte er die Vorsilbe para und bezeichnete daher die Traubensäure als Paraweinsäure. So wurden in der Folge in gleicher Weise häufig die Namen von Isomeren gebildet, doch blieb für das Isomere der Weinsäure meist die Bezeichnung Traubensäure oder acide racémique im Gebrauch.

Den Begriff der Isomerie hatte Berzelius auch auf anorganische Verbindungen, wie auf die beiden Zinnoxyde, sowie auf die geglühte und die krystallisierte Phosphorsäure, denen er beiden die Formel PO_5 zuerteilte, ausgedehnt. In einer späteren Abhandlung[3]) bezeichnete er die Verbindungen, die bei genauer gleicher prozentischer Zusammensetzung aus einer verschieden großen Anzahl von Atomen bestehen, als polymerisch, dagegen solche, die dieselben Atomzahlen gleicher Elemente enthalten, als eigentlich isomerische und als metamerische. Zu den ersteren rechnete er die Weinsäure und die Traubensäure, und zu den metamerischen Verbindungen solche, wie schwefelsaures Zinnoxydul $\dot{S}n\,\dddot{S}$ und schwefligsaures Zinnoxyd $\dot{S}n\,\dot{\tilde{S}}$, denen also verschiedene rationelle Formeln entsprechen. Als Dumas und Peligot nachgewiesen hatten, daß essigsaures Methyl (acétate de méthylène) und ameisensaures Äthyl une isomérie remarquable bilden, bezeichnete Berzelius diese Tatsache „als ein höchst

[1]) Mag. f. Pharm. **31**, 260 (1830).
[2]) P. **19**, 305 (1830).
[3]) P. **26**, 320 (1832).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0067-9 DFG

interessantes Beispiel einer metameren Modifikation". Hiermit übereinstimmend wurden dann die Begriffe von metamer und von isomer im engeren Sinne fast allgemein angewandt. Letztere wurden auch als unerklärte Isomerien bezeichnet. So sagte Kekulé in seinem Lehrbuch[1]): „Es ist einleuchtend, daß alle Fälle von unerklärter Isomerie sich später bei genauer Erforschung der betreffenden Substanzen entweder der Polymerie oder der Metamerie werden unterordnen lassen." Von verschiedenen Chemikern wurde der Begriff metamer jedoch enger gefaßt und nur auf solche Verbindungen bezogen, bei denen verschiedene Radikale durch andere Elemente verbunden sind, wie bei essigsaurem Methyl und ameisensaurem Äthyl oder bei Trimethylamin und Äthylmethylamin. Körper wie Butan und Isobutan sowie Propylalkohol und Isopropylalkohol wurden einfach als Isomere bezeichnet. Andere Chemiker aber machten zwischen Isomerie und Metamerie überhaupt keine Unterscheidung. Dieses führte nun zu einer Unsicherheit in der Anwendung dieser Bezeichnungen, woraus sich als weitere Folge ergab, daß das Wort Metamer nach und nach aufgegeben wurde und nur die Einteilung nach isomeren und polymeren Verbindungen bestehen blieb.

Die durch die Untersuchungen von Gay-Lussac, Liebig, Wöhler, Faraday und Berzelius gegründete und von letzterem in ein System zusammengefaßte Lehre von der Isomerie hat das Studium der organischen Verbindungen in hervorragender Weise gefördert. Sie hat dazu beigetragen, daß die Chemiker mit der Ermittlung der Konstitution sich eingehender beschäftigten und eine große Zahl neuer Substanzen entdeckten.

Dreizehntes Kapitel.

Die ersten Synthesen organischer Verbindungen.

Da Scheele 1783 gefunden hatte, daß beim Erhitzen von Kohle mit Salmiak und Kaliumcarbonat Cyankalium entsteht, war schon seit jener Zeit die Möglichkeit gegeben, die Blausäure aus unorganischen Substanzen darzustellen. Diese Bildung blieb mehr wie ein halbes Jahrhundert die einzige Synthese. Dann waren es im Laufe der zwanziger Jahre die Untersuchungen Wöhlers, die den Beginn der glorreichen Entwicklung der Synthesen organischer Substanzen eröffneten. Schon vier Jahre vor seiner epochemachenden Entdeckung der künstlichen Bildung des Harnstoffs hatte dieser Chemiker eine im Pflanzenreich vorkommende Säure, die Oxalsäure, aus Cyan er-

[1]) Bd. 1, S. 189.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0068-4 DFG

halten[1]). Daß diese Synthese sowohl damals, wie häufig auch später, geschichtlich nicht in ihrer Bedeutung richtig eingeschätzt wurde, rührt wohl daher, daß Wöhler nur einfach angab, daß bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Cyan oxalsaures Ammoniak entsteht, ohne darauf hinzuweisen, daß dies einer Bildung aus den Elementen entspricht.

Größte Bewunderung erregte dagegen sofort seine 1828 erschienene Mitteilung[2]) „Über die künstliche Bildung von Harnstoff". Durch Einwirkung von Salmiaklösung auf cyansaures Silber oder von Ammoniak auf cyansaures Blei hatte er „eine krystallisierte weiße Substanz" erhalten, in der weder Ammoniak noch Cyansäure sich nachweisen ließ. Nachdem er dann beobachtet hatte, daß dieselbe mit Salpetersäure eine Verbindung liefert, aus der sie unverändert wieder abgeschieden werden kann, stellte er „vergleichende Versuche mit vollkommen reinem aus Urin abgeschiedenen Harnstoff an, aus denen ganz unzweideutig hervorging, daß Harnstoff und jener krystallisierte Körper oder das cyansaure Ammoniak, wenn man es so nennen könnte, vollkommen identische Stoffe sind."

In einem Brief vom 22. Februar 1828, in dem er schon vor obiger Publikation Berzelius mitteilte, daß er „Harnstoff machen kann, ohne dazu Nieren oder überhaupt ein Tier, sei es Mensch oder Hund, nötig zu haben", hat er auch die Frage aufgeworfen, wie seine Entdeckung sich zu der Ansicht stellt, daß zur Bildung organischer Verbindungen die Lebenskraft nötig sei. „Kann man die künstliche Bildung von Harnstoff als ein Beispiel von Bildung einer organischen Substanz aus einer unorganischen ansehen? Es ist auffallend, daß man zur Hervorbringung von Cyansäure (und auch von Ammoniak) immer doch ursprünglich eine organische Substanz haben muß, und ein Naturphilosoph würde sagen, daß sowohl aus der tierischen Kohle als aus der gebildeten Cyanverbindung das Organische noch nicht verschwunden und daher immer noch ein organischer Körper daraus wieder hervorzubringen ist."

Dieser Einwand war aber schon durch Scheeles Versuche wiederlegt, da dieser das Cyankalium nicht nur mittelst Kohle, sondern auch mittelst Graphit erhalten hatte. Auch teilte im Jahre 1828 Desfosses mit[3]), daß beim Überleiten von Stickstoff über ein zur Rotglut erhitztes Gemenge von Ätzkali und Kohle sich Cyankalium bildet. Inbetreff des Ammoniaks waren auch schon die Reaktionen bekannt, nach denen der Stickstoff der Luft sich in Salpetersäure überführen und diese sich zu Ammoniak reduzieren läßt.

[1]) P. **3**, 177 (1824).
[2]) P. **12**, 253 (1828).
[3]) A. ch. [2] **138**, 160 (1828).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0069-3 DFG

Kurze Zeit nach Wöhlers Entdeckung wurden mit Hilfe von Cyanverbindungen noch zwei andere organische Säuren künstlich dargestellt. Pelouze beobachtete 1831 die Umwandlung der Blausäure in Ameisensäure und 1832 erhielt Winckler die Mandelsäure aus blausäurehaltigem Bittermandelöl.

Eine Synthese ganz anderer Art wurde 1825 von L. Gmelin[1]) aufgefunden. Aus den grauen Flocken, welche bei der Kaliumbereitung aus Kaliumcarbonat und Kohle als Nebenprodukt entstehen, erhielt er beim Behandeln mit Wasser das Kaliumsalz einer Säure, der er wegen der gelben Farbe den Namen Krokonsäure gab[2]). Für das Kaliumsalz gelangte er zur Formel C_5HO_4, KO. Berzelius knüpfte hieran die Bemerkung[3]): „Der Übergang, auf welchem die unorganische Materie bei Behandlung dieser Produkte mit Wasser zu Verbindungen steht, die nach Art der organischen zusammengesetzt sind, ist so höchst merkwürdig, daß dieser Gegenstand mit Eifer verfolgt zu werden verdient.“ Gmelin hatte schon als wahrscheinlich angenommen, daß das Produkt, aus dem die Krokonsäure entsteht, sich durch Vereinigung von Kalium mit Kohlenoxyd bilde. Die Richtigkeit dieser Auffassung ergab sich einige Jahre später aus einer Beobachtung von Liebig[4]), der, um zu prüfen, ob das Kohlenoxyd ein Radikal sei, dieses Gas über geschmolzenes Kalium leitete. Er erhielt eine schwarze Masse, die beim Behandeln mit Wasser krokonsaures Kali lieferte. Die Konstitution jenes interessanten Kohlenoxydkaliums und seiner Umwandlungsprodukte wurde, wie im fünfundfünfzigsten Kapitel angegeben ist, erst im Jahre 1885 aufgeklärt.

Dem Jahre 1828 gehören auch die Veröffentlichungen an, aus denen hervorging, daß sich der Alkohol aus seinen Spaltungsprodukten, aus Äthylen und Wasser, wieder aufbauen läßt. Faraday hatte bei seinen Untersuchungen der aus Öl durch Hitze entstehenden Produkte beobachtet, daß Äthylen durch Schwefelsäure absorbiert und in eine Säure verwandelt wird. Er übergab an Hennell[5]), der damals mit

[1]) Leopold Gmelin (1788—1853), zu Göttingen geboren, entstammt einer württembergischen Familie, deren Mitglieder sich seit dem 17. Jahrhundert auf dem Gebiet der Medizin, Pharmazie und Chemie ausgezeichnet haben. Er studierte Medizin und Chemie, wurde in Heidelberg 1813 Privatdozent, 1814 außerordentlicher und 1817 ordentlicher Professor der Chemie. Zwei Jahre vor seinem Tod ist er in den Ruhestand getreten. In Deutschland war er einer der ältesten Vertreter der organischen und der physiologischen Chemie. Außerordentlich verdienstvoll machte er sich durch Herausgabe seines vortrefflichen Handbuchs der Chemie, dessen erste Auflage 1814—17 erschienen ist. Von der vierten Auflage hat er noch die fünf ersten Bände selbst herausgegeben.

[2]) P. **4**, 37 (1825).

[3]) J. Berz. **6**, 118 (1826).

[4]) A. **11**, 182 (1834).

[5]) Über diesen Chemiker hat K. Kopp in seiner Geschichte der Chemie folgendes mitgeteilt: „Hennell lebte zu London, wo er während der letzten zwanzig Jahre

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0070-4 DFG

dem Studium der Äthylschwefelsäure beschäftigt war, eine Probe jener Säure. Dieser stellte darauf fest, daß die aus Äthylen erhaltene Säure mit Äthylschwefelsäure identisch ist. Da er nun gefunden hatte, daß durch Kochen von Äthylschwefelsäure mit Wasser sich wieder Alkohol regenerieren läßt, so ergab sich aus seinen Versuchen, daß man Äthylen in Alkohol verwandeln kann, wenn man dieses zuerst mit Schwefelsäure verbindet. Unter bestimmten Bedingungen erhielt er dabei auch Äther. Hennell hat dies folgendermaßen hervorgehoben[1]): „I have shown that olefiant gaz by combining with sulfuric acid forms either ether or alcool according circumstances which are under perfect command."

Die verschiedenen in diesem Kapitel besprochenen Vorgänge wurden in der damaligen Zeit noch nicht als Synthesen, sondern als künstliche Bildungen oder als Darstellungsweisen bezeichnet. Ordnet man sie genau nach dem Zeitpunkt des Erscheinens der Abhandlungen, so ergibt sich folgende Reihenfolge:

1783 Scheele, Blausäure aus Kohle, Kohlensäure und Ammoniak.
1824 Wöhler, Oxalsäure aus Cyan.
1825 Gmelin, Krokonsäure aus Kohlenoxyd und Kalium.
1828 Faraday und Hennell, Alkohol aus Äthylen.
1828 Wöhler, Künstliche Darstellung des Harnstoffs.
1831 Pelouze, Ameisensäure aus Blausäure.
1832 Winckler, Mandelsäure aus Bittermandelöl und Blausäure.

Vierzehntes Kapitel.

Die Ätherintheorie.

Die erste Theorie, welche eine Reihe organischer Verbindungen unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zusammenfaßte, hat Dumas im Anschluß an die wichtigen Arbeiten aufgestellt, die er mit seinem Assistenten Polydore Boullay ausgeführt hat. Die von Gay-Lussac aus den Dampfdichten hergeleitete Zusammensetzung von Alkohol und Äther hatten Dumas und Boullay 1827 durch Elementaranalysen bestätigt und dies durch folgende Formeln veranschaulicht[2]):

L'alcool est représenté par $H^2C^2 + {}^1/_2\,\dot{H}\dot{H}$,
L'éther sulfurique par $2\,H^2C^2 + {}^1/_2\,\dot{H}\dot{H}$.

seines Lebens die chemischen Arbeiten in Apothecaries-Hall leitete. Er starb 1842 durch eine Explosion von Knallquecksilber, welches er für die Ostindische Kompanie bereitet hatte."

[1]) Phil. Trans. 1828, 371.
[2]) A. ch. [2] **36**, 294 (1827).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0071-0 DFG

Dann hatten sie durch eine vortreffliche Untersuchung die Frage nach der Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Ester gelöst, welche Thénard als Verbindungen von wasserfreien Säuren mit Alkohol, Berzelius dagegen als aus wasserhaltigen Säuren und Äther bestehend angesehen hatte. Sowohl durch Elementaranalysen wie durch Bestimmung der Dampfdichten ermittelten Dumas und Boullay[1]) für die Äther der Essigsäure, der Benzoesäure, der Oxalsäure und der salpetrigen Säure, daß sie ein Atom Wasser weniger enthalten als nach den früheren Annahmen. Hiermit stimmte auch eine Gewichtsbestimmung der Verseifungsprodukte von Oxaläther überein. Die Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Ester entspricht also der Vereinigung von wasserfreien Säuren mit Äther.

Daß in diesen Estern das Äthylen die Rolle einer Base spiele, hatte schon Chevreul angenommen, und von Hennell[2]) wurde in seiner Untersuchung der Äthylschwefelsäure die Ansicht vertreten, daß diese Säure eine Verbindung von Äthylen mit Schwefelsäure sei. Diese Anschauungen weiter entwickelnd, haben Dumas und Boullay die Verbindungen, in denen sie das Vorhandensein von Äthylen (hydrogène bicarboné) annahmen, mit denen des Ammoniaks verglichen und als „Comparaison des combinaisons de l'hydrogène bicarboné avec celle de l'ammoniaque" eine Tabelle aufgestellt, der die folgenden Beispiele entnommen sind, wobei aber einige offenbare Druckfehler verbessert und in den Formeln das Zeichen N statt Az gesetzt ist. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs haben die beiden französischen Chemiker in Übereinstimmung mit Gay-Lussac zu 38,26 (O = 100), also halb so groß wie Berzelius angenommen. Demnach C = 3,07 für O = 8.

Nom du composé	Base	Acide	Eau
Hydrochlorate d'ammoniaque	$2\ NH^3$	$2\ HCl$	—
Hydrochlorate d'hydrogène bicarboné (éther hydrochlorique)	$4\ H^2C^2$	$2\ HCl$	—
Acétate d'ammoniaque	$2\ NH^3$	$H^6C^8O^3$	$\dot{H}\dot{H}$
Ether acétique	$4\ H^2C^2$	$H^6C^8O^3$	$\dot{H}\dot{H}$
Oxalate d'ammoniaque	$2\ NH^3$	C^4O^3	$\dot{H}\dot{H}$
Ether oxalique	$4\ H^2C^2$	C^4O^3	$\dot{H}\dot{H}$
Ethal	$16\ H^2C^2$	—	$\dot{H}\dot{H}$
Ether sulfurique	$4\ H^2C^2$	—	$\dot{H}\dot{H}$
Alcool	$4\ H^2C^2$	—	$2\ \dot{H}\dot{H}$

Ihre Theorie haben sie dann in folgenden Sätzen entwickelt:

„1. Que l'hydrogène bicarboné joue le rôle d'un alcali très-puissant, doué d'une capacité de saturation égale à celle de l'ammoniaque,

[1]) Sur les éthers composés A. ch. [2] **37**, 15 (1828).
[2]) Phil. Trans. 1826, 240.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0072-5 DFG

et qu'il en offrirait peut-être la plupart des réactions, s'il était comme lui soluble dans l'eau;

2. Que l'alcool et l'éther sulfurique sont des hydrates d'hydrogène bicarboné;

3. Que les éthers composés sont des sels d'hydrogène bicarboné; sels qui sont anhydres lorsqu'ils sont formés par des hydracides et hydratés lorsqu'ils le sont par des oxacides.

Im fünften Band seines „Traité de chimie appliqué aux arts" ersetzte Dumas obige Schreibweise durch folgende einfacheren Formeln, denen in Klammern die unseren Atomgewichten entsprechenden hinzugefügt sind:

C^8H^8 hydrogène bicarboné	(C_2H_4 Äthylen)
$C^8H^8 \cdot H^2O$ éther sulfurique	($C_2H_4 \cdot {}^1/_2\, H_2O$ Äther)
$C^8H^8 \cdot H^4O^2$ alcool	($C_2H_4 \cdot H_2O$ Alkohol)
$C^8H^8 \cdot H^2Cl^2$ éther chlorhydrique	($C_2H_4 \cdot HCl$ Chloräthyl)
$C^8H^8 \cdot C^8H^6O^3 \cdot H_2O$ éther acétique	($C_2H_4 \cdot C_2H_4O_2$ Essigäther).

Nachdem Berzelius für den Atomkomplex C^4H^4 (C_2H_4) den Namen Ätherin vorgeschlagen hatte[1]), wurden Dumas' Ansichten als Ätherintheorie (théorie de l'éthérène) bezeichnet. Dumas hat bei seinen Untersuchungen immer großen Wert darauf gelegt, die Resultate der Elementaranalyse durch Dampfdichtebestimmungen zu kontrollieren, aber die von Avogadro und Ampère aufgestellte Regel nicht streng zur Anwendung gebracht, wie seine Formeln beweisen. Die Anwendung der Ätherintheorie auf andere Alkohole, sowie die Beziehungen zu der Äthyltheorie sind in späteren Kapiteln besprochen.

Fünfzehntes Kapitel.

Untersuchungen über die Benzoylverbindungen und über Benzin.

Wöhler und Liebig haben, nachdem sie bei der Kontroverse über Cyansäure und Knallsäure sich kennen gelernt hatten, eine durch ihr ganzes Leben dauernde Freundschaft geschlossen, was sie, obwohl nicht an gleichem Orte wohnend, doch wiederholt zu gemeinschaftlichen Untersuchungen veranlaßte. Am 16. Mai 1832 schrieb Wöhler an Liebig: „Ich sehne mich nach einer ernsten Arbeit, sollten wir nicht die Konfusion mit dem Bittermandelöl ins Reine bringen?" Letzterer stimmte sofort zu, und beide unternahmen diese Aufgabe mit solchem Eifer, daß in kürzester Zeit ihre klassischen Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure vollendet waren[2]).

[1]) J. Berz. **12**, 303 und A. **3**, 282 (1832).
[2]) A. **3**, 247 (1832).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0073-1 DFG

Wöhler, damals Lehrer in Kassel, hat einige Wochen in Gießen zugebracht und, nach Hause zurückgekehrt, bereits das Manuskript am 30. August an Liebig geschickt.

Die beiden Freunde hatten die Zusammensetzung des Bittermandelöls und der Benzoesäure sowie die Umwandlung des ersteren in letztere ermittelt. Von neuen Verbindungen entdeckten sie das Benzoylchlorid, das Benzamid und das Benzoylcyanid. Sie fanden, daß die von Robiquet aus Bittermandelöl durch Einwirkung von Ätzkali erhaltene Verbindung „dieselben Atomverhältnisse derselben Elemente wie im Benzoylwasserstoff" zeigt. Sie nannten dieselbe Benzoin.

Die große Bedeutung ihrer Abhandlung beruht nicht nur auf dem experimentellen Teil, sondern wesentlich auch auf ihren „allgemeinen Betrachtungen", in denen sie folgende Gesichtspunkte entwickelten: „Indem wir die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Verhältnisse noch einmal überblicken und zusammenfassen, finden wir, daß sie sich alle nur um eine einzige Verbindung gruppieren, welche fast in allen ihren Vereinigungsverhältnissen mit anderen Körpern ihre Natur und ihre Zusammensetzung nicht ändert. Diese Beständigkeit, diese Konsequenz in der Erscheinung bewog uns, jene Verbindung als einen zusammengesetzten Grundstoff anzunehmen und dafür eine besondere Benennung, den Namen Benzoyl, vorzuschlagen. Die Zusammensetzung dieses Radikals haben wir durch die Formel $14\,C + 10\,H + 2\,O$ ausgedrückt." Berzelius, dem Wöhler und Liebig die Resultate ihrer Untersuchung vor der Veröffentlichung mitgeteilt hatten, sagte in einem im Anschluß an die Abhandlung über das Radikal der Benzoesäure abgedruckten Brief: „Die von Ihnen dargelegten Tatsachen geben zu solchen Betrachtungen Anlaß, daß man sie wohl als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie ansehen kann." Am Schluß des Briefes machte Berzelius den Vorschlag, für die Radikale kurze Zeichen einzuführen. „So wird es eine große Erleichterung, bei der Formelsprache jedes Radikal mit einem eigenen Zeichen zu bezeichnen, wodurch der Begriff der Zusammensetzung dem Leser gleich mit Klarheit in die Augen fällt. Ich will dies mit einigen Beispielen erörtern. Wir setzen z. B. $C^{14}H^{10}O^2 = Bz$, so haben wir[1]):

$$\dot{B}z = \text{Benzoylsäure},$$
$$Bz\cancel{H} = \text{Bittermandelöl},$$
$$Bz\cancel{Cl} = \text{Chlorbenzoyl}.$$

Setzen wir nun Amid $= \cancel{NH}^2$, so haben wir

$$Bz + \cancel{NH}^2 \text{ Benzamid oder richtiger Benzoylamid},$$
$$\cancel{\ddot{C}} + \cancel{NH}^2 \text{ Oxamid}.$$

[1]) Der Sinn der Formelsprache von Berzelius ist oben im Vorwort erklärt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0074-7 DFG

Setzen wir weiterhin Oleum vini, das ich Ätherin zu nennen vorschlage, $C^4H^8 = Ae$, so haben wir:

$$Ae + 2\dot{H} \text{ Alkohol,}$$
$$Ae + \dot{H} \text{ Äther,}$$
$$Ae + \dot{H}\dot{Cl} \text{ Salzäther,}$$
$$Ae + Bz\dot{H} \text{ Benzoyläther,}$$
$$Ae\,\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S} \text{ Weinschwefelsäure,}$$
$$Ae + 2\,Pt\dot{Cl} \text{ Zeises Äthersalz.}$$

So hat damals Berzelius sowohl der Annahme eines sauerstoffhaltigen Radikals wie auch Dumas' Ansichten über Alkohol und Äther zugestimmt. Nach obigen Formeln erscheinen Radikal- und Ätherintheorie noch gleichberechtigt. Die im Jahre 1832 veröffentlichten Arbeiten von Pelouze über Weinphosphorsäure und von Magnus über die Säuren, welche durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alkohol entstehen, veranlaßten aber Berzelius zu Beginn des Jahres 1833 bei Abfassung seines Jahresberichts, für Alkohol und Äther diejenigen Ansichten zu entwickeln, die dann den Ausgangspunkt der Äthyltheorie bilden. Am Anfang des Artikels[1]) „Zusammensetzung der organischen Atome" bespricht er, was unter empirischen und rationellen Formeln zu verstehen ist: „Um mich mit größerer Leichtigkeit ausdrücken zu können, werde ich zwei Arten von Formeln gebrauchen. Die einen werde ich empirische nennen; sie folgen unmittelbar aus einer richtigen Analyse und sind unveränderlich; die anderen aber will ich rationelle nennen, weil sie bezwecken, einen Begriff zu geben von den beiden elektrochemisch entgegengesetzten Körpern, aus denen man das Atom für gebildet ansieht, d. h. bezwecken, deren elektrochemische Teilung zu zeigen. Die empirische Formel für den Alkohol ist C^2H^6O. Die rationelle, variiert nach der Ansicht, ist z. B. $C^2H^4 + \dot{H}$ oder $\dot{C}H^3 + O$."

Obwohl er von Dumas' Ansicht sagt, daß sie „so einfache Ansichten über eine Menge Erscheinungen gibt und gewiß alle die Aufmerksamkeit verdient, welche sie gefunden hat", so bevorzugte er jetzt die Ansicht, daß für Alkohol $\dot{C}H^3 + O$ und für Äther $\dot{C}^2H^5 + O$ vorzuziehen sei. „Das Radikal des Alkohols wäre also $\dot{C}H^3$ und das des Äthers $\dot{C}^2H^5$." Indem er ausführlich die Arbeiten von Wöhler und Liebig bespricht, sagt er auf S. 203: „Allein das Benzoyl ist zusammengesetzt; es muß auch seine rationelle Formel haben, und wenn die Frage entsteht, wie seine Zusammensetzung zu betrachten sei, so scheint es gewiß am natürlichsten, es als eine Verbindung von einem zusammengesetzten Radikal $C^{14}H^{10}$ mit 2 Atomen Sauerstoff zu

[1]) J. Berz. **13**, 185.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0075-3 DFG

betrachten." Er verwendet daher nun das Zeichen Bz für $C^{14}H^{10}$. „$B\ddot{z}$ ist demnach die rationelle Formel für die Benzoesäure, und $B\ddot{z}+H$ für den Benzoylwasserstoff oder das Bittermandelöl." Berzelius ist also zu der Ansicht über Radikale zurückgekehrt, wie sie Lavoisier aufgestellt und wie er sie selbst von Anfang an angenommen hatte. In demselben Jahre, in dem er diese Ansicht über Benzoesäure entwickelte, erschien Mitscherlichs Arbeit über diese Säure, die zu einer wesentlich anderen Auffassung führte.

Eilhard Mitscherlich, am 7. Januar 1794 zu Neuende geboren, wollte sich anfangs dem Studium der orientalischen Sprachen widmen und hatte daher in Heidelberg und Paris Philologie studiert. Um seinen Plan, Persien zu besuchen, besser ausführen zu können, suchte er sich vorher medizinische Kenntnisse zu erwerben. Dadurch wurde sein Interesse an den Experimentalwissenschaften rege, und er begann 1818 in Berlin, wo er sich habilitieren wollte, seine Arbeiten über arsen- und phosphorsaure Salze. Er hatte dann das Glück, Berzelius, der sich 1819 einige Tage in Berlin aufhielt, die ersten Resultate seiner Untersuchung über Isomorphismus mitteilen zu können. Dieser schlug infolge dieser Arbeit dem Minister vor, Mitscherlich als Nachfolger von Klaproth in Betracht zu ziehen, aber vorher ihm die Mittel zu bewilligen, sich in Stockholm noch weiter auszubilden. So konnte dieser während zwei Jahre im Laboratorium von Berzelius arbeiten. Nach Deutschland zurückgekehrt, wurde Mitscherlich 1822 zum außerordentlichen und 1824 zum ordentlichen Professor der Chemie an der Berliner Universität ernannt, der er bis zu seinem 1863 erfolgten Tod angehörte. Seine Bedeutung als Chemiker hat A. W. Hofmann in der interessanten Rede „Ein Jahrhundert chemischer Forschung unter dem Schirme der Hohenzollern" (1881) geschildert. Seine Arbeiten und eine Beschreibung seines Lebens hat sein Sohn Alexander in einem Buche 1896 herausgegeben[1]).

Nachdem Mitscherlich in den ersten Jahren seiner Forschertätigkeit wesentlich anorganische und krystallographische Arbeiten veröffentlicht hatte, erschienen anfangs der dreißiger Jahre seine vortrefflichen Untersuchungen[2]) „Über das Benzin". Den Ausgangspunkt derselben bildete die Beobachtung, daß beim Erhitzen von Benzoesäure mit einem Überschuß von Kalkhydrat ein Öl überdestilliert, von dem er nachwies, daß es mit Faradays bicarburet of hydrogen identisch ist. Um die Namen der Verbindungen, die dieser Körper eingeht, bequemer bilden zu können, hat er ihn Benzin genannt. Durch Analyse und Dampfdichtebestimmung wies er nach, daß

[1]) Gesammelte Schriften von Eilhard Mitscherlich, Berlin 1896.

[2]) P. **29**, 231 (1833); **31**, 625 (1834); **35**, 370 (1835) und zusammenfassend in Abhandl. der Berliner Akademie 1835.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0076-8 DFG

„1 Maas Benzingas aus 3 M. Kohlenstoffgas und 3 M. Wasserstoffgas besteht". Aus der von Wöhler und Liebig ermittelten Zusammensetzung der krystallisierten Benzoesäure und der von ihm beobachteten Dampfdichte leitete er folgende Beziehung ab:

$$\text{„1 Maas gasförmiger Benzoesäure} = \begin{cases} 1 \text{ M. Benzin} \\ 1 \text{ M. Kohlensäure"}. \end{cases}$$

Bei dem Studium des Benzins gelangte er zur Entdeckung einer Reihe der wichtigsten Derivate dieses Kohlenwasserstoffs. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure erhielt er das von ihm als Nitrobenzid bezeichnete Nitrobenzol; aus diesem stellte er mittelst alkoholischem Kali das Stickstoffbenzid (Azobenzol) dar. Durch Auflösen von Benzin in gewöhnlicher rauchender, Schwefelsäure erhielt er die Benzinschwefelsäure (Benzolsulfonsäure) und gleichzeitig das Sulfobenzid (Diphenylsulfon). Faraday hatte 1825 beobachtet, daß im Sonnenlicht bei Einwirkung von Chlor auf sein bicarburet of hydrogen eine feste krystallinische und eine flüssige chlorhaltige Verbindung besteht. Mitscherlich zeigte, daß der feste Körper, den er Chlorbenzin nannte, aus 1 Maß Benzindampf und 3 Maß Chlor, dagegen der flüssige, das Chlorbenzid, aus 3 Maß Kohlenstoffgas, $1^1/_2$ Maß Wasserstoff und $1^1/_2$ Maß Chlor besteht. Mittelst Schwefelsäureanhydrid erhielt er aus Benzoesäure die Benzoeschwefelsäure.

In den allgemeinen Betrachtungen wies er schon damals auf die Beziehungen zwischen Carbonsäuren und Sulfonsäuren hin. „Die Benzoesäure und die Benzinschwefelsäure bieten das erste Beispiel einer analogen Zusammensetzung zwischen einer organischen und einer Säure, deren saure Eigenschaften man unzweifelhaft einer unorganischen Substanz der Schwefelsäure zuschreiben muß." Er bezeichnete daher die Benzoesäure als Benzinkohlensäure und dehnte diese Ansicht auch auf andere Säuren aus. „Auf ähnliche Weise wie man sich die Benzoesäure zusammengesetzt vorstellen kann, findet dieses bei vielen anderen organischen Säuren statt, z. B. bei den Säuren des Verseifungsprozesses. Zieht man von der Margarinsäure (34 C 67 H 4 O) den Sauerstoff als mit Kohlensäure verbunden ab, so bleibt 32 C 67 H, also ein Kohlenwasserstoff übrig; verbindet man diese Säure mit Basen, so gibt sie 1 Atom Wasser ab." Seine Auffassung der Benzoesäure entspricht also denjenigen Ansichten, welche die Spaltungsprodukte als die näheren Bestandteile organischer Verbindungen ansehen, wie Gay-Lussacs Annahme, daß im Alkohol ölbildendes Gas mit Wasser verbunden sei, und wie die Ansicht von Döbereiner, daß die wasserfreie Oxalsäure aus Kohlenoxyd und Kohlensäure und die Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser gebildet ist[1]).

[1]) Schw. **16**, 105 (1816).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0077-4 DFG

In seinem Bericht[1]) über Mitscherlichs Abhandlung hat Berzelius die Frage aufgeworfen, ob es wahrscheinlicher sei, die Benzoesäure wäre eine Verbindung von Benzin und Kohlensäure oder eine wasserhaltige Sauerstoffsäure, in der das Wasser durch Basen ersetzt werden kann. Er entschied sich dafür, daß die Existenz wasserfreier benzoesaurer Salze die letztere Annahme als die richtige erscheinen lasse. Obige drei Ansichten über die Konstitution den Benzoesäure hat er einige Jahre später folgendermaßen untereinander verglichen[2]): „Alle diese drei Theorien sind in Rücksicht auf die Atomzahlen vollkommen richtig und erklären die Mischungsverhältnisse befriedigend, aber bloß die, welche das Benzoyl als das Radikal der Säure betrachtet, wird durch die Erfahrung unterstützt. Die aber, welche die Säure als das Oxyd des Radikals $C^{14}H^{10}$ betrachtet, hat ohne mit der vorhergehenden im Widerspruch zu stehen, völlige Analogie mit den Vorstellungen über Zusammensetzung anderer organischer Säuren, während dagegen die, welche die wasserhaltige Benzoesäure als Benzinkohlensäure betrachtet, mit keiner der vorhergehenden vereinbar ist und sich gänzlich von der Analogie mit anderen Säuren entfernt."

Mitscherlichs der Zeit vorauseilende Idee, daß die Konstitution der Benzoesäure sich vom Benzin ableiten läßt, gab in der Art, wie er sie auffaßte und durch die Formel 12 C 12 H + 2 C 4 O ($C_6H_6+CO_2$) veranschaulichte, keine befriedigende Erklärung für die Zusammensetzung der benzoesauren Salze. Erst als sich die Ansichten über die Carbonsäuren entwickelten und Kolbe eine Formel gegeben hatte, nach der die Benzoesäure als Phenylcarbonsäure erscheint, kam die Grundidee von Mitscherlich zur Geltung, und die Salzbildung ließ sich zufriedenstellend erklären.

Bei der Namenbildung von Benzin hatte Mitscherlich die früher allgemein für organische Verbindungen gebräuchliche Endsilbe „in" angewandt. Liebig veränderte in den Annalen jene Bezeichnung und begründete dies folgendermaßen[3]): „Wir haben den Namen Benzin in Benzol verändert, weil die Endung auf in zu sehr an Strychnin, Chinin usw. erinnert, an Körper, mit denen er nicht die geringste Ähnlichkeit besitzt und die Endung auf ol die Eigenschaften desselben und seine Entstehung viel schärfer bezeichnet. Am besten wäre es freilich gewesen, wenn diesem Körper der Namen geblieben wäre, mit dem es der Entdecker desselben, Faraday, bezeichnet hat, da es mit Benzoesäure und den Benzoylverbindungen in keiner näheren Beziehung steht als mit Tran oder Steinkohlen, aus denen er ebenfalls erhalten werden kann." Sehr glücklich war diese Namens-

[1]) J. Berz. **14**, 345.
[2]) Lehrbuch 3. Auflage, **6**, 209 (1837).
[3]) A. **9**, 43 (1843).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0078-0 DFG

änderung nicht. In Deutschland bürgerte sie sich ein, in den ausländischen Veröffentlichungen blieb aber meist die ältere Bezeichnung beibehalten. Zuweilen wurde auch schon das Wort benzène, entsprechend der im Französischen benutzten Endsilbe ène für Kohlenwasserstoffe, bevorzugt. Auf dem Nomenklaturkongreß 1892 wurde dann der Vorschlag, den Namen „benzène resp. Benzen" zu adoptieren, angenommen. Am zweckmäßigsten wäre es für die Namensbildung der Derivate gewesen, die von Laurent gewählte Bezeichnung phène[1]) einzuführen und die Vorsilbe „Benz" nur für die Namen derjenigen aromatischen Verbindungen, die sieben Atome Kohlenstoff enthalten, zu benutzen.

Sechzehntes Kapitel.

Die Radikaltheorie.

Lavoisiers Ansicht, daß in den organischen Substanzen die Radikale aus zwei oder mehreren Elementen bestehen, fand ihre erste glänzende Bestätigung durch Gay-Lussacs Untersuchung der Blausäure und die Entdeckung des Cyans. Die weitere Entwicklung dieser Theorie erfolgte durch die Abhandlung von Wöhler und Liebig „Über das Radikal der Benzoesäure". Wie schon gleichfalls im vorhergehenden Kapitel angegeben ist, hat Berzelius in seinem Bericht über die Arbeiten aus dem Jahre 1832, die anfangs von ihm angenommenen Ansichten Dumas' über die Konstitution von Alkohol und Äther aufgegeben und sich dafür ausgesprochen, daß dieselben als Oxyde zusammengesetzter Radikale anzusehen sind. Diese Anschauung wurde die Grundlage jenes Teils der Radikaltheorie, die als Äthyltheorie bezeichnet wurde.

Berzelius hat dann im Laufe des Jahres 1833 die Abhandlung[2]) „Über die Konstitution organischer Zusammensetzung" veröffentlicht, in dem er sich bestimmt dafür aussprach, „daß Alkohol und Äther nicht $Ae + 2\dot{H}$ und $Ae + \dot{H}$ sind" und dann seinen Standpunkt folgendermaßen dargelegt: „Wenn man versucht, sich eine Idee über die organischen Zusammensetzungen zu bilden, so haben wir bis jetzt nur einen unleugbar sicheren und durch unzählige Tatsachen festgestellten Weg: wir müssen nämlich von Vergleichungen unorganischer Verbindungen ausgehen. In der unorganischen Chemie ist man übereingekommen, alle Verbindungen binärisch aus einem positiven und einem negativen Bestandteil zu betrachten." So

[1]) Siehe S. 106.
[2]) A. **6**, 173 (1833).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0079-8 DFG

gelangte er zu der Folgerung, „daß der Alkohol und der Äther Oxyde eines zusammengesetzten Radikals sind und zwar Äther $\cancel{C}^2\cancel{H}^5 + O$. Aus der Zusammensetzung des Holzgeistes[1]) ergibt sich, daß es das zweite Oxyd des nämlichen Radikals ist $= C^2H^5 + O$, und wir haben daher zwischen den beiden Oxyden den nämlichen Unterschied wie zwischen $\dot{\cancel{C}}\dot{u}$ und $\dot{C}u$. Die Ätherarten der Wasserstoffsäuren sind nichts anderes als die Chlorüre, Jodüre und Bromüre des nämlichen Radikals, denn $C^4H^8 + \cancel{H}\cancel{Cl} = \cancel{C}^2\cancel{H}^5 + \cancel{Cl}$, und mit dem Verhalten in der unorganischen Natur ganz übereinstimmend sind die Ätherarten, welche Sauerstoffsäuren enthalten, Verbindungen der Säuren mit den Oxyden, $\cancel{C}^2\cancel{H}^5O + \ddot{\cancel{N}}$, $\cancel{C}^2\cancel{H}^5O + \bar{A}$ usf.“ In dieser Mitteilung hat aber Berzelius die Konstitution des Alkohols nicht besprochen.

Einige Monate vor dem Erscheinen dieser Abhandlung war am Anfang des Jahres 1833 Kane[2]) schon zur Ansicht gelangt, daß in den Ätherarten und auch im Alkohol ein Radikal vorkomme, das er Äthereum nannte, und das aus einer Verbindung des Kohlenwasserstoffs $4C + 4H$ mit einem Atom Wasserstoff in gleicher Weise bestehe, wie das Ammonium aus Ammoniak und Wasserstoff. Seine Betrachtungen, die er nur in dem Dublin Journal of Medical and Chemical Science[3]) veröffentlichte, wurden damals außerhalb Dublins nicht beachtet und, wie er später angab, in den dortigen chemischen Kreisen ins Lächerliche gezogen. Erst sechs Jahre später, nachdem schon die Äthyltheorie sich ihre Stellung in der Wissenschaft erworben hatte, ließ er sie wieder erscheinen. Auf die Entwicklung der Äthyltheorie hat seine Abhandlung daher keinen Einfluß ausgeübt, doch gebührt ihr eine Stelle in der Geschichte der Chemie. Ausgehend von den Ansichten von Dumas über die Analogie von ölbildendem Gas und Ammoniak einerseits und der Ammoniumtheorie anderseits, entwickelte er seine Betrachtungen:

„Having devoted some attention to the ammonium theory of Berzelius, in which he regards one atome of hydrogen as converting ammonia in a substance possesing many properties in common of metals, I was induced to try whether the same simplicity of arrangement and classification which was given to the ammonia compounds by that hypothesis, could not be afforded to the different combinations on the aethers by the assumption of similar principles.“ Durch folgende Formeln erläuterte er seine Ansicht:

---

[1]) Die richtige Zusammensetzung des Holzgeistes wurde erst später ermittelt.

[2]) Robert Kane (1809—1890), in Dublin geboren, hatte in seiner Vaterstadt und Paris Medizin und Chemie studiert. 1831 wurde er Professor der Chemie an der Apothecaries Hall in Dublin, dann Professor an der Royal Dublin Society und 1880 nach der Errichtung der University of Ireland deren vice-chancellor.

[3]) Vol. II, p. 348 (1833); wieder abgedruckt in Phil. Mag. **14**, 167 (1839).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0080-9 DFG

Sulphuric aether (oxide of aethereum) $= (4\,C + 4\,H) + H + O$
Alcool (hydrate of oxide of aethereum) $= (4\,C + 4\,H) + H + O + H$
Muriatic aether (chloride of aethereum) $= (4\,C + 4\,H) + H + Cl$
Nitrous aether (hyponitrite of oxyde of aeth.) $= \ddot{N} + (4C + 4H) + H + O$.

Er nahm also in dem Äther und den Ätherarten dasselbe Radikal wie im Alkohol an.

Im Jahre 1834 veröffentlichte Liebig seine Abhandlung[1]) „Über die Konstitution des Äthers und seiner Verbindungen", durch welche die Radikaltheorie zur weiteren Entwicklung gelangte. Wie er in derselben angab, war es die Herausgabe seines Handwörterbuchs der Chemie, die ihn zur Abfassung derselben veranlaßte: „Mit der Ausarbeitung des Artikels Äther für ein Wörterbuch der Chemie beschäftigt, sah ich mich veranlaßt, alle Tatsachen, welche für die eine oder andere der aufgestellten Ansichten aufgeführt werden, einer genauen Prüfung zu unterwerfen, und einige Versuche, auf die ich geführt wurde, scheinen mir diese Frage auf eine genügende und entscheidende Weise zu lösen; sie haben mich zu dem Schlusse geführt, daß der Äther als das Oxyd eines aus 4 At. Kohlenstoff und 10 At. Wasserstoff zusammengesetzten Radikals[2]) betrachtet werden muß, eine Ansicht, welche mit derjenigen zusammenfällt, welche Berzelius entwickelt hat."

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu beweisen, war er vor allem bemüht, die Angaben, die zu Gunsten der Ätherintheorie sprachen, zu widerlegen. Zu diesen gehörte die von Faraday und Hennell gemachte Angabe, daß sich ölbildendes Gas in Äthylschwefelsäure und Alkohol überführen läßt. Da bei einem Versuch, bei dem Liebig Schwefelsäure auf Äthylen hatte einwirken lassen, nur sehr wenig absorbiert wurde, so glaubte er annehmen zu dürfen, daß Faraday mit einem Gas gearbeitet habe, dem noch Äther- und Weingeistdampf beigemengt waren und „daß zwischen Schwefelsäure und ölbildendem Gas keine besondere Verwandtschaft tätig ist".

Ein zweiter Stein des Anstoßes war für Liebig, daß Zeise auf Grund von Analysen zur Ansicht gelangt war, daß die durch Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol erhaltene Substanz eine Verbindung von Äthylen mit Platinchlorür sei. Liebig schloß aus dem Verhalten dieser Substanz beim Erhitzen, daß sie 2% Sauerstoff enthalte und „nicht ferner als Grund gegen die Richtigkeit der neuen Ansicht über die Konstitution des Äthers gelten kann".

[1]) A. 9, 1 (1834).

[2]) Daß Liebig für dieses Radikal die Formel C_4H_{10}, Kane dagegen C_4H_5 angenommen hatte, lag daran, daß damals noch keine Übereinstimmung inbetreff der Atomgewichte erreicht war.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0081-5 DFG

Seine weitere Polemik richtete sich gegen Dumas und Boullay wegen dem durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxaläther erhaltenen oxalo-vinate d'ammoniaque (Äthylester der Oxaminsäure). „Ich komme nun zur Hebung des dritten Einwurfs, den man der neuen Theorie als den entschiedensten zu machen berechtigt war, nämlich zur Untersuchung des sogenannten oxalweinsauren Ammoniaks. Ich gestehe, daß ich von dem Resultat meiner Analyse überrascht gewesen bin, denn dieser Körper ist nichts anderes als Oxamid in völlig reinem Zustand."

Nachdem Liebig hervorgehoben hatte, daß „wohl der Alkohol, aber nicht der Äther von Chloriden zerlegt wird, welche, wie Chlorphosphor, Chlorarsenik usw. Wasser mit einer eminenten Kraft zu zerlegen imstande sind", fügte er hinzu: „So geht daraus unwiderleglich hervor:

1. daß die Ansicht von Dumas und Boullay mit keiner einzigen Tatsache belegt werden kann, daß sie der Erfahrung nicht entspricht und mithin verworfen werden muß; 2. daß die einzige folgerichtige Ansicht, der keine einzige Tatsache widerstreitet, und welche im Gegenteil alle Erscheinungen befriedigend erklärt, darin besteht, daß man den Äther als das erste Oxyd eines zusammengesetzten Radikals $C_4H_{10} + O$ betrachtet. Ich bin nicht zweifelhaft darüber, daß es gelingen wird, das Radikal des Äthers, nämlich die Kohlenwasserstoffverbindung C_4H_{10} frei von jedem anderen Körper darzustellen."

Als Gründe für seine Ansicht, daß der Alkohol das Hydrat des Äthyls ist, gibt er an: „Abgesehen von dem Widerspruch, der darin liegt, wenn dem Äther als einem Oxyd die Fähigkeit abginge, sich auch mit Wasser zu einem Hydrat zu verbinden, während er sich wie andere Oxyde mit Säuren und sein Radikal wie die Metalle mit den Salzbildern zu vereinigen mag, so kann das spezifische Gewicht des Alkoholdampfes nicht als Grund für seine Konstitution als ein Oxyd eines anderen Radikals angesehen werden." Unter den Gründen für seine Ansicht führt er auch die Bildung von Essigäther an, da dieselbe bei der Annahme, der Alkohol sei das Oxyd eines Radikals C_2H_6, sich nicht mit Wahrscheinlichkeit erklären lasse.

Liebig hat dann für das Radikal C_4H_{10} den Namen Ethyl[1]) vorgeschlagen und für die Verbindungen, in denen er es annimmt, Formeln aufgestellt, denen die folgenden entlehnt sind:

$$E = \text{Radikal des Äthers} = C_4H_{10}$$
$$E + O = \text{Äther}$$
$$E + 2\,O = \text{Holzgeist}$$
$$EO + H_2O = \text{Hydrat (Alkohol)}$$

[1]) In seinen späteren Veröffentlichungen bevorzugte Liebig die Schreibweise Äthyl.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0082-1 DFG

$E + J_2 =$ Jodür (Jodwasserstoffäther)
$EO + N_2O_3 =$ Nitrit (Salpeteräther)
$EO + \bar{A} =$ Acetat (Essigäther).

Diese Ansicht über die Konstitution des Äthers und des Alkohols wurde sehr bald von einem großen Teil der Chemiker angenommen, da sie in befriedigender Weise es möglich machte, die Zusammensetzung dieser organischen Verbindungen, entsprechend dem von Berzelius aufgestellten Grundsatz, auf die der anorganischen zu beziehen. Auch die Gründe, die Liebig gegen die Ätherintheorie vorbrachte, haben vielleicht mit dazu beigetragen, doch hatte er in dieser Beziehung keine glückliche Hand.

Dumas hat sofort nachgewiesen[1]), daß Liebig ein anderes Resultat als er und Boullay gefunden habe, weil er den Oxaläther mit wässerigem Ammoniak und nicht, wie sie in ihrer Abhandlung angegeben, mit trockenem Ammoniak behandelt hat. Nur bei Anwendung des ersteren entstehe Oxamid, dagegen bei Anwendung von trocknem Ammoniak der von ihnen beschriebene Körper C^4O^3, C^4H^4, NH^3, dem Dumas jetzt den Namen oxaméthane gab.

Bald darauf zeigte Zeise[2]) durch eine neue, gründliche Untersuchung, daß sein sogenanntes selbstentzündliches Platinchlorür keinen Sauerstoff enthält und bestätigte die Richtigkeit seiner früheren Analysen. Liebig suchte nun in einer ungerechtfertigt heftigen Entgegnung nachzuweisen, daß in Zeises Verbindung weniger Wasserstoff und daher kein Äthylen enthalten sei. Berzelius[3]) sagte aber bei Besprechung dieser Annahme Liebigs, „sie ist bei einer näheren Kritik nicht haltbar". Durch neue Analysen wurde dann dreißig Jahre später die Richtigkeit der Zusammensetzung, wie sie Zeise gefunden hatte, bestätigt[4]).

Faraday, der, als Liebigs Abhandlung erschien, aufs Intensivste mit seinen elektrischen Untersuchungen beschäftigt war, hat keine Erwiderung veröffentlicht. So blieben die Ansichten über die Bildung der Äthylschwefelsäure geteilt. Viele Chemiker nahmen die Ansicht von Liebig an; Gmelin dagegen ließ die Frage unentschieden und Thénard und Dumas meinten, Faraday und Liebig hätten ihre Versuche unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Die Zweifel an der Richtigkeit der Angabe, daß sich aus Äthylen und Schwefelsäure Äthylschwefelsäure erhalten läßt, wurden 1855 durch Berthelot beseitigt.

[1]) A. ch. [2] **54**, 232 (1833).
[2]) A. ch. [2] **63**, 411 (1836).
[3]) J. Berz. **18**, 448.
[4]) A. **145**, 69 (1868).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0083-7 DFG

Unermüdlich war Liebig in den folgenden Jahren damit beschäftigt, die Äthyltheorie zu verteidigen und weiter zu entwickeln. So wies er darauf hin, daß das von Zeise 1833 entdeckte und als eine Wasserstoffsäure $C_4H_{10}S_2 + H_2$ aufgefaßte Mercaptan, richtiger als ein Analogon des Alkohols als $C_4H_{10}S + H_2S$ anzusehen sei und einen neuen Beweis für die Äthyltheorie liefere. „Die Mercaptan-Verbindungen scheinen nun die neue Ansicht von der Konstitution des Äthers und Alkohols vollständig zu rechtfertigen[1]).“ Im März 1835 schrieb Liebig an Berzelius: „Eine Untersuchung, welche mit der Äthertheorie ebenfalls in Beziehung steht, ist vor kurzem von einem jungen Eleven der Ecole des Mines in Paris in meinem Laboratorium vollendet worden“ und fügte hinzu, „daß die Ansicht von Dumas, wonach das Öl des ölbildenden Gases als das erste Glied seiner Äthertheorie wäre, complètement falsch ist“. Dieser junge Eleve war der 1810 in Aachen geborene Henri Regnault. Derselbe wurde, nachdem er seine Studien vollendet hatte, Assistent von Gay-Lussac und brachte im Winter 1834/35 einige Monate in Gießen zu. 1840 wurde er Gay-Lussacs Nachfolger an der Ecole polytechnique, doch wandte er sich inbetreff seiner Forschungen mit Vorliebe den physikalischen Arbeiten zu, denen er in erster Linie sein hohes wissenschaftliches Ansehen verdankt. Er starb 1878.

Bei der in Gießen begonnenen Untersuchung fand Regnault[2]), daß das beim Behandeln des Öls der holländischen Chemiker mit weingeistigem Kali sich entwickelnde Gas, dessen Auftreten schon Liebig beobachtet hatte, der Formel C_2H_3Cl entsprechend zusammengesetzt ist, woraus er den Schluß zog, „daß in dem Öl des ölbildenden Gases das Chlor auf zweierlei von einander sehr verschiedene Weise vorhanden ist, und daß mithin die Ansicht von Herrn Dumas, wonach es eine einfache Verbindung von Chlor mit ölbildendem Gase wäre, nicht richtig sein kann“. In der ausführlichen Abhandlung[3]), in der Regnault mitteilte, daß auch die Verbindungen des Äthylens mit Brom und Jod sich in gleicher Weise verhalten, kam er zur Ansicht, daß es eine Reihe von Substanzen gibt, die ein hypothetisches Radikal aldéhydène = C^4H^6 enthalten. Der von ihm aufgestellten Tabelle sind folgende Formeln entlehnt:

$C^4H^6Cl^2$ chlorure d'aldéhydène (Monochloräthylen)
$C^4H^6Cl^2H^2Cl^2$ hydrocarbure de chlore (Äthylenchlorid)
$C^4H^6O + H_2O$ aldéhyde
$C^4H^6O^3 + H_2O$ acide acétique.

[1]) A. **11**, 10 (1834).
[2]) A. **14**, 22 (1835).
[3]) A. ch. [2] **59**, 358 (1835).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0084-3 DFG

Für das Radikal Aldehyden, dem nach unseren Atomgewichten die Formel C_2H_3 zukommt, ist durch Berzelius, da er es als Radikal der Essigsäure ansah, der Name Acetyl eingeführt worden; später wurde es von Kolbe Vinyl genannt.

Als Berzelius mit einer neuen Auflage seines Lehrbuchs beschäftigt war, schrieb er am 3. Januar 1837 an Liebig: „Das Kapitel vom Ether habe ich mit besonderer Vorliebe ausgearbeitet. Ich habe dabei die von Ihnen vorgeschlagene Nomenklatur, Ethyl, Ethyloxyd usw., ganz unentbehrlich gefunden.“ Dagegen sagte er inbetreff des Alkohols: „Ich kann immer noch nicht in meinen Kopf kriegen, daß der Alkohol ein Hydrat des Ethyloxyds sein soll. Wenn der Alkohol Wasser enthielte, so würde dieses Wasser sich mit Ca̧ oder Ba̧ verbinden und Ethyloxyd abgeschieden werden.“

Wie aus Briefen von Berzelius an Wöhler hervorgeht, war aber ersterer mit dem Ton in Liebigs polemischen Artikeln sehr wenig zufrieden; auch beurteilte er die vielen Veröffentlichungen desselben über die Äthyltheorie folgendermaßen[1]: „Obgleich er und ich dieselbe Ansicht über die Zusammensetzung des Äthers haben, so bin ich doch des ewigen Predigens mit Worten zu Gunsten dieser Ansicht ganz überdrüssig. Liebig vergißt ganz und gar, daß das, was taugt, sich selbst verteidigt.“ Aus den Streitschriften des letzteren ist aber die in der umfangreichen Kritik von Laurents Theorie der organischen Verbindungen enthaltene bemerkenswerte Erklärung von dem, was man unter einem Radikal zu verstehen hat, zu erwähnen[2]:

„Wir nennen also Cyan ein Radikal, weil es 1. der nicht wechselnde Bestandteil in einer Reihe von Verbindungen ist, weil es 2. sich in diesen ersetzen läßt durch andere Körper, weil 3. sich in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper dieser letztere ausscheiden und vertreten läßt durch Äquivalente von andern einfachen Körpern. Von diesen drei Hauptbedingungen zur Charakteristik eines zusammengesetzten Radikals müssen zum wenigstens zwei stets erfüllt werden, wenn wir es in der Tat als ein Radikal betrachten sollen.“ Auf Seite 5 fügte er hinzu: „Die organischen Radikale existieren für uns demnach in den meisten Fällen nur in unserer Vorstellung, über ihr wirkliches Bestehen ist man aber ebensowenig zweifelhaft, wie über das der Salpetersäure[3]), obwohl uns dieser Körper ebenso unbekannt ist wie das Äthyl.“

Für Liebig war es ein großer Triumph, daß es ihm im Herbst 1837 bei einem Besuch in Paris gelang, Dumas von der Richtigkeit der Radikaltheorie zu überzeugen. Dieser hatte sich freilich derselben

[1]) Brief vom 26. September 1837 von Berzelius an Wöhler.
[2]) A. **25**, 3 (1838).
[3]) d. h. Salpetersäure gleich NO_5.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0085-8 DFG

schon genähert, als er am Schluß einer mit Peligot veröffentlichten Abhandlung angab, man könne in den Verbindungen des Holzgeistes an Stelle von Methylen auch ein Radikal C^4H^6, das also unserem Methyl entspricht, annehmen.

Infolge ihrer Besprechungen wurde von Dumas und Liebig im Oktober 1837 der Pariser Akademie eine Abhandlung[1]: „Note sur l'état actuel de la chimie organique" übergeben, in der sie mitteilten, daß sie zur Förderung der organischen Chemie sich zu gemeinschaftlichem Arbeiten entschlossen hätten: „En effet, quand nous avons pu traiter les questions qui nous divisent, dans quelques conférences amicales, nous avons reconnu bientôt que nous étions d'accord sur tous les principes et qu'à l'application, nous différions de si peu qu'il serait facile de nous accorder. Dès-lors nous avons compris que nous pouvons réunis entreprendre un ouvrage devant lequel nous eussions reculé chacun pris isolément; c'est la classification naturelle des matières organiques; c'est la discussion approfondie des radicaux qu'il faut admettre et l'exposition de leurs caractères directes ou secondaires; c'est en un mot la philosophie des substances organiques."

Wie sehr Dumas sich damals der Radikaltheorie angeschlossen hatte, zeigen auch folgende Sätze aus der gemeinschaftlichen Abhandlung:

„Ainsi la chimie organique possède ses éléments à elle, qui tantôt jouent le rôle qui appartient au chlore ou à l'oxygène de la chimie minérale, qui tantôt au contraire jouent le rôle des métaux. Le cyanogène, l'amide, le benzoyle, les radicaux de l'ammoniaque, des corps gras, des alcools et des corps analogues, voilà les vrais éléments sur lesquels la chimie organique opère."

Lange sollte die Übereinstimmung beider Forscher nicht dauern. Die im dreiundzwanzigsten Kapitel besprochene Abhandlung über die mehrbasischen Säuren war die einzige Frucht ihrer Verabredung. Schon wenige Jahre später stellte Dumas, im Gegensatz zu den Ansichten, denen er sich angeschlossen hatte, seine Theorie der Typen auf. Die Radikaltheorie aber erreichte zu derselben Zeit ihren Höhepunkt durch Bunsens Arbeiten über die Kakodylreihe und namentlich durch die Entdeckung des Kakodyls in freiem Zustand.

Siebzehntes Kapitel.

Untersuchungen über Kakodyl.

Mit seinen klassischen Arbeiten über diese organischen Arsenikverbindungen eröffnete im jugendlichen Alter Robert Bunsen seine glänzende Forscherlaufbahn. Er war am 31. März 1811 zu Göttingen, wo sein Vater an der Universität die Stelle eines Biblio-

[1]) C. r. 5, 567 (1837).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0086-4 DFG

thekars und Professors der Sprachwissenschaften einnahm, geboren. In seiner Vaterstadt hat er unter Stromeyer, dem Entdecker des Cadmiums, studiert und dann einen Teil des Winters 1832/33 in Paris zugebracht. Daselbst hatte er Gelegenheit, die Vorlesungen von Gay-Lussac zu hören. In nähere Beziehung trat er zu dem fast gleichaltrigen Regnault und zu dem vier Jahre älteren Pelouze. Nachdem er noch einige Zeit sich in Wien und Berlin aufgehalten hatte, habilitierte er sich in Göttingen. Im Jahre 1836 wurde er Wöhlers Nachfolger in Kassel und 1839 Professor an der Universität Marburg. 1851 wurde er nach Breslau und 1852 nach Heidelberg berufen. An dieser badischen Universität eröffnete er 1855 das unter seiner Leitung erbaute berühmte Laboratorium und entfaltete an derselben eine mit Recht bewunderte Tätigkeit als Forscher und Lehrer. Seine Vorlesungen, die sich durch Reichtum an Experimenten auszeichneten, wirkten außerordentlich anregend. Im Jahre 1889 ist er in den Ruhestand getreten und am 16. August 1899 hochbejahrt und hochverehrt gestorben. Eine erschöpfende Biographie über diesen großen Forscher ist noch nicht erschienen, wir besitzen aber eine Reihe schöner Gedenkreden, wie diejenigen von Curtius und von Roscoe[1]). Seine gesammelten Werke haben Ostwald und Bodenstein veröffentlicht.

Als Privatdozent hatte Bunsen die wichtige Beobachtung gemacht, daß Eisenoxydhydrat ein wertvolles Gegengift gegen arsenige Säure ist, was dann für ihn den Anstoß gab, sich auch mit organischen Arsenikverbindungen zu beschäftigen. Diese Arbeiten hat er in Kassel in Angriff genommen und in Marburg vollendet. Bei denselben zeigte sich sofort seine hervorragende Kunst im Experimentieren; auch erregten der Mut und die Ausdauer, mit welchen er die gefährlichen und beschwerlichen Versuche ausführte, wohlverdiente Bewunderung.

Am Anfang der ersten Mitteilung[2]) „Über eine Reihe organischer Verbindungen, welche Arsenik als Bestandteile enthalten", hat Bunsen darauf hingewiesen, „daß bei der großen Übereinstimmung, welche das Arsenik mit dem Stickstoff in seinem chemischen Verhalten darbietet, die Aussicht zur Darstellung organischer Arsenikverbindungen naheliegt, und daß sich ihre Existenz in der Cadetschen Flüssigkeit[3]) vermuten lasse, doch sei dieses interessante Produkt bisher nicht einer sorgfältigen Prüfung unterworfen worden, und zwar vermutlich wegen der damit verbundenen Gefahr und Beschwerden".

[1]) Th. Curtius: Robert Wilhelm Bunsen ein akademisches Gedenkblatt (1900) und Robert Bunsen als Lehrer in Heidelberg (1906); Sir William Roscoe: Bunsen Memorial Lecture, Soc. **77**, 513 (1900).

[2]) P. **40**, 219 und **42**, 145 (1837).

[3]) Cadet, Apotheker in Paris, hatte 1760 die nach ihm benannte Flüssigkeit durch Destillieren von arseniger Säure mit essigsaurem Kali erhalten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0087-0 DFG

Aus dieser Flüssigkeit isolierte Bunsen durch Destillation ein Produkt, welches er Alkarsin nannte, da er anfangs annahm, seine empirische Zusammensetzung sei C_4H_6As und entspräche daher dem Alkohol C_4H_6O. Die aus demselben durch Oxydation erhaltene Säure nannte er Alkargen. In einer dritten vorläufigen Mitteilung[1]) adoptierte er für den in den neuen Verbindungen enthaltenen, gemeinschaftlichen Bestandteil den von Berzelius vorgeschlagenen Namen Kakodyl, und in den Jahren 1841—43 veröffentlichte er seine endgültigen Resultate in drei umfangreichen Abhandlungen[2]): „Untersuchungen über die Kakodylreihe."

In der ersten dieser Mitteilungen charakterisierte er die Kakodylverbindungen folgendermaßen: „Überblicken wir diese Körperklasse, so erkennen wir darin ein unveränderliches Glied, dessen Zusammensetzung durch die Formel

$$C_4H_{12}As_2$$ [3])

repräsentiert wird. — Die konstituierenden Elemente dieses Gliedes, durch eine vorwaltende Verwandtschaft mit einander vereinigt, nehmen nur in ihrer Gesamtheit Teil an den Zersetzungserscheinungen, welche diese Stoffe charakterisieren. Sie bilden in ihrer Verbindung eine jener höheren Einheiten, die wir organische Atome oder Radikale nennen."

Nachdem Bunsen durch Analysen und Dampfdichtebestimmungen gefunden hatte, daß der Hauptbestandteil des Alkarsins sauerstoffhaltig ist und seine Zusammensetzung der Formel $C_4H_{12}As_2O$ entspricht, bezeichnete er es als Kakodyloxyd. Aus demselben stellte er eine Reihe anderer Derivate, wie die Haloidverbindungen, das Sulfür und Selenür dar.

Im Jahre 1842 teilte er die wichtige Entdeckung des Kakodyls in freiem Zustand mit. „Im Nachstehenden werde ich nun versuchen, den Beweis zu führen, daß dieses Glied weit entfernt eine hypothetische Fiktion zu sein, in der Wirklichkeit existiert und sich in der Tat in isolierter Gestalt durch die Art seiner Verwandtschaft den Metallen anreiht." Er zeigte dann, daß aus dieser an der Luft leicht entzündlichen Flüssigkeit sich die früher beschriebenen Verbindungen des Kakodyls zusammensetzen lassen und bezeichnet daher dieses Radikal als „ein wahres organisches Element".

In der letzten Abhandlung hat Bunsen ausführlich Darstellung und Verhalten der Kakodylsäure beschrieben. Dabei machte er die Beobachtung, daß bei Einwirkung von Salzsäure Methylchlorid auf-

[1]) A. **31**, 179 (1839).
[2]) A. **37**, 1 (1841); **42**, 14 (1842) und **46**, 1 (1843).
[3]) Nach unseren Atomgewichten C_2H_6As.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0088-6 DFG

tritt, woraus sich ergab, daß im Kakodyl Methyl enthalten ist. Als eine besondere Eigentümlichkeit hat er auch angegeben, daß sie einen anderen pharmakodynamischen Charakter wie die löslichen unorganischen Verbindungen des Arseniks besitzt. „Dieser Charakter geht der Kakodylsäure gänzlich ab, obwohl sie nicht weniger als $71^1/_2$% Arsenik und Sauerstoff in demselben Verhältnis enthält, wie die arsenige Säure. Sie ist selbst in größeren Dosen nicht im mindesten giftig.“ Er gab dann an, daß seine eigenen Beobachtungen an Fröschen durch Versuche, die Prof. Kürschner an Kaninchen ausführte, vollkommen bestätigt wurden und fügte hinzu: „Gehen wir auf den Grund dieser unerwarteten Erscheinung zurück, so bietet sich dafür nur in der Annahme eine Erklärung dar, daß die Verbindungsweise des Arseniks im Kakodyl eine andere ist, als in seinen unorganischen Verbindungen.“

Diese Mitteilung veranlaßte dann in späterer Zeit die therapeutische Anwendung organischer Arsenikverbindungen. Etwa zwanzig Jahre nach deren Veröffentlichung empfahl der Darmstädter Arzt Ph. Jochheim in einer Broschüre „Über chronische Hautkrankheiten“ (Darmstadt 1864)[1]) die Kakodylsäure zum medizinischen Gebrauch. Definitiv wurde sie aber erst durch den französischen Mediziner Gautier am Ende des vorigen Jahrhunderts in die Therapie eingeführt.

Berzelius, der von Anfang an sich in hohem Maße anerkennend über Bunsens Untersuchungen ausgesprochen hatte, fällte, nachdem sie vollständig erschienen waren, folgendes Urteil[2]): „Diese Arbeit ist ein Grundpfeiler für die Lehre von den zusammengesetzten Radikalen, von denen das Kakodyl noch das einzige ist, welches in Übereinstimmung mit einfachen Radikalen in allen Einzelheiten verfolgt werden konnte. Für diese mühsame und wegen des ekelhaften Geruchs der Verbindungen so widrig gewesene Untersuchung ist die Wissenschaft diesem ausgezeichneten Naturforscher den größten Dank schuldig.“ In diesem Satz hat Berzelius das Cyan wohl deshalb nicht in Betracht gezogen, da er es zu den anorganischen Verbindungen rechnete.

Bunsen hat nach Vollendung dieser Arbeiten keine Untersuchung mehr auf dem Felde der organischen Chemie ausgeführt. Er wandte sich von da an seinen anderen hervorragenden Forschungen zu.

---

[1]) Die wichtigsten der in dieser wenig bekannten Broschüre enthaltenen Angaben sind in Mercks Jahresbericht Jahrgang 24, S. 7 (1911) mitgeteilt.

[2]) J. Berz. **24**, 640.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0089-4 DFG

Achtzehntes Kapitel.

Gesetz und Theorie der Substitution.

Die Entdeckung chlorhaltiger organischer Verbindungen wurde im vierten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts von hervorragender Bedeutung für die Entwicklung der theoretischen Ansichten. Aus früherer Zeit lagen hierüber nur wenig Beobachtungen vor. Das von den holländischen Chemikern 1795 aufgefundene Öl war das erste Beispiel derartiger Substanzen. Dann folgte 1815 die Entdeckung des Cyanchlorids durch Gay-Lussac und 1821 der von Faraday beschriebenen Chlorkohlenstoffe. In den zwanziger Jahren hatte Gay-Lussac Chlor auch auf Wachs, Fette und Fettsäuren einwirken lassen, sich aber darauf beschränkt, seine Resultate in seinen Vorträgen mitzuteilen. Der zweite Band des Cours de Chimie par M. Gay-Lussac[1]) enthält in der Vorlesung vom 16. Juli 1828 folgende Angabe[2]):

„Quand on fait arriver le chlore à l'état gazeux sur les huiles, il leur enlève une portion d'hydrogène avec laquelle il se combine pour former de l'acide hydrochlorique que l'on peut recueillir; et en même temps une partie du chlore se combine avec l'huile et prend la place de l'hydrogène enlevé de sorte qu'on a une autre substance inflammable. Voici du suif qui a été traité de cette manière; il présente maintenant une substance molle dans laquelle il y a beaucoup de chlore. Voici de la cire qui a été traitée d'une manière analogue. — On blanchit la cire par le chlore; mais il se combine avec la cire, et en brûlant, elle répand dans les appartements des vapeurs épaisses d'acide hydrochlorique. Il faut renoncer à ce moyen de la blanchir."

Drei Jahre später gelangte Liebig bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Alkohol[3]) zur Entdeckung des Chlorals und des Chloroforms. Letzteres, das er durch Behandeln des Chlorals mit einer Kalilösung dargestellt hatte, war genau zu derselben Zeit von Soubeiran[4]) durch Behandeln von wässerigem Alkohol mit Chlorkalk erhalten worden. Beiden Chemikern war aber nicht gelungen, die richtige Zusammensetzung dieser Verbindungen zu ermitteln. Liebig nahm an, das Chloral bestehe aus 9 Atomen Kohlenstoff, 12 Chlor und 4 Sauerstoff und das Chloroform bezeichnete er als einen neuen Chlorkohlenstoff C_2Cl_5, während Soubeiran

[1]) Dieses Werk enthält Vorlesungen, die eine Buchhandlung hatte stenographieren lassen. Von Gaultier de Claubry wurden die Stenogramme durchgesehen, da Gay-Lussac, wie er in A. ch. [2] **37**, 491 mitteilte, nichts mit dieser Spekulation zu tun haben wollte.

[2]) 28 leçon, p. 11 et 22.

[3]) P. **24**, 444 (1831) und ausführlich A. **1**, 189 (1832).

[4]) A. ch. [2] **48**, 131 (1831).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0090-8 DFG

angab, letzterer bestehe aus 1 Atom Kohlenstoff, 2 Wasserstoff und 2 Chlor.

Bei ihrer Untersuchung des Bittermandelöls hatten Wöhler und Liebig 1832 gefunden, daß durch Chlor das Bittermandelöl in Benzoylchlorid übergeht, und darauf hingewiesen, daß, entsprechend ihrer damaligen Formel, zwei Atome Chlor an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff treten, die als Chlorwasserstoff weggehen. Dumas hat anfang der dreißiger Jahre, im Anschluß an die oben erwähnten Gay-Lussacschen Versuche, die Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl studiert und war dadurch zu seinen Substitutionsregeln gelangt. Über diesen Zusammenhang mit jenen älteren Beobachtungen hat er in einer späteren Publikation folgende historische Angabe gemacht[1]:

„Il y a quelques années M. Gay-Lussac mentionnait dans ses cours une expérience fort simple, qui est devenue le point de départ d'une immense suite de recherches et de découvertes. En traitant la cire par le chlore, disait l'illustre professeur, j'ai vu cette substance perdre de l'hydrogène et prendre précisement un volume de chlore pareil à celui de l'hydrogène enlevé. De mon côté j'avais soumis à de semblables épreuves l'essence de térébenthine."

Wie Hofmann in seinem Nekrolog[2]) auf Dumas angibt, hatte dieser ihm mündlich aber den Ursprung der Substitutionstheorie folgendermaßen geschildert: Bei einem Fest in den Tuilerien hätten die Wachslichter heftig reizende Dämpfe verbreitet, und er wäre mit der Untersuchung dieser Kerzen betraut worden, was ihn dann veranlaßte, sich mit dem Problem der Substitution zu beschäftigen. Hieran knüpfte Hofmann die Bemerkung: „Wie seltsam! Ein Sonnenstrahl glänzend von einem Fenster des Luxembourg zurückgeworfen und zufällig von Malus durch eine Platte von Doppelspat betrachtet, enthüllt die Polarisationserscheinungen, dem Gebiet der Physik eine neue Provinz gewinnend, während akride Dämpfe, welche trübe brennende Kerzen in den Ballsälen der Tuilerien entsenden, Dumas veranlassen, die Einwirkung von Chlor auf organische Körper zu studieren, und ihn schließlich zu Spekulationen über die Natur derselben führten, welche während langer Jahre die Wissenschaft beherrscht haben und auch heute noch einen mächtigen Einfluß auf ihre Entfaltung ausüben."

In keiner seiner Schriften und auch nicht in der 1857 veröffentlichten Notiz über die Entstehung der Substitutionstheorie hat Dumas jenen Vorfall erwähnt. So scheint das, was er später erzählte, mit seinen Veröffentlichungen im Widerspruch zu stehen. Vielleicht erklärt sich dies aber durch die Annahme, daß für ihn persönlich das

[1]) C. r. **10**, 150 (1840).
[2]) B. **17** c, 667 (1884).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0091-4 DFG

Ereignis in den Tuilerien doch die Veranlassung war, im Anschluß an Gay-Lussacs Beobachtungen sich mit der Einwirkung von Chlor auf organische Verbindungen zu befassen.

Nachdem Dumas gefunden hatte, daß Chlor auf Terpentinöl in ähnlicher Weise einwirkt wie auf Wachs, unternahm er das Studium der aus Alkohol erhaltenen chlorhaltigen Produkte[1]). Als er die Dampfdichte der nach Soubeiran dargestellten Chlorverbindung bestimmte, ergab sich, daß der gefundene Wert weder mit der Formel dieses Chemikers noch mit der von Liebigs Chlorkohlenstoff übereinstimmte: „Parmi les circonstances qui m'ont paru difficiles à concilier avec la composition de M. Liebig je citerai en particulier la densité de vapeur.“ Nachdem Dumas darauf die richtige Zusammensetzung ermittelt und beobachtet hatte, daß diese Verbindung sich durch Kalilauge in Ameisensäure überführen läßt, prägte er den Namen chloroforme. Dann gelangte er auch für Chloral und Chloralhydrat zur Feststellung der richtigen Formeln und ebenso für Bromoform und Jodoform, bei denen vorher gleichfalls der Wasserstoff übersehen war.

Gestützt auf diese Tatsachen, stellte er 1834 folgende Substitutionsregeln[2]) auf, von denen die dritte sich auf die Bildung des Chlorals bezieht.

„1. Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action déshydrogénante du chlore, du brome, de l'iode, de l'oxygène etc. pour chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brome ou d'iode, ou un demi-atome d'oxygène;

2. Quand le corps hydrogéné renferme de l'oxygène, la même règle s'observe sans modification;

3. Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau celle-ci perd son hydrogène sans que rien le remplace, et à partir de ce point, si on lui enlève une nouvelle quantité d'hydrogène celle-ci est remplacée comme précédemment.“

Diese Gesetzmäßigkeiten hat Dumas als métalepsie oder als loi de substitution und auch als théorie de substitution bezeichnet, doch später erklärte er, daß sie nur als loi empirique zu betrachten seien. Es war dann Laurent, der dieses empirische Gesetz erweiterte und Betrachtungen anstellte, die wesentlich bewirkten, daß sich dasselbe zu einer Theorie entwickelte. Dumas hatte 1832[2]) bei Versuchen über Naphtalin gefunden, daß das Chlor diesen Kohlenwasserstoff anfangs in eine flüssige und dann in eine feste Substanz verwandelt die aus 1 Volumen Naphtalin und 2 Volumen Chlor besteht. Er war daher geneigt, anzunehmen, daß der Kohlenwasserstoff, ohne ver-

[1]) A. ch. [2] **56**, 113 (1834).
[2]) A. ch. [2] **50**, 182 (1832).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0092-0 DFG

ändert zu werden, sich mit Chlor verbindet, ebenso wie dies bei der Bildung des Öls der holländschen Chemiker der Fall ist.

Laurent hatte bei seinen umfangreichen und für die Kenntnis der Naphtalinderivate grundlegenden Untersuchungen[1]) auch jene beiden Chlorverbindungen genauer untersucht und ermittelt, daß die flüssige Substanz aus 1 Volumen Naphtalin und 1 Volumen Chlor gebildet ist. Von derselben wie vom festen Chlorid hat er dann festgestellt, daß sie die Hälfte ihres Chlors als Chlorwasserstoff an Ätzkali abgeben und in Substitutionsprodukte des Naphtalins übergehen[2]). Er stellte daher jetzt folgende Formeln für jene beiden Chloride auf:

$C^{40}H^{14}Cl^2 + H^2Cl^2$	$(C_{10}H_7Cl + ClH)$
Hydrochlorate de chloronaphtalase	Naphtalindichlorid.
$C^{40}H^{12}Cl^4 + H^4Cl^4$	$(C_{10}H_6Cl_2 + 2\,ClH)$
Hydrochlorate de chloronaphtalèse	Naphtalintetrachlorid.

Bei seiner Nomenklatur der Substitutionsprodukte gibt Laurent in den Endsilben durch die Buchstaben a, e, i, o, u an, wie viel Äquivalente (Doppelatome) Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Sauerstoff ersetzt sind; chloronaphtalase entspricht unserem Monochlornaphtalin und chloronaphtalèse dem Dichlornaphtalin. Obige eingeklammerten Formeln veranschaulichen nach unseren Atomgewichten seine damalige Ansicht. Als beweisend für die Annahme, daß bei jenen Chlorverbindungen Substitution erfolgt, führt er an, daß Brom direkt Naphtalin in Substitutionsprodukte verwandelt, da der hierbei gebildete Bromwasserstoff entweicht.

Im Jahre 1835 machte Laurent[3]) die Entdeckung, daß Paranaphtalin (Anthracen), für welches Dumas und er die Formel $C^{60}H^{24}$ aufgestellt hatten, durch Salpetersäure in eine Verbindung $C^{60}H^{16}O^4$ = 4 Volumen übergehe. Er nannte sie paranaphtalèse und später anthracénuse, und nahm an, daß sie ein Substitutionsprodukt sei. „Cette composition est assez remarquable parce qu'elle vient parfaitement confirmer la théorie des substitutions découverte par M. Dumas et la théorie des radicaux dont j'ai déjà donné un léger aperçu.“ Was er hier radicaux nennt, ist das, was er später als noyaux (Kerne) bezeichnete.

Für die Einwirkung von Chlor, Brom, Sauerstoff und Salpetersäure gelangte er nun zu folgenden Sätzen, von denen der erste von Dumas herrührt: „appartient à M. Dumas,“ der zweite aber ihm angehöre. „1° Toutes les fois que le chlore, le brome, l'acide nitrique ou l'oxygène exercent une action déshydrogénante sur un hydrogène

[1]) A. ch. [2] **59**, 196 (1835).

[2]) Diese Resultate waren schon 1834 der Akademie mitgeteilt worden, also in der gleichen Zeit, in der Regnault das analoge Verhalten für Äthylenchlorid auffand.

[3]) A. ch. [2] **60**, 220 (1835).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0093-6 DFG

carboné, chaque équivalent d'hydrogène enlevé est remplacé par 1 équivalent de chlore, de brome ou d'oxygène.

2° Il se forme en même temps de l'acide hydrochlorique, hydrobromique, nitreux ou de l'eau, qui tantôt se dégagent, tantôt restent combinés avec le nouveau radical formé."

Bei Aufstellung seiner Kerntheorie, die er damals noch als Théorie des radicaux bezeichnete, hat er großen Wert darauf gelegt, daß in denjenigen Substitutionsprodukten, in denen die Salzsäure mit dem neuen chlorhaltigen Kern verbunden bleibt, sich eine wesentliche Verschiedenheit im Verhalten der Chloratome zeigt. Anknüpfend an die Formel

$$C^8H^6Cl^2 + H^2Cl^2 \qquad (C_2H_3Cl + ClH)$$

für das Öl der holländischen Chemiker sagte er[1]: „La place que H^2Cl^2 occupe dans la combinaison fait voir qu'on peut l'enlever par la potasse, tandis que le chlore qui est dans le radical resiste à cet égard."

Diese Tatsache, die er wiederholt bei seinen Untersuchungen organischer Chlorderivate hervorhob, führte ihn nun zu der Ansicht, daß das Chlor, welches in den Kern eintritt, nicht nur den Platz einnimmt, den vorher der Wasserstoff innehatte[2]), sondern sich auch wie dieses verhält. Da diese Folgerungen in vollem Gegensatz zu der elektrochemischen Theorie von Berzelius standen, so hat dieser Forscher sie in einem an Pelouze gerichteten und vor der Akademie in Paris gelesenen Brief[3]) bekämpft, wobei er seine Kritik durch folgenden Satz einleitete: „La Théorie des substitutions établie par M. Dumas, dans laquelle, par exemple, le chlore peut échanger l'hydrogène en se mettant à sa place m'a paru d'une influence nuisible au progrès de la science, elle jette un faux jour sur les objets et empêche d'en distinguer les véritables." Berzelius hatte in diesen Darlegungen nicht unterschieden, was von Dumas und was von Laurent herrührte.

In seiner Antwort sagte[4]) daher Dumas: „J'ai dit en général un corps hydrogéné qui perd de l'hydrogène sous l'influence du chlore, prend pour chaque atome d'hydrogène enlevé un atome de chlore. Mais je n'ai jamais dit que le nouveau corps formé par substitution eût le même radical, la même formule rationelle que le premier." In der zweiten Entgegnung fügte er hinzu: „Si l'on me fait dire que l'hydrogène est remplacé par du chlore qui joue le même rôle

[1]) A. ch. [2] **61**, 131 (1836).

[2]) Gay-Lussac hatte, wie oben erwähnt, schon dies für die Umwandlung des Wachses durch Chlor angenommen.

[3]) C. r. **6**, 633 (1838).

[4]) C. r. **6**, 647 und 689 (1838).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0094-2 DFG

que lui, on m'attribue une opinion contre laquelle je proteste hautement, car elle est en contraction avec tout ce que j'ai écrit sur ces matières."

Laurent beanspruchte dagegen, der Urheber dieser weitgehenden Ansichten zu sein[1]): „J'assume pour moi seul toute la responsabilité savoir: que si l'hydrogène est enlevé dans un radical et remplacé par son équivalent d'un corps négatif, comme le chlore, l'oxygène, on obtient un nouveau composé analogue à celui qui lui a donné naissance et dans lequel les propriétés du corps négatif sont pour ainsi dire dissimulées."

Dumas hat später in seiner historischen Notiz[2]) über diesen Gegenstand dies anerkannt. Nachdem er darauf hingewiesen, daß von ihm selbst zuerst die empirischen Gesetze der Substitution aufgestellt wurden, sagte er: „M. Laurent reconnu plus tard que dans les phénomènes des substitution le type est conservé, c'est-à-dire que non seulement le chlore prend la place de l'hydrogène, mais qu'il joue le même rôle que lui. L'importance de ce point de vue est évidente, mais il est venu après les précédents."

Daß Dumas kurze Zeit nachher diese Ansichten adoptierte, war die Folge seiner Entdeckung der Trichloressigsäure. Im Jahre 1838 teilte er in einer vorläufigen Notiz[3]) mit, daß im Sonnenlicht die Essigsäure in eine chlorhaltige Säure umgewandelt wird, und gab dann in der ausführlichen Mitteilung[4]) an, daß in der Essigsäure, wasserfrei gedacht, aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird und daß die so entstandene, von ihm acide chloracétique genannte Säure inbetreff von Eigenschaften und Verhalten die größte Analogie mit Essigsäure zeigt und daß dies auch bei deren Salzen und Äthern der Fall ist. Nachdem er gefunden hatte, daß die Chloressigsäure beim Erwärmen mit Alkalien in Chloroform und Kohlensäure gespalten wird, wies er darauf hin, daß die Beziehungen zwischen jenen beiden Säuren ganz denen zwischen Aldehyd und Chloral entsprechen:

C^8H^6O, H^2O aldéhyde	$C^8H^6O^3$, H^2O acide acétique
C^8Cl^6O, H^2O chloraldéhyde	$C^8Cl^6O^3$, H^2O acide chloracétique.

Jetzt war für Dumas der Moment gekommen, in dem er nicht nur Laurents Ansichten annahm, sondern auch die Frage aufwarf, wie sie sich zu der elektrochemischen Theorie verhalten: „Dans tous ces corps le chlore en prenant la place de l'hydrogène, n'a rien changé aux propriétés du composé, qu'il fut acide, corps neutre ou base, car

[1]) A. ch. [2] **72**, 407 (1839).
[2]) A. ch. [3] **49**, 487 (1857).
[3]) C. r. **7**, 444 (1838).
[4]) C. r. **8**, 609 (1839).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0095-8 DFG

il est demeuré acide, corps neutre ou base et il a même conservé son pouvoir saturant exact. Il est évident qu'en m'arrêtant à ce système des idées dicté par les faits, je n'ai pris en rien en considération les théories électrochimiques sur lesquelles M. Berzelius a généralement basé les idées qui dominent dans les opinions que cet illustre chimiste a cherché à faire prévaloir. Mais ces idées électrochimiques, cette polarité spéciale attribuée aux molécules des corps simples, reposent-elles donc sur des faits tellement évidents qu'il faille les ériger en articles de foi? Il faut bien en convenir il n'en est rien: ce qui nous sert, ce qui nous guide en chimie minérale c'est l'isomorphisme, théorie fondée sur les faits, comme on sait, et fort peu d'accord, comme on sait encore, avec la théorie électrochimique. Et bien en chimie organique la théorie des substitutions joue le même rôle."

In einem sofort nach der Kenntnisnahme dieser Abhandlung veröffentlichten Artikel[1]) sagt Berzelius: „Diese Darstellung enthält unbedingt den Umsturz des ganzen chemischen Lehrgebäudes so wie er jetzt ist, und diese Revolution gründet sich auf die Zersetzung der Essigsäure durch Chlorgas." Er suchte daher nachzuweisen, daß die gechlorte Säure ganz verschieden von Essigsäure ist und man sie als eine Verbindung von einem Atom Oxalsäure und einem Chlorkohlenstoff, als $C_2Cl_6 + C_2O_3$ anzusehen habe. Um eine derartige Ansicht wahrscheinlich zu machen, stellte er für eine Reihe chlorhaltiger Verbindungen ähnliche Formeln, wie z. B. die folgenden, auf:

Chlorkohlenoxyd	$CCl_4 + CO_2$,
Benzoylchlorid	$C_{14}H_{10}Cl_6 + 2\,C_{14}H_{10}O_3$,
Chloral	$(CO_2 + CCl_4) + C_2H_2Cl_2$.

Anerkennung haben aber diese nicht gefunden; auch sprach sich Liebig in einer Fußnote gegen dieselbe aus: „Im Interesse der Sache selbst glaube ich erklären zu müssen, daß ich die Ansichten von Berzelius nicht teile, weil sie auf einer Menge hypothetischer Voraussetzungen beruhen, für deren Richtigkeit jede Art von Beweis fehlt." Indem er darauf hinwies, daß „das Mangan in der Übermangansäure durch Chlor vertreten werden kann, ohne die Form der Verbindungen zu ändern, welche die Übermangansäure zu bilden vermag", sagte er: „Gerade die Auffassungen dieser Erscheinungen, so wie sie von Dumas hingestellt wird, scheint mir den Schlüssel zu den meisten Erscheinungen in der organischen Chemie zu geben."

Ein weiterer Beweis für die Analogie im Verhalten von Essigsäure und Trichloressigsäure hat Dumas[2]) im darauffolgenden Jahre mitgeteilt. Er fand, daß sich die Essigsäure ebenso spalten läßt, wie es

[1]) A. **31**, 115 (1839).
[2]) A. ch. [2] **73**, 95 (1840).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0096-4 DFG

bei der Bildung von Chloroform aus Trichloressigsäure der Fall ist. Beim Erhitzen von essigsaurem Natron mit Barythydrat erhielt er einen Kohlenwasserstoff, der dieselbe Zusammensetzung wie Sumpfgas hat, und der durch Chlor in das von Regnault 1839 beim Behandeln von Chloroform mit Chlor entdeckte Perchlormethan übergeht. Daß der aus der Essigsäure durch Abspalten von Kohlensäure entstehende Kohlenwasserstofff nicht nur die gleiche Zusammensetzung wie das Sumpfgas besitzt, sondern mit diesem identisch ist, hat dann Melsens[1]) in Dumas' Laboratorium nachgewiesen. Er zeigte, daß das aus einem Bach stammende Gas, welches nach dem Entfernen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bei der eudiometrischen Analyse dieselben Zahlen wie das aus Essigsäure lieferte, durch Chlor in den gleichen Chlorkohlenstoff übergeführt wird. Es ist dies das erste Beispiel einer Identitätsermittlung zweier Kohlenwasserstoffe durch Überführung in ein Substitutionsprodukt.

Eine Untersuchung von Malaguti[2]) über die Einwirkung von Chlor auf verschiedene Äther gab die Veranlassung zu neuen Erörterungen über die Konstitution der Substitutionsprodukte. Berzelius[3]), der diese Arbeit als eine vortreffliche bezeichnete, suchte für die neuen Chlorderivate ähnliche Formeln zu entwickeln wie früher für Chloral usw. Auch diesen gegenüber sprach sich Liebig ablehnend aus: „Ich kann nicht umhin, die obige Auseinandersetzung von Berzelius mit einigen Bemerkungen zu versehen. Ich teile nämlich die Ansichten nicht, welche er der Zusammensetzung der von Malaguti entdeckten Verbindungen zu Grunde legt, ich glaube vielmehr, daß diese Materien durch einfache Substitutionen entstanden sind." Im darauf folgenden Jahre sprach er sich dagegen, im Anschluß an Dumas' große Abhandlung über das Gesetz der Substitutionen, weniger zustimmend über dessen Ideen aus[4]). „Ich bin weit entfernt, die Vorstellungen zu teilen, welche Herr Dumas mit den sogenannten Gesetzen der Substitutionstheorie verbindet; ich glaube, daß sich einfache und zusammengesetzte Körper nach ihren Äquivalenten vertreten, und daß in sehr beschränkten Fällen die Form und die Konstitution der neuen Verbindungen sich nicht ändert. Diesen Fällen steht eine große Anzahl anderer gegenüber, wo

[1]) A. ch. [2] **74**, 110 (1840)

[2]) Faustino Jovito Malaguti (1802—1878), zu Bologna geboren, nahm als junger Apotheker an der revolutionären Bewegung der dreißiger Jahre teil und flüchtete dann nach Paris, wo er in Gay-Lussacs Laboratorium arbeitete. 1840 wurde er Chemiker der Porzellanfabrik in Sevres, 1850 Professor der Akademie in Rennes und 1855 deren Rektor. Er wirkte daselbst bis zu seinem Tod. Seine Leçons élémentaires de chimie waren ein sehr geschätztes Lehrbuch.

[3]) A. **32**, 72 (1839).

[4]) A. **33**, 301 (1840).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0097-0 DFG

sich dies nicht zeigt, daß man sie eher für die Ausnahme einer Regel als für den Ausdruck der Regel gelten lassen darf."

Da Dumas auch die Ansicht aussprach[1]), daß man in den organischen Verbindungen nicht nur Wasserstoff, sondern auch den Sauerstoff und den Stickstoff sowie, obwohl nur viel schwieriger, den Kohlenstoff ersetzen kann, verfaßte Wöhler als privaten Scherz für Berzelius in französischer Sprache ein Schreiben, daß er auch Liebig mitteilte. Dieser antwortete[2]): „Dein Brief über die Substitutionstheorie wird gedruckt, ich habe ihn noch etwas zugestutzt und halte ihn für die kräftigste Entgegnung." So erschien derselbe als von Paris eingeschickt mit der Unterschrift S. C. H. Windler[3]). Der angebliche Briefschreiber teilte in demselben mit, es sei ihm gelungen, im essigsauren Mangan nicht nur den Wasserstoff, den Sauerstoff und das Mangan, sondern auch den Kohlenstoff Atom für Atom durch Chlor zu ersetzen. In Betreff der Zusammensetzung des so entstandenen Körpers gab er an: „Aussi ne contenait elle que du chlore et de l'eau. Mais en prenant la densité de sa vapeur, j'ai trouvé qu'elle était formé de 24 atomes de chlore et de 1 at. d'eau. Voilà la substitution la plus parfaite. — La formule de la matière devait être exprimée par $Cl_2Cl_2 + Cl_8Cl_6Cl_6 + aq$." Dem Satz, daß in England jetzt die Baumwolle nach den Gesetzen der Substitution gebleicht werde, ist folgende Fußnote hinzugefügt: „Je viens d'apprendre qu'il a déjà dans les magasins à Londres des étoffes en chlore filé, très recherchés dans les hopitaux et préférés à tout autre pour bonnets de nuits, caleçons etc."

Einen Nachteil für die Anerkennung der Substitutionstheorie bewirkte diese humoristische Satire aber nicht. Wichtige neuere experimentelle Untersuchungen haben vielmehr dieselbe weiter gefördert. Zu denselben gehören außer den schon erwähnten Arbeiten von Malaguti, die Untersuchungen Laurents über gechlorte Phenole und dienigen von Regnault über die Einwirkung von Chlor auf Äthylchlorid und Methylchlorid. Von besonderer Bedeutung wurde die Entdeckung der sogenannten Rückwärtssubstitution durch Melsens[4]), zu der dieser Chemiker durch folgende Überlegung gelangte[5]): „En prenant pour guide la théorie des types et la loi des substitutions on devait nécessairement, en substituant l'hydrogène au chlore de l'acide chloracétique reproduire l'acide acétique.

[1]) C. r. **10**, 156 (1840).
[2]) Briefwechsel I, 156.
[3]) A. **33**, 308 (1840).
[4]) Louis Henri Frédéric Melsens (1814—1886), in Löwen geboren, war ein Schüler Dumas' und wurde dann Professor der Chemie an der Ecole de médecine vetérinaire in Brüssel.
[5]) C. r. **14**, 114 (1842).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0098-5 DFG

Il fallait faire agir l'hydrogène à l'état naissant." Melsens hatte diese Reduktion anfangs in wässeriger Lösung durch Kaliumamalgam und dann auch mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure bewirkt.

Dieses Resultat machte es Berzelius unmöglich, die Ansicht, die Trichloressigsäure hätte eine andere Konstitution wie die Essigsäure, aufrecht zu erhalten. Um die elektrochemische Theorie zu retten, nahm er seine Zuflucht zur Annahme, die Essigsäure sei, wie die chlorhaltige Säure, eine gepaarte Oxalsäure,

$$C_2H_3 + C_2O_3,$$

und begründete dies folgendermaßen[1]: „Wenn wir uns die Zersetzung der Essigsäure durch Chlor zu Chlorkohlenoxalsäure (Chloressigsäure) ins Gedächtnis zurückrufen, so bietet sich eine andere Ansicht über die Zusammensetzung der Acetylsäure als möglich dar, nach welcher sie nämlich eine gepaarte Oxalsäure wäre, deren Paarling[2]) C_2H_3 ist, wie der Paarling der Chlorkohlenoxalsäure C_2Cl_3 ist; demnach würde die Einwirkung des Chlors auf die Acetylsäure in der Verwandlung des Paarlings C_2H_3 in C_2Cl_3 bestehen." Indem er nun den Ersatz durch Chlor in den Paarling verlegte, lag hierin doch ein Zugeständnis, daß in der Chloressigsäure das Chlor dieselbe Stelle einnimmt, den vorher der Wasserstoff innehatte. Diese von Berzelius jetzt für Essigsäure entwickelte Formel konnte aber nicht verhindern, daß die elektrochemische Theorie von den Chemikern aufgegeben wurde. In jener Essigsäureformel lag aber der entwicklungsfähige Gedanke, daß die Kohlenstoffatome dieser Säure nicht alle die gleiche Funktion haben. Derselbe wurde dann für Kolbe bald darauf der Ausgangspunkt für wichtige Untersuchungen und theoretische Betrachtungen.

Nachdem es A. W. Hofmann 1845 gelungen war, Chlor- und Bromderivate des Anilins, die basische Eigenschaften besitzen, darzustellen, nahm Liebig in bestimmter Weise in einer Fußnote zu jener Arbeit[3]) die von Laurent herrührende Ansicht an: „Er (d. h. Hofmann) scheint durch diese Arbeit den definitiven Beweis geführt zu haben, daß der chemische Charakter einer Verbindung keineswegs, wie dies die elektrochemische Theorie voraussetzt, von der Natur der darin enthaltenen Elemente, sondern lediglich von ihrer Lagerung bedingt ist." Hofmann hat aber in dieser Abhandlung, wie im achtundzwanzigsten Kapitel noch ausführlicher zu besprechen ist, aus seinen Beobachtungen geschlossen, daß nicht ausschließlich die Lagerung, sondern auch die Natur der Substituenten auf den chemischen Charakter von Einfluß ist.

[1]) Lehrbuch 5. Auflage I, 709.

[2]) Paarling ist die Übersetzung von Gerhardts Bezeichnung „la copule". Siehe S. 88.

[3]) A. **53**, 1 (1845).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0099-3 DFG

Im Anschluß an die vielen wichtigen Ergebnisse, welche die Chemie dem Studium der Einwirkung von Chlor auf organische Substanzen verdankt, darf wohl an dieser Stelle noch angegeben werden, daß Beschäftigung mit Chlor auch die Anregung dazu gab, daß das Chloroform für die leidende Menschheit zu so segensreicher Anwendung gelangte. Der in Boston lebende Chemiker Charles Jackson hatte, als er unter den Folgen von Arbeiten mit Chlor litt und diese durch Einatmen von Ätherdämpfen bekämpfen wollte, beobachtet, daß hierbei Empfindungslosigkeit eintritt. Er veranlaßte daher einen Zahnarzt, diese Beobachtung beim Zahnausziehen zu verwerten. Nachdem dessen Versuche günstig ausfielen und dies durch die Zeitungen bekannt geworden war, hat er hierüber im November 1846 der Pariser Akademie eine Mitteilung[1]) eingesandt, in der er die Bedeutung seiner Entdeckung folgendermaßen einschätzte: „Une découverte que j'ai faite et que je crois importante pour le soulagement de l'humanité souffrante et d'une grande valeur pour l'art chirurgicale." Sofort wurden überall Versuche mit Äther als anästhetisches Mittel angestellt. Infolge derselben unternahm James Simpson, Professor der Medizin in Edinburg, wie er im November 1847 der dortigen medizinischen Gesellschaft und auch den Annalen der Chemie[2]) mitteilte, Versuche mit anderen ätherartigen Substanzen. Letztere Mitteilung beginnt mit den Worten: „Seitdem ich die Einatmung von Ätherdampf erfolgreich angewandt sah (im verflossenen Januar), hatte ich die Überzeugung, daß man später andere Mittel finden würde, welche auf demselben Weg in den Körper eingeführt, mit gleicher Schnelligkeit sich anwenden ließen. Mit verschiedenen Kollegen, die mit der Chemie vertrauter sind als ich, habe ich darüber gesprochen und, um einige dem Ätherdampf vorgeworfene Unannehmlichkeiten zu vermeiden, an mir selbst und an anderen Personen das Einatmen von verschieden flüchtigen Flüssigkeiten versucht, wie z. B. Aceton, Salpeteräther, der Flüssigkeit der holländischen Chemiker, Benzol und Jodoform[3]). Weit wirksamer aber als alle diese Substanzen zeigte sich das Chloroform, und ich kann jetzt nach mehr als fünfzig Versuchen mit verschiedenen Individuen mit Bestimmtheit dasselbe als das vorzüglichste Mittel bezeichnen."

Im Zusammenhang mit den Betrachtungen über Substitution klärten sich auch die Ansichten über die Konstitution der Nitrokörper. Mitscherlich hatte sich begnügt, darauf hinzuweisen, daß bei der Bildung des Nitrobenzids (Nitrobenzol) aus dem Benzol und der Salpetersäure 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff

[1]) C. r. **22**, 497 (1847).
[2]) A. **65**, 121 (1848).
[3]) Soll wohl Jodäthyl heißen. Vgl. S. 144.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0100-0 DFG

als Wasser austreten, und daß das Nitrobenzid mit Kali erhitzt nicht in Benzin und Salpetersäure zerfällt. Eine rationelle Formel hat er aber nicht aufgestellt. Berzelius[1]) hat in seinem Bericht über die betreffende Arbeit schon die unserer jetzigen Ansicht entsprechende Formel $C^{12}H^{10} + \ddot{N}$, $(C_6H_5 + NO_2)$ inbetracht gezogen, aber als unwahrscheinlich erklärt. „Bei einem solchen Sauerstoffgehalt ist schwer zu begreifen, wie diese Verbindung sich so indifferent gegen Alkalien verhält. Da der süße Geschmack auf die Zusammensetzung einer ätherartigen Flüssigkeit hindeutet, so könnte man es für eine ätherartige Verbindung der salpetrigen Säure mit einem Oxyd des Benzids $= C^{12}H^{10}O + \ddot{N}$ halten.“ Diese Auffassung hat er auch später in seinem Lehrbuch bevorzugt. Dagegen hat Gerhardt 1839 in einer theoretischen Abhandlung[2]) „Sur la constitution des sels organiques à acides complexes“ die Ansicht entwickelt, daß das Nitrobenzid als Benzol anzusehen sei, indem 1 Äquivalent Wasserstoff durch den Rest der Elemente der Salpetersäure ersetzt ist und es daher als nitrobenzine zu bezeichnen sei. Über die Auffassung des Nitrobenzols als einen Äther der salpetrigen Säure sagte er: „Une resemblance de formules plutôt qu'une analogie de réaction a conduit certains chimistes à classer les corps de l'espèce de la nitrobenzine parmi les sels en les envisageant comme des nitrites d'oxydes inconnus ayant comme radical un hydrogène carboné inconnu.“ Die beiden von Laurent entdeckten Nitroderivate des Naphtalins bezeichnete Gerhardt als nitro- und binitronaphtaline und nahm an, bei der Bildung des ersten werde 1 Äquavilent und bei der des zweiten 2 Äquivalente Wasserstoff durch N^2O^4 [3]) ersetzt. Nachdem Laurent bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol Pikrinsäure erhalten und deren Zusammensetzung endgültig festgestellt hatte, zählte er diese Säure auch zu den Nitroderivaten.[4]) „Elle représente l'hydrate de phényle dont 3 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par 3 équivalents d'acide hyponitrique.“ Von dieser Zeit an ist die Ansicht, daß diese Nitrokörper als Substitutionsprodukte aufzufassen sind, zu allgemeiner Anerkennung gelangt.

Gerhardt[5]) betrachtete auch Mitscherlichs Sulfobenzid $C^{12}H^{10}SO^2$ für ein substituiertes Benzol. Für die Benzolsulfonsäure war er aber zu der eigentümlichen Ansicht gelangt, daß dieselbe, wasserfrei gedacht, aus einer Verbindung von Sulfobenzid mit wasserfreier

[1]) J. Berz. **15**, 431 (1835).
[2]) A. ch. [2] **72**, 163 (1839).
[3]) Gerhardt hatte damals noch nicht die später von ihm vertretenen Atomgewichte angenommen.
[4]) C. r. **12**, 430 (1841).
[5]) A. ch. [2] **72**, 199 (1839).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0101-5 DFG

Schwefelsäure, $C^{12}H^{10}SO^2 + SO_3$, bestehe. Aus der Zusammensetzung von deren Kalksalz $C^{12}H^{10}SO^2$, $SO^3 + CaO$ hat er den Schluß gezogen, daß sie zu den Verbindungen gehört, die nach ihm auf accouplement (Paarung) beruhen: „que l'acide sulfurique peut s'unir à des corps qui ne sont pas des oxydes métalliques et sans changer de capacité de saturation. Il faut donc que ce soit une forme particulière de combinaison chimique, et pour la distinquer des autres nous les désignerons sous le nom de forme d'accouplement. L'acide sulfobenzique (Benzolsulfonsäure) est donc de l'acide sulfurique uni par accouplement à la sulfobenzine que nous appeleront la substance copulative ou la copule." In der deutschen Ausgabe von dem Berzeliusschen Jahresbericht ist dieser Ausdruck durch Paarling übersetzt. Die Bezeichnung gepaarte Säuren ist dann in der Folge bei den Verbindungen, für die eine ähnliche Konstitution angenommen wurde, zu häufiger Anwendung gekommen. Gerhardt hat aber später die Benzolsulfonsäure als den sauren Äther der schwefligen Säure, als acide phénylsulfureux, aufgefaßt. Doch wurden noch längere Zeit die Sulfonsäuren als gepaarte Säuren betrachtet. Erst 1857 haben Limpricht und Uslar darauf hingewiesen, daß es richtiger sei, sie als Substitutionsprodukte zu bezeichnen[1]). „Wir haben also mit einer Wirkung der Schwefelsäure zu tun, die mit der der Salpetersäure bei der Bildung der Nitrokörper, mit der des Chlors bei der Bildung der Chlorsubstitutionsprodukte usw. zusammenfällt."

Daß man den Begriff von Substitution noch weiter ausdehnen und alle organischen Verbindungen in dieser Weise von den Kohlenwasserstoffen herleiten kann, hat schon Laurent in seiner Kerntheorie ausgesprochen, aber erst durch die Strukturtheorie ist dieser Gedanke weiter entwickelt worden.

Neunzehntes Kapitel.

Die Kerntheorie und die ältere Typentheorie.

Auguste Laurent, der zuerst versuchte, auf Grundlage der Substitutionsgesetze eine alle organischen Verbindungen umfassende Theorie zu entwickeln, war als Sohn eines kleinen Bauern am 14. November 1807 zu La Folie bei Langres (Haute-Marne) geboren. Er wurde 1826 externer Schüler der Ecole des mines und dann 1831 Repetent der Chemie an der Ecole centrale des arts et métiers, an der Dumas Professor war und in dessen Laboratorium er seine ersten Untersuchungen ausführte. Nachdem er in industriellen Unternehmungen Beschäftigung gefunden hatte, wurde er 1838 Professor an

[1]) A. **102**, 248 (1857).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0102-1 DFG

der Faculté des Sciences in Bordeaux, wo er seine meisten experimentellen Arbeiten ausführte. Diese Stellung gab er 1846 auf, um nach Paris zurückkehren zu können und erhielt an der Münze eine Stellung als essayeur, hatte aber daselbst nur ein zu wissenschaftlichen Untersuchungen ungenügendes Laboratorium zu seiner Verfügung. Obwohl sich Biot[1]) die größte Mühe gab, ihm eine Professur zu verschaffen, verblieb er, bis er am 15. April 1853 an Tuberkulose starb, in jener bescheidenen Stelle. Sein Biograph Grimaux[2]) sagt von dem durch Glück wenig geförderten Lebenslauf: „Il usa sa vie dans un labeur constant à la recherche désintéressé de la vérité en proie aux critiques malveillantes des uns, aux attaques grossières des autres. Il ne connut ni la fortune ni les honneurs, ni même la joie de voir poindre enfin le triomphe des doctrines pour lesquelles il avait lutté sans relâche.“ In seinen letzten Lebensjahren verfaßte er das originelle, nach seinem Tode mit einer Vorrede von Biot erschienene Werk „Méthode de Chimie“, in dem er die Ideen über Molekül und Atom sowie die Konstitution der organischen Verbindungen, zu denen er im Laufe der Jahre gelangt war, ausführlich entwickelte.

Die Sätze, auf denen sowohl seine Theorie der Substitution wie seine Kerntheorie beruhen, hat er zuerst 1836 in der Abhandlung „Théorie des Combinaisons organiques“ veröffentlicht. Er hat dabei als erster die Ansicht aufgestellt, daß alle organischen Verbindungen sich von Kohlenwasserstoffen herleiten.[3]) „Toutes les combinaisons organiques dérivent d'un hydrogène carboné, radical fondamental, qui souvent n'existe plus dans ces combinaisons, mais y est représenté par un radical dérivé renfermant autant d'équivalents que lui.“ Laurent hat hier das Wort radical in anderem Sinne gebraucht als es sonst gebräuchlich war. Später ersetzte er es durch die zweckmäßigere Bezeichnung noyaux (Kern) und ebenso théorie des radicaux durch théorie des noyaux. Als Kerntheorie haben seine Ideen ihren Platz in der Geschichte der Chemie gefunden.

Nach Laurent entstehen aus den nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff gebildeten noyaux fondamentaux (Stammkerne) durch Ersatz des Wasserstoffs durch andere Elemente die noyaux dérivés (abgeleiteten Kerne). An die Kerne können sich auch außerhalb andere Elemente oder Verbindungen anlagern und zwar so, daß sie, wieder wie vorher, ein Ganzes bilden. Um dies verständlich zu machen, hat er, 1837 in seiner Inauguraldissertation, dies durch eine räumliche

[1]) Ein diese Bemühungen betreffender interessanter Brief von Biot ist in den Comptes rendus de Gerhardt t. **6**, 441, sowie in dem Werk „Charles Gerhardt“ veröffentlicht.

[2]) Revue scientifique 1896, 2e semestre, 161—203.

[3]) A. ch. [2] **61**, 125 (1836).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0103-7 DFG

Vorstellung erläutert, die er dann gelegentlich einer Diskussion 1840[1]) wörtlich wieder mitteilte:

„Pour mieux faire comprendre ma théorie, je traduirai ma pensée par uns figure géométrique. Qu'on imagine un prisme droit à 16 pans, dont chaque base aurait par conséquent 16 angles solides et 16 arêtes. Plaçons à chaque angle une molécule[2]) de carbone et au milieu de chaque arête des bases une molécule d'hydrogène; ce prisme représentera le radical fondamental $C_{32}H_{32}$. Suspendons au-dessus de chaque base des molécules d'eau, nous aurons un prisme terminé par des espèces de pyramides; la formule du nouveau corps sera $C_{32}H_{32} + 2\,H_2O$. Par certaines réactions on pourra, comme en cristallographie, cliver ce cristal, c'est-à-dire lui enlever les pyramides ou son eau pour le ramener à la forme primitive ou fondamentale. Mettons en présence du radical fondamental de l'oxygène ou du chlore; celui-ci ayant beaucoup d'affinité pour l'hydrogène, en enlèvera une molécule: le prisme privé d'une arête se détruirait si l'on ne mettait à la place de celle-ci une arête équivalente soit d'oxygène, soit de chlore, d'azote etc."

Inbezug auf Laurents Ansichten sagte Berzelius[3]): „Für eine Theorie von dieser Beschaffenheit halte ich eine weitere Berichterstattung für überflüssig." Liebig[4]) griff sie dagegen in einer Abhandlung „Über Laurents Theorie der organischen Verbindungen" in äußerst heftiger Weise an, und da er annahm, sie sei eine Folge der Ätherintheorie, sagte er: „Man werde bei aufmerksamer Beachtung sehen, daß die Theorie des ölbildenden Gases die Mutter der seinigen ist. Es ist eben der Fluch, der auf einer falschen Ansicht liegt, daß sie in sich den Keim zu immer neuen Irrtümern trägt."

L. Gmelin dagegen hat die Kerntheorie nicht nur als Grundlage seiner Klassifikation benutzt, sondern sie auch in seinem Handbuch der Chemie[5]) außerordenlich günstig beurteilt, wie folgende Sätze zeigen: „Die Laurentsche Theorie ihren wichtigsten Lehren nach hier mitzuteilen hielt ich mich um so mehr verpflichtet, je weniger sie bis jetzt, besonders in Deutschland, die verdiente Beachtung gefunden hat. Wer dieselbe einer Prüfung unterwirft, wird, wenn er auch nicht in allen Einzelheiten beipflichten kann, doch zugestehen, daß die Kerntheorie die umfassendste und einfachste Übersicht der Tausende organischen Verbindungen gewährt und dieselben in die natürlichsten Familien oder Reihen vereinigt." Jeder, der das vortreffliche Gmelinsche Werk benutzte, konnte sich auch, ehe das erst 1870 erschienene

[1]) C. r. **10**, 409 (1840).
[2]) Molécule hier im Sinn von Atom.
[3]) J. Berz. **17**, 226.
[4]) A. **25**, 1 (1838).
[5]) 2. Auflage Bd. 4, 23 (1848).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0104-3 DFG

alphabetische Register vorlag, in demselben außerordentlich leicht zurechtfinden.

Gmelin hat die Kerntheorie auch auszubauen versucht, indem er, entsprechend Laurents geometrischen Darlegungen, Vermutungen über die gegenseitige Stellung der Atome aufstellte. Er sagt darüber auf Seite 29: „Der Kern Äthen (ölbildendes Gas) = C^4H^4 diene als Beispiel. Er hat vielleicht die Gestalt des Würfels, von welchem 4 Ecken aus C-Atomen und die 4 diametral entgegengesetzten aus H-Atomen bestehen. Zur Äthenreihe gehören unter vielen anderen Verbindungen auch Aldehyd, Weingeist und Essigsäure. In diesen drei Verbindungen kann man mit Wahrscheinlichkeit den abgeleiteten Kern = C^4H^3O annehmen. Die rationelle Formel des Weingeistes wäre dann = C^4H^3O , H^3O d. h. an dem abgeleiteten Kern C^4H^3O haben sich außerhalb noch 3 H und 1 O angelagert. Die 3 H haben sich vermöge ihrer besonders großen Affinität zum O auf die drei Würfelflächen gesetzt, deren eine Ecke das O-Atom bildet, und das äußere O-Atom hat sich auf das dem O-Atom des Kerns diametral entgegengesetzte C-Atom gesetzt, weil es nach dieser Stelle vermöge der vereinten Wirkung der C- und H-Atome am stärksten angezogen werden muß.“ Im Vergleich mit der Ätherin- und der Radikaltheorie betrachtet es Gmelin als einen Vorzug der Kerntheorie, daß nach dieser im Äther und im Alkohol kein Wasser vorhanden ist, da „man im Äther und selbst im Weingeist kein gebildetes Wasser annehmen darf; sie sind keine Hydrate“.

Während früher Ampère und nachher Gaudin den Versuch gemacht hatten, von geometrischen Anschauungen ausgehend zu Vorstellungen über die Lage der Atome im Raum zu gelangen, haben Laurent und Gmelin versucht, chemische Ergebnisse räumlich zu veranschaulichen. Beides war verfrüht; erst einer späteren Zeit war es vorbehalten, mit Erfolg räumliche Anschauungen aus den Tatsachen herzuleiten. Etwas später wie Laurent seine Kerntheorie entwickelte Dumas seine Typentheorie, die in vielen Punkten mit der ersteren übereinstimmt.

Am Schluß seiner Abhandlung über die Trichloressigsäure[1]) sagte letzterer: „En Chimie organique il existe certains types qui se conservent alors même qu'à la place de l'hydrogène, on vient introduire des volumes égaux de chlore, de brome etc.“ In diesem Satz ist zum erstenmal die Bezeichnung von Typen in die organische Chemie eingeführt worden. Im Jahre 1840 entwickelte er dann seine Anschauungen über chemische und mechanische Typen[2]). Alle Verbindungen, die bei einer gleichen Anzahl von Äquivalenten dieselben chemischen

[1]) C. r. **8**, 609 (1839).
[2]) C. r. **10**, 149 (1840).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0105-9 DFG

Fundamentaleigenschaften besitzen, gehören nach Dumas einer bestimmten Gattung oder chemischem Typus an: „Je range donc en un même genre, ou, ce qui revient au même, je considère comme appartenant au même type chimique les corps qui renferment le même nombre d'équivalents, unis de la même manière et qui jouissent des mêmes propriétés chimiques fondamentales."

Zu einer natürlichen Familie rechnet er alle jenen Körper, welche dem gleichen mechanischen Typus angehören, d. h. alle, die eine gleich große Zahl von Äquivalenten enthalten, und also sowohl die, welche in ihren wesentlichen Eigenschaften untereinander übereinstimmen, wie die, bei denen es nicht der Fall ist. Er sagt daher: „L'alcool, l'acide acétique hydraté, l'acide chloracétique appartiennent à la même famille naturelle. L'acide acétique et l'acide chloracétique font partie du même genre." Folgende Beispiele sind einer Tabelle entnommen, die er für eine größere Zahl von Verbindungen zusammenstellte und als eine natürliche Familie bezeichnete:

Le gaz des marais	$C^4H^2H^6$	(CHH_3)
l'éther méthylique	C^4OH^6	$(CO_{1/2}H_3)$
l'acide formique	$C^4H^2O^3$	$(CHO_{3/2})$
le chloroforme	$C^4H^2Cl^6$	$(CHCl_3)$
le chlorure de carbone	$C^4Cl^2Cl^6$	$(CClCl_3)$.

Versucht man, wie in den eingeklammerten Formeln, die Vorstellung von Dumas nach unseren jetzigen Atomgewichten zu veranschaulichen, so gelangt man für Sauerstoff zu halben Atomgewichten, doch tragen sie seiner Idee, daß der Ersatz nach Äquivalenten erfolgt, Rechnung.

In dem Schlußkapitel hat er auch die elektrochemische Theorie besprochen und als wesentlichsten Unterschied derselben von der Substitutionstheorie folgendes hervorgehoben: „Dans les vues d'électrochimie la nature de leurs particules élémentaires doit déterminer les propriétés fondamentales des corps, tandis que dans la théorie de substitution, c'est de la situation de ces particules que les propriétés dérivent surtout." Immerhin lag in dem Ausdruck „surtout" eine gewisse Einschränkung, die später, wie schon oben angegeben, Hofmann stärker betonte.

In seiner ebenfalls 1840 erschienenen Abhandlung[1]) „Les types chimiques" hat Dumas den Gedanken, daß, im Gegensatz zur dualistischen Theorie, in den organischen Verbindungen die Atome ein geschlossenes System bilden, durch einen Hinweis auf das Planetensystem erklärt: „Dans la Théorie de Lavoisier avec laquelle depuis

[1]) A. ch. [2] **73**, 205 (1840).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0106-4 DFG

quelques années est venue se confondre la théorie électrochimique, on est convenu de considérer tous les composés comme étant formés de deux molécules[1]) ou de deux groupes moléculaires antagonistes. — Si l'on envisage au contraire les divers composés chimiques comme constituant autant de systèmes planétaires formés de particules maintenues par les diverses forces moléculaires dont la résultante constitue l'affinité, on n'aperçoit plus la nécessité de cette application universelle de la loi du dualisme admise par Lavoisier. Ces particules pourront être plus ou moins nombreuses; elles seront simples ou composées; elles joueront dans la constitution des corps le même rôle que jouent dans notre système planétaire, des planètes simples comme Mars ou Vénus, des planètes composées comme la Terre avec sa Lune, et Jupiter avec ses satellites."

Obwohl diese ältere Typentheorie nicht so allgemein Anerkennung fand wie die Radikaltheorie oder wie später die neuere Typentheorie, so hatte sie doch einen großen fördernden Einfluß auf die Entwicklung der theoretischen Ansichten ausgeübt. Dies ergibt sich vor allem aus den Abhandlungen, durch welche die Wertigkeitstheorie begründet wurde. Frankland hat dies bei Darlegung seiner Ansichten über die Sättigungskapazität der Elemente der Stickstoffgruppe, wie auf Seite 158 angegeben, ausdrücklich hervorgehoben. Dann hat Kekulé bei Aufstellung des Grubengastypus Formeln benutzt, von denen er angab, daß sie dem Sinne nach dem Typus entsprechen, wie ihn Dumas bei seinen folgenreichen Untersuchungen angewandt hat (vergl. S. 180).

Inbetreff des Verdienstes, die Typentheorie aufgestellt zu haben, hat Kekulé folgendes Urteil, das man als zutreffend bezeichnen darf, gefällt[2]): „Wenn man die Typentheorie mit Laurents Substitutionstheorie vergleicht, so sieht man leicht, daß sie in den Hauptpunkten nur eine Erweiterung derselben, aber eine wesentliche Erweiterung derselben ist. Bei unbefangener Betrachtung kommt man also zu der Ansicht, daß Laurent und Dumas gleich sehr bei Entwicklung dieser Ansichten beteiligt sind, daß weder der eine noch der andere als einziger Urheber der Substitutions- und Typentheorie betrachtet werden kann; daß vielmehr die Verdienste beider nicht getrennt werden können. Dabei muß aber gleichzeitig zugegeben werden, daß Dumas insofern einen größeren Einfluß auf die Entwicklung der Wissenschaft ausübte, als er zuerst mit Energie den Ansichten von Berzelius und besonders den elektrochemischen Hypothesen entgegentrat."

[1]) Molécules im Sinne von Atomen.
[2]) Lehrbuch I, 68 (1859).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0107-0 DFG

Zwanzigstes Kapitel.

Ätherbildung und Katalyse.

Wie schon im dritten Kapitel angegeben, haben im Jahre 1797 Fourcroy und Vauquelin gefunden, daß bei der Ätherdarstellung die Schwefelsäure unverändert zurückbleibt und daraus geschlossen, daß diese Säure infolge ihrer prädisponierenden Affinität für Wasser dem Alkohol Wasserstoff und Sauerstoff entziehe und der Rest der Alkoholbestandteile den Äther bilde. Diese Ansicht wurde in den ersten Dezennien des vorigen Jahrhunderts allgemein adoptiert. So hat Gay-Lussac unter Bezugnahme auf die von ihm ermittelte Zusammensetzung von Alkohol und Äther folgende Erklärung gegeben[1]: „L'acide sulfurique s'empare de la moitié de l'eau que renferme l'alcool et de cette manière il produit l'éther. Voilà toute la théorie." Das gleichzeitige Auftreten von Äthylschwefelsäure (acide sulfovinique) betrachtete er als eine Nebenreaktion: „Elle n'est pas liée essentiellement à celle de l'éther; est elle le produit d'une opération particulière."

Im Gegensatz zu dieser Ansicht gelangte Hennell 1828 infolge einer eingehenden Untersuchung zu der Ansicht, daß die Äthylschwefelsäure ein notwendiges Zwischenprodukt ist, aus dem der Äther erst durch Zerfallen entsteht[2]: „That the ether was the product of the decomposition of the sulphovinic acid, and the formation of sulphovinic acid is a necessary and intermediate step to the production of ether from alcool and sulfuric acid." Daß auch Äther sich bei der Destillation von Alkohol mit Äthylschwefelsäure bildet, hatte er beobachtet, aber die Bedeutung dieser Tatsache noch nicht richtig erkannt, sondern angegeben: „Sulphovinic acid will produce ether without the assistance of alcool." So nahm er an, daß bei der kontinuierlichen Darstellung des Äthers die Äthylschwefelsäure in Äther und Schwefelsäure zerfalle und letztere von neuem in Wirkung trete: „That at the same time that one portion of sulphovinic acid is resolved in sulphuric acid and ether, another may be formed from alcool and sulphuric acid."

Bei Besprechung der Theorie der Ätherbildung sagte einige Jahre später Liebig[3]), er sei „zu dem Resultat gekommen, daß wenn auch Äther gebildet werden kann, ohne daß Weinschwefelsäure erforderlich ist, so spielt letztere dennoch bei der gewöhnlichen Ätherbereitung, eine sehr wichtige Rolle, denn auf ihrer Bildung und ihrem Verhalten beruht einzig und allein die Ursache, daß die Schwefelsäure ihr Vermögen,

[1]) Cours de Chimie II, 30 leçon (1828).
[2]) Phil. T. 1828, 385.
[3]) A. 9, 31 (1834).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0108-6 DFG

Alkohol in Äther zu verwandeln, bis ins Unendliche fortbehält". Er nahm dabei an, daß da, wo Alkohol zufließt, Abkühlung eintritt und derselbe in Weinschwefelsäure verwandelt wird, die dann bei steigender Temperatur wieder zerfällt. Mitscherlich, der in demselben Jahre seine auf Kontaktwirkung beruhende Äthertheorie aufstellte, teilte später[1]), als er Liebigs Ansicht diskutierte, mit, daß sich auch Äther bildet, wenn man in siedende Schwefelsäure, die so viel Wasser enthält, daß sie bei 145° kocht, Alkoholdampf einleitet und daher „die Teile der Flüssigkeit, welche damit in Berührung kommen, seine latente Wärme aufnehmen, so daß an dieser Stelle die Temperatur höher als 145° sein muß".

In einer 1834 veröffentlichten Abhandlung[2]) hat Mitscherlich seinen zu Versuchen über kontinuierliche Ätherdarstellung im Kleinen bequemen Apparat beschrieben und aus den mit demselben erhaltenen Resultaten folgende Schlüsse gezogen: „Aus den angeführten Tatsachen folgt also, daß Alkohol in Berührung mit Schwefelsäure bei 140° in Äther und Wasser zerfalle. Zersetzung und Verbindungen, welche auf diese Weise hervorgebracht werden, kommen sehr häufig vor; wir wollen sie Zersetzung und Verbindungen durch Kontakt nennen. Das schönste Beispiel bietet das oxydierte Wasser dar; die geringste Spur von Mangansuperoxyd, von Gold, von Silber und anderen Substanzen bringt ein Zerfallen der Verbindung in Wasser und Sauerstoffgas hervor, ohne daß diese Körper die mindeste Veränderung erleiden. Das Zerfallen der Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure, die Oxydation des Alkohols, wenn er in Essigsäure umgeändert wird, das Zerfallen des Harnstoffs und des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak gehören hierher. Für sich erleiden diese Substanzen keine Veränderung, aber durch den Zusatz einer sehr geringen Menge Ferment, welches dabei die Kontaktsubstanz ist, und bei einer bestimmten Temperatur, findet dies sogleich statt. Die Umänderung der Stärke in Stärkezucker, wenn man Stärke mit Wasser und Schwefelsäure kocht, ist der Ätherbildung ganz ähnlich."

So wurde zum ersten Male und in genialer Weise durch Mitscherlich eine Reihe chemischer Vorgänge, die durch die Gegenwart eines Stoffs, der nach der Reaktion unverändert zurückbleibt, unter dem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt von Wirkungen durch Kontakt zusammengefaßt. In einer späteren Abhandlung wurde auch von ihm die Bildung der Ätherarten, also der Ester, zu denselben hinzugerechnet[3]).

Berzelius, der in seinem Jahresbericht Mitscherlichs Untersuchung aus dem Jahre 1834 als eine geistreiche bezeichnete, knüpfte

[1]) A. **40**, 228 (1841).
[2]) P. **31**, 273 (1834).
[3]) P. **55**, 22 (1842).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0109-4 DFG

an dieselbe folgende Betrachtung[1]): „Die Bereitungsweise selbst sowie das gleichzeitige Übergehen von Wasser mit Äther war schon vor Mitscherlichs Versuchen bekannt; allein die Schlüsse, zu welchen dieselben führten, hat niemand vor ihm eingesehen. — Es ist also erwiesen, daß viele, sowohl einfache als zusammengesetzte Körper, sowohl in fester als in aufgelöster Form, die Eigenschaft besitzen, auf zusammengesetzte Körper einen von der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft ganz verschiedenen Einfluß ausüben, indem sie dabei in dem Körper eine Umsetzung der Bestandteile in anderen Verhältnissen bewirken, ohne daß sie dabei mit ihren Bestandteilen notwendig teilnehmen.“ Die Kraft, die dies bewirkt, nannte Berzelius katalytische Kraft und die Zersetzung durch dieselbe Katalyse. Ergänzend fügte er hinzu: „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen.“

Berzelius erwähnte in seinem Bericht außer den von Mitscherlich angeführten Tatsachen auch die Entdeckung H. Davys, daß ein bis zu einer gewissen Temperatur erhitztes Platin die Eigenschaft besitzt, die Verbrennung der Alkoholdämpfe zu unterhalten, sowie diejenige von Döbereiner, daß Platinschwamm das Vermögen hat, den Wasserstoff zu entzünden, als auf Katalyse beruhend. Bezugnehmend auf die Wirkung der Diastase auf Stärkemehl hat Berzelius zugleich auf Seite 245 mit bewundernswertem divinatorischem Geiste auf die Rolle, welche vermutlich die Katalyse in der lebenden Natur spielt, hingewiesen: „Wir bekommen dadurch gegründeten Anlaß, zu vermuten, daß in den lebenden Pflanzen und Tieren tausende von katalytischen Prozessen zwischen den Geweben und den Flüssigkeiten vor sich gehen und die Menge ungleichartiger chemischer Zusammensetzungen hervorbringen, von deren Bildung aus dem gemeinschaftlichen rohen Material, dem Pflanzensaft oder dem Blut, wir nie eine annehmbare Ursache einsehen konnten.“

Zwei Jahre, nachdem Berzelius jene Betrachtungen veröffentlicht hatte, erschien die vortreffliche Arbeit[2]) „Über die Bildung des Bittermandelöls“ von Wöhler und Liebig, in der sie die Zusammensetzung des 1830 von Robiquet und Boutron-Charlard entdeckten Amygdalins ermittelten und nachwiesen, daß dessen Umwandlung in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker auf Katalyse beruht. Von Wöhler und Liebig wurde die Substanz, welche diese Spaltung hervorbringt, isoliert und als Emulsin bezeichnet und deren Wirkung folgendermaßen charakterisiert: „Die geringe Menge Emul-

[1]) J. Berz. **15**, 241 (1835).
[2]) A. **22**, 1 (1837).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0110-5 DFG

sin, welche verhältnismäßig erforderlich ist, um das Zerfallen des Amygdalins in die erwähnten Produkte hervorzubringen, sowie der ganze Vorgang dieser Zersetzung zeigen, daß man es mit keiner gewöhnlichen chemischen Wirkung hierbei zu tun habe; eine gewisse Ähnlichkeit besitzt sie mit der Wirkung der Hefe auf den Zucker, welche Berzelius einer eigentümlichen Kraft, der katalytischen Kraft zuschreibt."

In dieser Abhandlung hat Wöhler, der, wie aus der Korrespondenz mit Berzelius hervorgeht, dieselbe verfaßt hat, sich ganz des letzteren Ansicht angeschlossen. Liebig hat dagegen in der gleichen Zeit in dem Geigerschen Handbuch der Pharmazie die Ansicht über Katalyse heftig angegriffen und an Wöhler geschrieben[1]: „Gibst Du nicht zu, daß die ganze Idee von der katalytischen Kraft falsch ist?"

Obigem ersten Beispiel der Zuckerabspaltung folgte ein Jahr später die Mitteilung von Piria[2]), daß das Salicin durch Behandeln mit Säuren in Saliretin und Zucker zerlegt wird.[3]) Als Dumas der Akademie hierüber berichtete, sagte er[4]): „L'action des acides sur la salicine rentre dans cette classe de phénomènes obscurs qu'on range aujourdhui provisoirement dans un même groupe sous le nom de phénomènes de contact." Ebenfalls im Jahre 1838 machte Stas die Beobachtung, daß das Phlorizin durch verdünnte Säuren in Phloretin und Zucker gespalten wird.

Piria[5]) begründete im weiteren Verlauf jener Untersuchung die Chemie der Salicylsäuregruppe. Es sei daher hier noch angegeben, daß er aus dem Salicin durch Oxydation den Salicylaldehyd erhielt, den er als hydrure de salicyle beschrieb und von dem er angab, daß er dem Bittermandelöl analog sei. Aus jenem Aldehyd erhielt er durch Schmelzen mit Kalihydrat die Salicylsäure, deren Entdeckung die Chemie ihm verdankt. Daß der Salicylaldehyd mit dem Öl der Spirea ulmaria identisch ist, wurde dann von Dumas nachgiewesen.

Nachdem aufgefunden war, daß in der Natur eine größere Zahl von Verbindungen vorkommt, die, ebenso wie Amygdalin und Salicin, als eines der Spaltungsprodukte Zucker liefern, prägte Laurent[6]) für dieselben den Gruppennamen glucosamides, den Gerhardt in seinem „Traité" in glucosides zusammenzog.

---

[1]) Brief vom 2. Juni 1837.

[2]) Rafaele Piria (1815—1865) war in Turin geboren und arbeitete, als er obige Untersuchung ausführte, in Dumas' Laboratorium. Als Professor in Pisa und später in Turin förderte er außerordentlich das Studium der organischen Chemie in Italien.

[3]) C. r. **7**, 935 (1838).

[4]) C. r. **8**, 479 (1838).

[5]) A. **30**, 151 (1839) und A. ch. [69], 298.

[6]) A. ch. [3] **36**, 330 (1852).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0111-1 DFG

Einundzwanzigstes Kapitel.

Die Gärungstheorien.

Kurze Zeit nachdem Mitscherlich die Ansicht aufgestellt hatte, daß die Gärung auf Kontaktwirkung beruhe, gelangten unabhängig voneinander der Physiker Cagniard Latour in Paris, der Physiologe Theodor Schwann in Berlin und der Botaniker Friedrich Kützing in Nordhausen zu der Ansicht, daß die Hefe aus kleinen, mikroskopischen Organismen besteht und daß die Gärung durch deren Entwicklung bedingt ist. Cagniard Latour hatte schon 1835 der Pariser Akademie angezeigt, daß nach seinen mikroskopischen Beobachtungen die Bierhefe aus lebenden Organismen gebildet sei. Seine Resultate hat er dann 1837 veröffentlicht[1]) und daselbst folgendes angegeben: „La levûre de bière est un amas de petits corps globuleux susceptibles de se reproduire, conséquemment organisée et non une substance purement chimique comme on le supposait. Ces corps parraissent appartenir au règne végétal et se régénerer de deux manières différentes. Ils semblent n'agir sur une dissolution de sucre qu'autant qu'ils sont à l'état de vie, d'où l'on peut conclure que c'est très probablement par quelques effets de leur végétation qu'ils dégagent de l'acide carbonique de cette dissolution, et la convertissent en une liqueur spiritueuse."

Nachdem Schwann bei Versuchen über Generatio aequivoca gefunden hatte, daß eine auf 100° erhitzte Fleischinfusion nicht fault, wenn sie nur mit ausgeglühter Luft in Berührung kommt, führte er in gleicher Weise Gärungsversuche aus[2]). Vier Fläschchen wurden mit Rohrzuckerlösung gefüllt, etwas Bierhefe hinzugetan, dann verkorkt und in siedendem Wasser erhitzt. Nach dem Umstülpen unter Quecksilber und Erkalten wurde $^1/_3$ bis $^1/_4$ Volum Luft aufsteigen gelassen. Bei zwei Fläschchen war die Luft durch eine glühende Röhre geleitet worden. In diesen Fläschchen trat selbst nach längerer Zeit keine Gärung ein. In den beiden anderen Fläschchen, in die nichtgeglühte Luft eingetreten war, kam dagegen die Zuckerlösung in Gärung. Dieses Ergebnis führte Schwann zu der wichtigen Folgerung:

„Es ist also bei der Weingärung wie bei der Fäulnis nicht der Sauerstoff, der dieselbe veranlaßt, sondern ein in der atmosphärischen Luft enthaltener durch Hitze zerstörbarer Stoff. Es drängt sich sofort der Gedanke auf, daß vielleicht auch die Weingärung eine Zersetzung des Zuckers sei, welche durch die Entwicklung von Infusorien oder irgendeiner Pflanze bewirkt wird." Er untersuchte dann die Bierhefe mikroskopisch und schloß aus seinen Beobachtungen: „Das Ganze

[1]) C. r. **4**, 903 (1837) und ausführlich A. ch. [2] **68**, 206 (1838).
[2]) P. **41**, 184 (1837).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0112-7 DFG

hat große Ähnlichkeit mit manchen gegliederten Pilzen und ist ohne Zweifel eine Pflanze. Der Zusammenhang der Weingärung und des Zuckerpilzes ist also nicht zu verkennen, und es ist höchst wahrscheinlich, daß letzterer durch seine Entwicklung die Erscheinung der Gärung veranlaßt."

Kützing, der, als diese beiden Abhandlungen erschienen, beschäftigt war, seine Untersuchungen über Hefe zu veröffentlichen, hatte das gleiche Resultat erhalten. Über diese Übereinstimmung hat er sich in seiner Arbeit[1]) in folgender Weise geäußert: „Indem von uns Dreien ein und dasselbe in Hinsicht auf die wirklich organische Natur der Hefe beobachtet wurde, ohne daß einer von den Untersuchungen des anderen Kunde hatte, so ist mir dies um so erfreulicher, da ich meine Resultate auch durch andere Naturforscher bestätigt sehe." Anschließend an die Beschreibung seiner Beobachtungen sagte er: „Es versteht sich von selbst, daß jetzt die Chemie die Hefe aus der Zahl ihrer chemischen Verbindungen zu streichen habe, da sie keine chemische Verbindung, sondern ein Organismus ist. — Sicher hängt der ganze Prozeß bei der geistigen Gärung von der Bildung der Hefe und bei der sauren von der Bildung der Essigmutter ab."

Auch der Botaniker Turpin, dem die Akademie den Bericht über Cagniard Latours Arbeit übertragen hatte, kam nach sorgfältiger Wiederholung von dessen Versuchen sowie durch eigene Beobachtungen zu der gleichen Ansicht[2]): „Toute fermentation alcoolique ou acéteuse n'a pur être produite jusqu'à ce jour que par la présence de globulins organiques, vivants, capables de végéter dans le liquide sucré et jamais par les matières inorganiques essayées." So wurde übereinstimmend durch diese Forscher ermittelt, daß die Hefe aus lebenden niederen Organismen besteht und zugleich über den Verlauf der Gärung die Ansicht, die als vitalistische Gärungstheorie bezeichnet wird, aufgestellt. Bei den Chemikern fand dieselbe anfangs keinen Anklang. Berzelius verhielt sich gegen diese Theorie sowie gegen die Annahme, daß die Hefe aus lebenden Organismen bestehe, ganz ablehnend.

Schärfer wurden jene Anschauungen in den Annalen der Chemie durch eine Satire[3]) „Das enträtselte Geheimnis der geistigen Gärung" angegriffen. Der nicht genannte Verfasser behauptet, daß es ihm mit Hilfe eines ausgezeichneten Mikroskops gelungen sei, dieser bisher so unbegreiflichen Zersetzung auf die Spur zu kommen. Von der Bierhefe sagt er: „Sie besteht aus unendlich kleinen Kügelchen, die in Zuckerwasser anschwellen und platzen. Es entwickeln sich daraus

[1]) Mikroskopische Untersuchungen über Hefe und Essigmutter, J. p. **11**, 385 (1837).
[2]) C. r. **7**, 369 (1838).
[3]) A. **29**, 100 (1839).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0113-3 DFG

kleine Tiere, die sich mit einer unbegreiflichen Schnelligkeit vermehren. Die Form dieser Tiere ist abweichend von jeder der beschriebenen 600 Arten, sie besitzen die Form einer Beindorfschen Destillierblase (ohne Kühlapparat)." Nach Beschreibung ihrer Ernährungsweise sagte er: „Mit einem Worte, diese Infusorien fressen Zucker, entleeren aus dem Darmkanal Weingeist und aus den Harnorganen Kohlensäure." Auch gibt der Verfasser an, daß er die Zusammensetzung der Tiere durch Verbrennen mit Kupferoxyd ermittelt habe.

Wie wir jetzt aus einem an Berzelius gerichteten Brief von Wöhler[1]) wissen, hat dieser die Satire in Gemeinschaft mit Liebig „als Scherz" verfaßt. Da dieselbe aber unmittelbar nach einem Bericht über Turbins Abhandlung abgedruckt ist, so mußte sie auch in ihrer humoristischen Form als eine ablehnende Kritik wirken.

Noch in demselben Jahre unternahm es Liebig, eine Erklärung über jene Phänomene zu geben. In einer Abhandlung[2]): „Über die Erscheinungen der Gärung, Fäulnis und Verwesung" sagte er: „Ich will nun jetzt die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf eine bis jetzt nicht beachtete Ursache lenken, durch deren Wirkung die Metamorphosen und Zersetzungserscheinungen hervorgerufen werden, die man im allgemeinen mit Verwesung, Fäulnis, Gärung und Vermoderung bezeichnet. Die Ursache ist die Fähigkeit, welche in der Zersetzung oder Verbindung d. h. in einer chemischen Aktion begriffener Körper besitzt, in einem anderen ihn berührenden Körper dieselbe Tätigkeit hervorzurufen oder ihn fähig zu machen, dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selbst erfährt. Diese Wirkungsweise läßt sich am besten durch einen brennenden Körper (einen in Aktion begriffenen) versinnlichen, mit welchem wir in anderen Körpern, indem wir sie dem brennenden nähern, dieselbe Tätigkeit hervorrufen."

Weitere Beispiele aus der anorganischen und organischen Chemie anführend, bezeichnet Liebig „das Ferment als einen in Fäulnis und Verwesung begriffenen Körper. Faulendes Muskelfleisch, Urin, Hausenblase, Osmazon, Eiweiß, Käse, Gliadin, Blut bringen, in Zuckerwasser gebracht, die Fäulnis des Zuckers (Gärung) hervor."

Schloßberger zitierte dann in einer in Liebigs Laboratorium ausgeführten Arbeit[3]) über Hefe folgende Stelle aus Stahls Zymotechnica fundamentalis (1697), entsprechend der 1734 erschienenen deutschen Übersetzung: „Ein Körper, der in Fäulung begriffen ist, bringt in einem, von der Fäulung noch befreiten sehr leichtlich die Verderbung zuwege; ja es kann ein solcher, bereits in innerer Be-

[1]) Briefwechsel II, 72.
[2]) A. **30**, 262 (1839).
[3]) A. **51**, 193 (1844).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0114-8 DFG

wegung begriffener Körper einen anderen annoch ruhigen, jedoch zu einer sothanen Bewegung geneigten, sehr leicht in eine solche innere Bewegung hinreißen.“ Schloßberger fügte inbetreff dieser Idee hinzu: „Sie ging fast gänzlich wieder verloren, bis sie Liebig in der neuesten Zeit durch Induktion wieder entdeckte und an den sprechendsten Beispielen klar entwickelte.“

H. Kopp sagt in seiner Geschichte der Chemie bei Besprechung der Gärung[1]): „Von besonderer Wichtigkeit für die Geschichte der Chemie sind Willis' und Stahls Ansichten über die Gärung, weil sie, in der Ausbildung, die ihnen der letztere gab, bis zum Sturze des phlogistischen Systems allgemein angenommen blieben, und weil sich in ihnen Behauptungen finden, welche, in einer dem jetzigen Zustande der Wissenschaft entsprechenden Weise, in neuerer Zeit wieder diskutiert worden sind. In Willis' und Stahls Gärungstheorien ist zuerst der Satz deutlich ausgesprochen, ein in Zersetzung begriffener Körper könne diesen Zustand auf einen anderen übertragen.“

Von den Chemikern war Mitscherlich der erste, der die Ansicht, daß die Hefe aus Mikroorganismen besteht, adoptierte; er nahm aber wie früher an, daß ihre Wirkung auf Kontakt beruhe. Als Beweis für diese Ansicht teilte er in einer Abhandlung[2]) „Chemische Zersetzung und Verbindung mittels Kontaktsubstanzen“ folgenden Versuch mit: „Bringt man etwas Hefe in ein Glasrohr, welches unten mit einer Papierscheibe (feines Filtrierpapier) verschlossen ist, und stellt dieses Glas in eine Zuckerlösung, so findet während mehrerer Tage nur in dem Glasrohr die Gärung statt, der Zucker tritt durch das Papier hinein, wird dort zersetzt, und der Alkohol tritt heraus und verbreitet sich in der Flüssigkeit, und die Flüssigkeit sättigt sich mit Kohlensäure, gasförmige Kohlensäure entweicht nur aus dem Rohr, aber in großer Menge. Erst wenn nach längerer Zeit das Papier, indem es weich wird, Hefekügelchen durchläßt, beginnt an der Oberfläche derselben der Gärungsprozeß. — Nie hat der Verfasser eine Gärung ohne Hefekügelchen und nie an einer anderen Stelle als an der Oberfläche derselben beobachtet. Die Hefezellen verhalten sich demnach zum Zucker oder zum Zucker und Wasser, die die Bestandteile enthalten, woraus sich Alkohol und Kohlensäure bilden, wie das Platin zum oxydierten Wasser.“ Nachdem er daran erinnerte, daß Berzelius die Kraft, die diese Wirkungen hervorruft, katalytische Kraft genannt hat, fügte er hinzu, er habe, „um nur den Vorgang zu bezeichnen, die Substanzen, welche bei dieser Zersetzung chemisch sich nicht verändern, Kontaktsubstanzen und den Prozeß selbst eine chemische Zersetzung oder Verbindung durch Kontakt genannt“.

[1]) Bd. 4, S. 293 (1847).
[2]) P. **55**, 209 (1842).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0115-4 DFG

Auch Schloßberger, der Liebigs Theorie in der oben zitierten Abhandlung einen eleganten Erklärungsversuch nannte, hat die von Schwann, Cagniard Latour und Kützing mitgeteilten Beobachtungen als beweisend für die Natur der Hefekügelchen als Organismen anerkannt, ohne die Folgerung, daß die Gärung auf einer physiologischen Funktion der Hefe beruhe, anzunehmen. Ähnlich urteilten auch andere Chemiker, die sich mit Untersuchungen über Hefe beschäftigt hatten. Liebig, der in verschiedenen Abhandlungen und in seinen chemischen Briefen für seine Übertragungstheorie eintrat, sprach sich hierüber in dem 1848 erschienenen Band des Handwörterbuchs folgendermaßen aus[1]: „Auch wenn man sich die Hefe als ein organisches Wesen denkt, so ist die Gärung des Zuckers stets die Wirkung einer chemisch mechanischen Ursache.“ Daß schon damals die Hefe allgemein als der Pflanzenwelt angehörend angesehen wurde, hat in demselben Band des Handwörterbuchs Strecker in dem Artikel über Hefe angegeben. Es handelte sich daher von da an nur noch darum, zu entscheiden, in welcher Weise der chemische Vorgang erfolgt.

Diese Streitfrage suchte Lüdersdorff 1846 durch das Experiment zu lösen.[2]) Er stellte genau unter denselben Bedingungen Gärungsversuche mit einer Hefe an, von der er einen Teil auf einer matten Glasplatte so lange zerrieben hatte, bis unter dem Mikroskop keine unzerstörten Hefekügelchen mehr zu erkennen waren. Durch die nicht zerriebene Hefe erfolgte die Gärung einer Zuckerlösung nach einer halben Stunde, und aller Zucker wurde in Alkohol und Kohlensäure verwandelt, während aus der mit zerriebener Hefe versetzten sich auch nach längerer Zeit kein einziges Gasbläschen entwickelte. Dieses Resultat, das Lüdersdorff zu Gunsten der Ansicht anführte, daß nur die lebende Zelle die Gärung bewirke, wurde damals aber noch nicht als entscheidend angesehen. C. Schmidt, der die Richtigkeit obiger Versuche bestätigte, jedoch fand, daß die zerriebene Hefe die Gärung des Harnstoffs und auch die Milchsäuregärung bewirken kann, nahm an, daß die in der Hefe enthaltenen Stoffe, die durch ihre Zersetzung auf den Zucker die Umwandlung übertragen, durch das lange Reiben verändert werden.[3])

In seinem 1850 erschienenen Lehrbuch der organischen Chemie und auch in den folgenden Auflagen hat Schloßberger[4]) diejenigen Gärungstheorien, die er als die drei Haupterklärungsversuche der

[1]) Bd. 3, S. 332.
[2]) P. **67**, 408 (1846).
[3]) A. **61**, 168 (1847).
[4]) Julius Eugen Schloßberger (1819—1860) war ursprünglich Mediziner, widmete sich dann der Chemie und arbeitete wesentlich auf dem Gebiete der physiologischen Chemie. 1846 wurde er Professor in Tübingen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0116-0 DFG

Gärungserscheinungen bezeichnete, einer vergleichenden Besprechung unterworfen und daran folgende für die damalige Zeit charakteristische Beurteilung geknüpft: „Wir ersehen aus dem Gesagten, daß eine Theorie, die alle Gärungsvorgänge befriedigend erläuterte, noch nicht gefunden ist, daß aber von den Erklärungsversuchen der Liebigsche wenigstens für einen Teil der Gärungserscheinungen noch der gelungenste ist.“ Weiter in der Anerkennung ist Gerhardt bei Besprechung der Gärungsphänomene gegangen, wie folgende Stelle aus seinem Traité zeigt[1]): „Évidemment la théorie de M. Liebig explique seule tous les phénomènes de la manière la plus complète et la plus logique; c'est à elle que tous les bons esprits ne peuvent manquer de se rallier.“

Im darauf folgenden Jahre und also genau 20 Jahre, nachdem Cagniard Latour, Schwann und Kützing die vitalistische Gärungstheorie aufgestellt hatten, erschien die erste von Pasteurs klassischen Abhandlungen, durch die diese Theorie zum Sieg gelangte, worüber im vierzigsten Kapitel das Nähere berichtet ist.

Zweiundzwanzigstes Kapitel.

Verallgemeinerung des Begriffs Alkohol und die Entdeckungen von Carbolsäure und Kreosot.

Im Laufe der dreißiger Jahre gelangte die organische Chemie durch den Nachweis, daß es verschiedene Verbindungen gibt, die sich wie der Weingeist verhalten, zu einer der wichtigsten Verallgemeinerungen. Die erste derartige Verbindung war die von Taylor 1812 aus der wässerigen Flüssigkeit, die bei der trockenen Destillation des Holzes entsteht, isolierte leicht flüssige und als aether pyrolignicus beschriebene Substanz. Diese später als Holzgeist bezeichnete Flüssigkeit hatte Liebig bei Aufstellung der Äthyltheorie als ein höheres Oxyd des Äthyls aufgefaßt.

Die richtige Zusammensetzung und die wahre Natur derselben wurden dann 1834 von Dumas und Peligot[2]) ermittelt. Wie sie in ihrer hervorragenden Abhandlung[3]) „Sur l'Esprit de Bois“ mitteilten, haben sie den im Holzgeist enthaltenen Bestandteil ganz rein dar-

[1]) 4me Tome, 546 (1856).

[2]) Eugène Melchior Peligot (1811—1890), in Paris geboren, arbeitete während seiner Studienzeit an der Ecole centrale in dem von Dumas errichteten privaten Unterrichtslaboratorium. Er wurde dessen Répétiteur und dann Professor der Chemie am Conservatoire des arts et métiers und zugleich essayeur an der Münze, später directeur du service des essais. Von seinen Arbeiten sind außer den über organische Verbindungen diejenigen über Uran und Chrom hervorzuheben. Ein Nachruf auf ihn ist in Bl. 1891, XXI, erschienen.

[3]) A. ch. [2] **58**, 5 (1835). Vorläufige Mitteilung J. de pharmacie 1834, 548.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0117-6 DFG

gestellt und nachgewiesen, daß er sich dem Alkohol aus Weingeist vollkommen analog verhält und sich in ein Oxyd und in zusammengesetzte Äther überführen läßt. Sie fanden ferner, daß er durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von feinverteiltem Platin in Ameisensäure und durch Chlorkalk in Chloroform verwandelt wird. Entsprechend der Ätherintheorie bezeichneten sie ihn als bihydrate de méthylène $C^4H^4 + H^4O^2$ ($CH_2 + H_2O$)[1]) und den durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Äther als hydrate de méthylène $C^4H^4 + H^2O$. In den Estern nahmen sie gleichfalls das Radikal Methylen $C^4H^4(CH_2)$ an. Sie haben jedoch in dieser Abhandlung hinzugefügt, daß man den Äther des Holzgeistes auch als Oxyd eines Radikals C^4H^6 und den Holzgeist als $C^4H^6O + H^2O$ ansehen könne. Für dieses Radikal hat Berzelius dann den Namen Methyl vorgeschlagen.

In ihrer Abhandlung haben Dumas und Peligot auch schon auf die große, später etwas in Vergessenheit geratene Reaktionsfähigkeit des Dimethylsulfats hingewiesen. „Nous remarquerons pourtant que parmi les combinaisons éthérées connues aujourdhui, il est une, le sulfate de méthylène, qui à l'aide de la chaleur douce, produit des phénomènes de double décomposition tout à fait comparables à ceux que les sels proprement dits nous présentent. — Le sulfate de méthylène présente de propriétés fort importantes en ce qu'elles permettent de produire à son aide toutes les combinaisons analogues du méthylène.“ So haben sie aus Fluorkalium und Dimethylsulfat die erste bekannte organische Fluorverbindung, das gasförmige Methylfluorid, erhalten. Das Dimethylsulfat hatten sie durch Destillation von Holzgeist mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Einige Jahre später machte Regnault[2]) die Beobachtung, daß es sich auch bildet, wenn man Methyläther und Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid zusammenleitet[3]) und wies darauf hin, daß dieselbe als erstes Beispiel der Bildung eines zusammengesetzten Äthers durch direkte Verbindung einer wasserfreien Säure mit einem basischen Äther von Interesse für die Äthertheorie sei. Daß der Methylalkohol in Form seines Salicylsäureesters im Pflanzenreich vorkommt, hat Cahours 1844 nachgewiesen. Aus dem Hauptbestandteil des Gaultheriaöls erhielt er beim Verseifen Methylalkohol und Salicylsäure.

Durch Dumas und Peligot wurde auch bewiesen, daß das Äthal[4]) sich von einem Homologon des Äthylens herleitet. Während es ihnen nicht gelungen war, das Methylen zu isolieren, erhielten sie

[1]) Die eingeklammerten Formeln entsprechen unseren Atomgewichten.

[2]) A. ch. [2] **66**, 106 (1838).

[3]) Nach diesem Verfahren wird seit 1895 das Methylsulfat technisch dargestellt. A. **340**, 205 (1905).

[4]) A. ch. [2] **62**, 5 (1836).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0118-2 DFG

aus Äthal durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure den von ihnen céténe genannten Kohlenwasserstoff $C^{64}H^{64}$ ($C_{16}H_{32}$) und erteilten daher dem éthal die Formel $C^{64}H^{64} + H^4O^2$.

Schon Scheele hatte gefunden, daß der schlechte Geschmack von rohem Kartoffelbranntwein von einem Öl herrührt. Dumas hatte dann dieses Öl, das sogenannte Fuselöl, analysiert und war zur Formel $C^{20}H^{24}O^2$ ($C_5H_{12}O$) gelangt. Von der Ansicht ausgehend, daß dasselbe ein Alkohol sei und von einem Radikal $C^{20}H^{20}$ (C_5H_{10}) sich ableite, unterwarf Cahours[1]) es einer Untersuchung[2]). Durch Destillation des Fuselöls mit Phosphorsäureanhydrid erhielt er einen Kohlenwasserstoff, dessen Analyse obiger Formel entsprach und den er als amilène bezeichnete. In Übereinstimmung mit der Ätherintheorie betrachtete er das Fuselöl als bihydrate d'amilène $C^{20}H^{20}$. H^4O^2. Bei den Dampfdichtebestimmungen ergab sich aber die Anomalie, daß die Dichte des Amylens nicht wie diejenige des Amylalkohols und des Jodamyls einer Raumerfüllung von 4 Volumen, sondern nur von 2 entsprach. Balard[3]) hat diese Anamolie aufgeklärt, indem er feststellte, daß aus Amylalkohol bei Einwirkung von Zinkchlorid oder von Schwefelsäure sowohl zwei polymere Modifikationen als auch das eigentliche Amylen entstehen, das inbetreff der Dampfdichte zum Amylalkohol in derselben Beziehung steht wie das Äthylen zum Weingeist. Da er das Vorhandensein von Amylalkohol auch im Tresterbranntwein auffand, stellte er die Ansicht auf, dieser Alkohol sei ein konstantes Produkt alkoholischer Gärung.

Bei diesen Untersuchungen kam auch die Kalischmelze zur Anwendung. Mittels derselben hatte Gay-Lussac im Jahre 1829 aus einigen organischen Substanzen, wie Sägemehl, Zucker, Stärkemehl usw. Oxalsäure erhalten[4]). Jetzt zeigten Dumas und Stas[5]), daß die vier damals bekannten Alkohole durch Einwirkung von Ätzkali unter Entwicklung von Wasserstoff in Säuren verwandelt werden, die ebensoviel Kohlenstoffatome enthalten wie die angewandten Alkohole. Sie bezeichneten diese Umwandlung als ein allgemein für

[1]) Auguste Cahours (1813—1891), zu Paris geboren, war Schüler der Ecole polytechnique und gehörte dann bis 1835 dem Generalstab an, widmete sich darauf der Literatur, wurde aber bald nachher Préparateur von Chevreul, arbeitete später bei Dumas und unterrichtete an der Ecole polytechnique. Er wurde Professor an der Ecole centrale; 1881 zog er sich ins Privatleben zurück. Notes sur sa vie et ses travaux par Etard, Bl. 1892.

[2]) A. ch. [2] **70**, 81 (1839).

[3]) A. ch. [3] **12**, 320 (1844).

[4]) A. ch. [2] **41**, 389 (1829). Diese Beobachtung wurde 1857 von Roberts, Dale & Co. zur industriellen Gewinnung der Oxalsäure benutzt, die von da an in großem Maßstab durch Einwirkung von Alkali auf Sägemehl fabriziert wurde.

[5]) A. ch. [2] **73**, 128 (1840).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0119-0 DFG

Alkohole charakteristisches Verhalten. Um die Versuche in Glasgefäßen anstellen zu können, benutzten sie ein Gemenge von Ätzkali und kaustischem Kalk, das sie chaux potassée nannten und das von da an als Kalikalk oder als Natronkalk häufige Anwendung fand.

Den dreißiger Jahren gehört auch die Entdeckung des Phenols an. Runge[1]) hatte 1834 aus dem Steinkohlenteer eine Reihe interessanter Körper, die später wissenschaftlich wie technisch große Bedeutung erlangten, isoliert und neben den basischen, dem Kyanol (Anilin), Pyrrol und Leukol (Chinolin) einen in Alkali löslichen, den er Carbolsäure oder Kohlenölsäure nannte, beschrieben[2]). Eingehend hat er als charakteristische Eigenschaft die Färbungen, welche die von ihm entdeckten Körper mit verschiedenen Reagentien geben, studiert. Die Elementarzusammensetzung hat er aber nicht ermittelt.

Als Laurent, um reines Naphtalin darzustellen, sein Rohprodukt mit Chlor behandelte, erhielt er zwei chlorhaltige Säuren[3]). Um nun auf Grund dieser Zusammensetzung zu einem Urteil zu gelangen, aus welcher Substanz sie sich gebildet haben, ist er von folgender Überlegung ausgegangen: „Étant donné un radical dérivé on peut découvrir le radical qui lui a donné naissance, en remplaçant par la pensée, les corps substituants par l'hydrogène primitivement enlevé." Diesen Gedanken wandte er an ehe die Rückwärtssubstitution entdeckt war und gelangte so von den Formeln der beiden Säuren, der acides chlorophénésique und chlorophénisique (Di- und Trichlorphenol) zur Ansicht, daß im Teer eine alkoholartige Substanz enthalten sei: „J'en conclus qu'il existe dans le goudron un hydrate de benzine ou un esprit de goudron, analogue de l'esprit de bois et de l'esprit de vin, et qu'il a pour formule $C^{24}H^8 + H^4O^2$ $(C_6H_4 + H_2O)$. In bezug auf die Namenbildung sagte er: „J'ai changé le nom de benzine contre celui de phène (*φαίνειν* éclairer)[4]) parce qu'il est impossible de faire dériver les noms de la benzine sans les confondre avec du benzène ou de l'acide benzoique."

Nachdem es ihm 1841[5]) gelungen war, das Phenol aus dem Steinkohlenteer als krystallisierte Substanz zu isolieren und zu analysieren,

---

[1]) Friedlieb Ferdinand Runge (1795—1867), zu Billwärder bei Hamburg geboren, war anfangs Pharmazeut, studierte dann Medizin und hielt in Berlin als Privatdozent Vorlesungen über Pflanzen- und Tierchemie. Er wurde in Breslau außerordentlicher Professor, übernahm aber am Anfang der dreißiger Jahre die Direktorstelle an der der Preußischen Seehandlung gehörenden chemischen Fabrik in Oranienburg. 1854 trat er in den Ruhestand. Er beschäftigte sich außer mit Arbeiten über die Teerbestandteile auch mit Vorliebe mit organischen Farbstoff n.

[2]) P. **31**, 63 und 315; **32**, 308 (1834).

[3]) C. r. **3**, 494; A. ch. **63**, 27 (1836).

[4]) In einer späteren Abhandlung fügte er hinzu, weil das Benzin im Leuchtgas vorkommt.

[5]) A. ch. [3] **3**, 145 (1841).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0120-1 DFG

bezeichnete er es als acide phénique oder hydrate de phényle $C^{24}H^{10}O + H^2O$. Dasselbe mit Runges Carbolsäure vergleichend, spricht er sich dahin aus, daß letztere nichts anderes sei, als weniger reine Phenylsäure. Der Siedepunkt 197,5° sowie der niedrige Schmelzpunkt, den Runge fand, zeigt in der Tat, daß seine Carbolsäure aus einem Gemenge von Phenol und Kresol bestand. Immerhin darf man ihn als den ersten Entdecker des Phenols bezeichnen. Laurent hat aber das Verdienst, dasselbe rein dargestellt, seine Zusammensetzung ermittelt und zahlreiche Derivate desselben entdeckt zu haben. Den Namen Phenol hat Gerhardt[1]) geprägt, nachdem er gefunden hatte, daß es aus Salicylsäure beim Erhitzen mit Kalkhydrat erhalten wird. Er hat diese Bezeichnung gewählt, da dieselbe dem Namen Anisol, den Cahours dem Zersetzungsprodukt der Anissäure gegeben hatte, entspricht.[2]) Hiermit übereinstimmend bürgerte sich für das 1854 von Williamson und Fairlie im Steinkohlenteer aufgefundene Homologe des Phenols an Stelle von Cresylhydrat die Bezeichnung Kresol ein.

Ungefähr zu derselben Zeit, in der Runge sich mit dem Studium des Steinkohlenteers befaßt, hatte Reichenbach[3]) den Buchenholzteer zum Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gemacht. Im Jahre 1830 entdeckte er das Paraffin[4]), dem er diesen Namen gab, weil „das Auffallendste in seinem Verhalten seine wenigen und schwachen Verwandtschaften sind". Er hat dasselbe eingehend studiert und dann auch auf die Möglichkeit seiner Anwendung hingewiesen: „Es verspricht zu Tafelkerzen ein passendes neues Material abzugeben, dann könnte es zu Überzügen von Stoffen und Gefäßen, die Säuren Widerstand zu leisten haben, gute Dienste leisten, wie bis jetzt kein bekannter anderer Körper. Es ist ferner die Grundlage einer guten Reibungsschmiere." Berzelius bezeichnete diese Arbeit als eine ganz vortreffliche.

Reichenbach veröffentlichte dann 1832 und 1833 seine grundlegenden Untersuchungen[5]) über die in Alkalien löslichen Bestandteile des Buchenholzteers. Durch Destillation derselben erhielt er eine

[1]) Revue scientifique **10**, 210 (1841).

[2]) A. ch. [3] **2**, 296 (1841).

[3]) Karl Freiherr von Reichenbach (1788—1869), geboren zu Stuttgart, hatte in Tübingen studiert und sich dann der Industrie gewidmet, aber zugleich als Chemiker und Naturforscher vielseitig betätigt. Als junger Mann errichtete er Eisenwerke in Villingen und die ersten großen Holzverkohlungsöfen in Hausach. Dann gründete er 1821 mit dem Grafen zu Salm die gleichen Industrien zu Blansko in Mähren. Seit 1836 lebte er auf Schloß Reisenberg bei Wien. Allgemein wurde er durch seine Veröffentlichungen über eine neue vermeintliche Kraft, die er Od nannte, bekannt.

[4]) Schw. **59**, 436 (1830) und **61**, 1 und 57 (1831).

[5]) Schw. **65**, 461; **66**, 301 und 345 (1832); **67**, 1 und 57 (1833).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0121-7 DFG

bei 203° siedende ölige Substanz, von der er angab: „Sie tötet in geringer Menge in Wasser gelöst kleine Tiere. Sie ist das mumifizierende Prinzip des Holzessigs, denn Fleisch in die Wasserlösung gebracht, fault nicht mehr. Es ist nicht zu zweifeln, daß sie medizinische Anwendung finden wird.“ Er fügte hinzu, daß sie auch „das fleischerhaltende Prinzip des Rauches ist“ und nannte sie daher Kreosot. Liebig, dem er eine Probe zur Analyse übersandte, gelangte zur Formel $C_{15}H_{25}O_4$. Obwohl Runge bestimmt angab, daß Carbolsäure und Kreosot verschieden sind, wurden in der Folge nicht nur im Handel, sondern auch in wissenschaftlichen Werken beide meistens verwechselt. Erst Untersuchungen aus den sechziger Jahren haben die Frage vollständig aufgeklärt (vgl. sechsundfünfzigstes Kapitel).

Runge hat aus dem Buchenholzteer noch einen zweiten in Alkalien löslichen, aber höher (285°) siedenden Anteil isoliert[1]) und denselben, des außerordentlich bitteren Geschmackes wegen, Picamar genannt. Aus demselben erhielt er durch Oxydation zwei Farbstoffe, das Cedriret und das Pitakal. Ein halbes Jahrhundert später wurde deren interessante Bildungsweise durch A. W. Hofmann, der bei dieser Gelegenheit dazu beitrug, daß „Reichenbachs bewunderungswerte Untersuchungen“, die etwas in Vergessenheit geraten waren, wieder mehr berücksichtigt wurden, aufgeklärt (Seite 350).

Dreiundzwanzigstes Kapitel.

Theorie der mehrbasischen Säuren und der Wasserstoffsäuren.

Es war die Untersuchung der Citronensäure, die den Anstoß zu der Theorie der organischen mehrbasischen Säuren gab, wie aus einem in den Annalen veröffentlichten Briefwechsel[2]) hervorgeht. Berzelius teilte im November 1832 Liebig mit, daß er bei der Analyse einiger citronensaurer Salze Zahlen erhalten habe, die sich nur schwierig mit der damals für diese Säure angenommenen Formel in Einklang bringen lassen. Liebig antwortete, „daß das Ungewöhnliche in der Zusammensetzung zum großen Teil verschwinde, wenn man in der Citronensäure anstatt $C^4H^4O^4$ die Zusammensetzung $C^6H^6O^6$ oder noch einfacher die Formel $C^3H^3O^3$ gelten läßt“. Berzelius hatte aber dagegen Bedenken und meinte, „daß es besser ist, die Erklärung von erweiterter Erfahrung im Felde der organischen Chemie abzuwarten“.

Nachdem bald nachher Graham (1834) seine für die Theorie der mehrbasischen Säuren grundlegende Arbeit über die Phosphorsäuren

[1]) Schw. **68**, 295 und 381 (1833).
[2]) A. **5**, 129 (1833).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0122-3 DFG

veröffentlicht hatte, unternahm es Liebig, die Konstitution der Citronensäure und einiger anderen organischen Säuren in ähnlicher Weise aufzuklären und schrieb am 7. Januar 1837 an Berzelius: „Die Cyanursäure ist absolut analog der Phosphorsäure. Ich betrachte durch die Analyse der cyanursauren und mekonsauren Salze als festgestellt, daß es organische Säuren gibt, die ein, zwei oder drei Atome Basis neutralisieren. Auch die Citronensäure gehört zu der Phosphorsäure-Reihe."

Als Liebig 1837 aus Paris zurückgekehrt war, unternahmen er und gleichzeitig auch Dumas die Analyse des citronensauren Silbers. Darauf haben beide Chemiker in einer „Note sur la constitution de quelques acides par M. M. Dumas et Liebig[1])" die grundlegenden Ideen für eine Theorie der mehrbasischen organischen Säuren und der Wasserstoffsäuren entwickelt: „L'atome de l'acide citrique doit être triplé, de telle sorte qu'il aurait réellement trois atomes de base dans les citrates neutres proprement dites. L'acide méconique et l'acide cyanurique nous ont offert des phénomènes analogues."

Von der Zusammensetzung der Kaliumsalze der Weinsäure und des Brechweinsteins ausgehend gelangten sie zur Ansicht, daß diese Säure entsprechend der Formel

$$C^{16}H^4O^{12},\ H^8(C_4H_2O_6,\ H_4)$$

eine Wasserstoffsäure (hydracide) sei und fügten hinzu, sie könnten ohne Mühe zeigen, daß man auch die Citronensäure, Cyanursäure und die Mekonsäure als Wasserstoffsäure auffassen kann, und schließen ihre vorläufige Mitteilung mit dem Satz: „On trouvera dans notre mémoire, une discussion expérimentale de ce nouveau point de vue, qui donnerait aux opinions de M. Dulong, concernant l'acide oxalique, une extension inattendue." Dieses Mémoire ist aber nicht erschienen; es war inzwischen ein Bruch zwischen den beiden Forschern eingetreten und obige Note blieb das einzige Ergebnis der mit so vielem Pomp angekündigten gemeinschaftlichen experimentellen Arbeiten.

Liebig, dem, wie aus dem ganzen Sachverhalt hervorgeht, die Initiative und das Hauptverdienst zukommt, hat dann 1838 seine hervorragende Abhandlung „Über die Konstitution der organischen Säuren" veröffentlicht[2]). In dem ersten Teil derselben hat er die Analysen einer großen Zahl von Säuren und deren Salzen mitgeteilt. Im zweiten „Theorie" überschriebenen Abschnitt sagt er: „Wir sind gewohnt gewesen, diejenige Quantität Säure, welche sich mit einem Atom Basis vereinigt, als das Gewicht von einem Atom Säure zu betrachten. Diese Annahme ist entschieden irrig für neun organische

[1]) C. r. **5**, 863 (1837).
[2]) A. **26**, 113 (1838).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0123-8 DFG

Säuren, sowie sie falsch ist für die Phosphorsäure und die Arsensäure."

Liebig betrachtete auf Grund seiner Analysen die Cyanursäure, Citronensäure, Mekonsäure als dreibasisch, die Weinsäure, Traubensäure, Schleimsäure, Äpfelsäure, Malein- und Fumarsäure als zweibasisch und zieht aus seinen Resultaten folgende Schlußfolgerung: „Wir kennen also im allgemeinen drei verschiedene Klassen von organischen Säuren, die erste Klasse neutralisiert 1 Atom Basis, wie die Essigsäure, Ameisensäure usw., die zweite Klasse verbindet sich mit 2 Atomen, die dritte mit 3 Atomen Basis. Bei der Ausmittlung des Atomgewichts einer organischen Säure ist es, wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, unerläßlich, daß man zweierlei Salze mit einer und derselben fixen Basis darzustellen suchen muß."

Liebig hat auch seine Betrachtungen noch auf einige andere Säuren wie Asparaginsäure, Gerbsäure, Pyrogallussäure usw. ausgedehnt, die er als zweibasisch bezeichnet. Wenn sich auch diese letzteren Annahmen später etwas änderten, so blieb doch die von ihm begründete Unterscheidung verschiedenbasischer organischer Säuren als eine wichtige Errungenschaft dauernd bestehen.

In dem dritten Teil dieser Abhandlung, welchem Liebig die Überschrift „Hypothese" gegeben hat, entwickelte er ausführlich die Gründe, welche zugunsten der Davy-Dulongschen Anschauungen sprechen: „Neben der Ansicht über die Konstitution der Salze, welche in diesem Augenblick die herrschende ist, besteht noch eine andere, welche Herr Davy für die Chlor- und Jodsäure aufgestellt und welche Herr Dulong auf die Verbindungen der Oxalsäure anzuwenden versucht hat. Ich wage kaum zu gestehen, daß ich schon seit Jahren mir Mühe gegeben habe Beweise zur Begründung dieser Hypothese aufzufinden, indem in ihr selbst, so verkehrt und widersinnig sie auch erscheinen mag, eine tiefe Bedeutung liegt, insofern sie alle chemischen Verbindungen überhaupt in eine harmonische Beziehung mit einander bringt, insofern sie die Schranke niederreißt, welche von uns zwischen den Verbindungen der Sauerstoff- und Haloidsalze gezogen worden ist." So gelangte er zu der Definition: „Säuren sind hiernach gewisse Wasserstoffverbindungen, in denen der Wasserstoff ersetzt werden kann durch Metalle". In seinem Handbuch[1]) hat er diesen Satz noch folgendermaßen ergänzt: „Unter dem Hydrat einer Säure verstehen wir Verbindungen von 1, 2 und 3 Äquivalenten Wasserstoff mit gewissen anderen Elementen, die mit einander verbunden gedacht das Radikal der Säuren darstellen. Essigsäure-Hydrat ist hiernach eine Verbindung von H_2 mit $C_4H_6O_4$. In der Beschreibung selbst bedienen wir uns aber der gewöhnlichen Be-

[1]) Handbuch der Chemie S. 6 (1843).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0124-4 DFG

zeichnungsweise." Liebig hat daher in dem beschreibenden Teil für Essigsäure die Formel $C_4H_6O_3 + aq.$ angewandt.

Während er die Ermittlung der Formeln und der Basizität ausschließlich aus der Analyse der Salze herleitete, hat Gerhardt bei seiner Reform der Äquivalente darauf hingewiesen, daß die Dampfdichten der Ester noch ein zweites geeignetes Verfahren liefern. „Comme ces éthers sont ordinairement volatils il convient d'en prendre la densité de vapeur; 2 volumes correspondent à 1 équivalent d'éther."[1]) Er bezeichnete daher, entgegen der damals allgemein angenommenen Ansicht, die Oxalsäure als eine zweibasische Säure $C_2H_2O_4$ (C = 12).

Vierundzwanzigstes Kapitel.

Atomgewicht des Kohlenstoffs.

Im Laufe der dreißiger Jahre tauchte die für die Ermittlung der Zusammensetzung organischer Verbindungen so überaus wichtige Frage auf, ob der damals für dieses Atomgewicht angenommene Wert richtig sei. Die älteste Bestimmung beruhte auf den von Biot und Arago ermittelten Dichten von Kohlensäure und Sauerstoff, die Gay-Lussac und Thénard auch bei ihren Elementaranalysen der Berechnung zugrunde legten. Aus jenen Werten hatte Wollaston 1814 das Atomgewicht zu 7,54 (O = 10) abgeleitet, und Berzelius 1817 für O = 100, C = 75,33, also C = 12,05 für O = 16 angenommen. Dieser Forscher hat dann 1819 bei einem Aufenthalt in Paris in Gemeinschaft mit Dulong jene Dichten neu bestimmt, wodurch diese beiden Chemiker zu dem Atomgewicht 76,438 (12,30) gelangten[2]). Auch gaben sie an, daß dieser neue Wert besser den bisherigen organischen Analysen entspricht. „Il nous a paru que cette nouvelle détermination s'accorda mieux avec les résultats de l'analyse végétale." Jener Wert wurde dann während zwei Jahrzehnten fast ausschließlich den Berechnungen der Analysen zugrunde gelegt.

Die ersten Zweifel an der Richtigkeit dieser Zahl ergaben sich aus den Untersuchungen über Naphtalin. Faraday, der als erster es analysiert hat, war zur Formel $C_{20}H_8$ gelangt, da er bei der Berechnung von C = 6 und O = 8 für H = 1 ausging. Oppermann, der einige Jahre später diesen Kohlenwasserstoff in Liebigs Laboratorium der Analyse unterwarf[3]), erhielt für C = 76,44 fast 1% mehr an Kohlenstoff und nahm daher an, daß das Naphtalin aus 3 Atomen Kohlenstoff und 2 Atomen Wasserstoff bestehe, was auch Liebig

[1]) Précis de chimie organique I, 83 (1844).
[2]) A. ch. [2] **15**, 386 (1820).
[3]) Mag. f. Pharm. **35**, 135 (1831).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0125-0 DFG

damals vertreten hat. Als dann Dumas die Dampfdichte des Naphtalins bestimmte, entsprach der erhaltene Wert der Formel von Faraday, ließ sich aber mit keinem Multiplum von C_3H_2 in Übereinstimmung bringen; Dumas kam daher zu der Folgerung[1]: „La naphtaline est donc un composé qu'il faut représenter par dix volumes de carbone et quatre d'hydrogène, sauf les restrictions que l'on est obligé de faire à cause d'une légère incertitude qui règne encore sur le poids atomique du carbone."

Als er einige Jahre später, ebenso wie Woskresensky, bei neuen Analysen des Naphtalins für Kohlenstoff und Wasserstoff 101 bis 101,5% gefunden hatte, sprach er sich bestimmter dahin aus, daß das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu verringern sei[2]. „On tire de ces résultats la nécessité de réduire le poids atomique du carbone à 76 ou même à 75,9; ce dernier poids parait le plus vraisemblable." Berzelius erkannte sofort die ganze Tragweite dieser Frage:[3] „Daß in der Analyse des Naphtalins ein Fehler liegt, erhellt aus dem Überschuß, welchen Alle bei der Berechnung der Verbrennungsprodukte erhalten haben; es muß ausgemittelt werden, woran der Fehler liegt." Er führte sofort von neuem Analysen von kohlensaurem und oxalsaurem Blei aus, kam aber zum Ergebnis, daß sich daraus kein Grund ergebe, das Atomgewicht 76,44 als fehlerhaft zu bezeichnen. Doch schrieb er am 11. Dezember 1840 an Liebig: „Daß Du Dich mit der Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs beschäftigst, macht mir eine große Freude, denn es ist in diesem Augenblick die wichtigste Frage, die wir zu beantworten haben."

Die Beantwortung erfolgte noch am Ende desselben Monats durch Dumas und Stas[4], welche den einfachsten und, wie sich zeigte, auch besten Weg wählten, jenes Atomgewicht durch Verbrennen von Kohlenstoff und Wägen der Kohlensäure zu bestimmen. 5 Analysen mit Diamant, 5 mit Graphit und 4 mit künstlichem Graphit gaben Zahlen, welche vortrefflich mit dem Atomgewicht 75, also 12 für O = 16 übereinstimmten. Die beiden Chemiker führten zugleich mit aller Sorgfalt eine Reihe von Verbrennungen der verschiedenartigsten organischen Substanzen aus und zeigten, daß auch diese Resultate viel besser mit dem neuen Atomgewicht wie mit dem älteren übereinstimmen, und daß die Anomalien, wie sie beim Naphtalin beobachtet wurden, verschwinden.

Sie beantworteten die Frage, warum bei der Berechnung der organischen Analysen jener Fehler nicht schon früher beobachtet

[1]) A. ch. [2] **50**, 1186 (1832).
[2]) C. r. **6**, 460 (1838).
[3]) P. **47**, 199 (1839).
[4]) C. r. **11**, 991 (1840); ausführlich A. ch. [3] **1**, 5 (1841), auch A. **38**, 141.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0126-6 DFG

wurde, durch den Hinweis, daß bisher häufig bei der Analyse ebenso viel Kohlenstoff zu wenig gefunden wurde, als nachher die Rechnung zu viel ergab. „On perdait d'un côté ce qu'on ajoutait par le calcul et les analyses semblaient excellentes, alors qu'elles étaient réellement très-fautives." Die Ursachen lagen wesentlich darin, daß damals die Verbrennungen mit Kupferoxyd gewöhnlich ohne Zuhilfenahme von Sauerstoff ausgeführt und meist bei stickstoffreien Substanzen auch keine Kaliröhrchen benutzt wurden. Daher ergaben viele ältere Analysen ausgezeichneter Forscher beim Umrechnen nach dem richtigen Atomgewicht Fehler bis zu 1%. Die Analysen von Wöhler und Liebig für Benzoesäure liefern alsdann 68,22, 68,02 und 67,96 statt 68,85% Kohlenstoff, während sie nach dem früheren Atomgewicht ganz scharf stimmten. In anderen Fällen hatte das zu hohe Atomgewicht die Ermittlung der richtigen Formeln erschwert, worauf schon bei der Besprechung der Arbeiten über die Fette und die Alkaloide hingewiesen wurde.

Einige Monate nachdem die französischen Chemiker ihre erste Mitteilung veröffentlicht hatten, teilten Redtenbacher und Liebig[1]) mit, daß sie in den Silbersalzen von Essig-, Wein-, Trauben- und Äpfelsäure die Menge von Silber bestimmt haben. Aus diesen Analysen berechneten sie für das Atomgewicht des Kohlenstoffs 75,854. Regnault machte aber in einer Fußnote[2]) zu dem Referat dagegen geltend, daß das Atomgewicht des Silbers auf dem des Chlors und dieses auf dem des Kaliums beruht und daher die Bestimmungen von Redtenbacher und Liebig weniger sicher sind, „moins simples et moins sûres qu'une pesée à la balance de Fortin". Er fügte dann hinzu: „Nous demeurons parfaitement convaincus que le poids atomique du carbone est représenté de 75."

Erdmann und Marchand[3]), welche die Versuche von Dumas und Stas „nicht ohne einige Zweifel an der Richtigkeit der neuen Zahl" wiederholten, gelangten zu einer vollständigen Bestätigung des Atomgewichts 75. Einen Wert, der nicht erheblich von demselben verschieden ist, erhielt 1842 der Physiker Baron Wrede[4]) durch neue Bestimmungen der Dichten von Sauerstoff und Kohlensäure, die er auf Veranlassung von Berzelius ausführte. Aus denselben ergab sich 75,12.

Wenn auch die meisten Chemiker jetzt das Atomgewicht 75 adoptierten, so wurden doch von einigen noch die Werte 75,85 oder 75,12 der Berechnung der Elementaranalysen zugrunde gelegt. Dies

[1]) A. **38**, 113 (1841).
[2]) A. ch. [3] **5**, 82 (1842).
[3]) J. p. **23**, 159 (1841).
[4]) J. Berz. **22**, 72.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0127-1 DFG

änderte sich erst, nachdem Marignac[1]) zeigte, daß auch die Bestimmung des Silbers im essigsauren Silber mit dem Atomgewicht 75 übereinstimmt, wenn man verhindert, daß beim Erhitzen dieses Salzes die entweichenden Gase etwas Silber mitreißen. Er hatte daher dessen Verbrennung in einer Röhre vorgenommen, in der die Gase eine Schicht von schwammförmigem Silber durchströmen mußten.

Einige Jahre später hat Stas[2]) das Atomgewicht des Kohlenstoffs auch aus der Menge Kohlensäure, die beim Erhitzen einer gewogenen Menge von Kupferoxyd in einem Strom von Kohlenoxyd entsteht, berechnet und auch nach diesem Verfahren den Wert 75 gefunden.

Fünfundzwanzigstes Kapitel.

Metamorphosen verschiedener organischer Substanzen.

Dem Beispiel Scheeles folgend wurde in älterer Zeit bei dem Studium organischer Substanzen die Salpetersäure meist nur in verdünntem Zustand als Oxydationsmittel benutzt. Erst später kam sie als konzentrierte Säure zur Überführung stickstofffreier Körper in stickstoffhaltige zur Anwendung. In beiden Formen blieb sie auch fernerhin zur Gewinnung neuer Substanzen eins der wichtigsten Reagentien. Scheele hatte aus Zucker außer Oxalsäure noch eine andere Säure erhalten, von der er annahm, daß sie mit Äpfelsäure identisch sei. Erst Döbereiner hat darauf hingewiesen, daß sie als eine eigentümliche Säure zu betrachten ist, und daher den Vorschlag gemacht, ihr den früher für Oxalsäure benutzten Namen Zuckersäure zu geben. Hess[3]) hat die Richtigkeit dieser Annahme bewiesen und festgestellt, daß sie die gleiche Zusammensetzung wie die Schleimsäure besitzt und also mit dieser isomer ist.

Zu den wichtigen, durch Oxydation erhaltenen Verbindungen gehört die seit 1836 von Laurent[4]) entdeckte Phtalsäure. Er erhielt dieselbe aus dem Naphtalintetrachlorid durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure und bezeichnete sie anfangs als Naphta-

[1]) Archives **1**, 57 (1846); auch A. **59**, 284.

[2]) Jean Servais Stas (1813—1891), in Löwen geboren, hatte 1835 mit de Koninck das Phlorizin entdeckt und war dann in Dumas' Laboratorium eingetreten. Nach Belgien zurückgekehrt, wurde er Professor an der Militärschule in Brüssel, an der er mehr als ein Vierteljahrhundert tätig war, bis ein Kehlkopfleiden ihn zwang, diese Stellung aufzugeben. Es wurde ihm dann die Stellung eines Commissaire des monnaies im Finanzministerium übertragen. Seine hauptsächlichste Lebensarbeit bilden seine klassischen Atomgewichtsbestimmungen. Siehe Nachruf B. **25**, 1 (1892).

[3]) Germain Henri Hess (1802—1850) war in Genf geboren und gehörte zur Altersklasse von Wöhler und Liebig. In Petersburg, wo er seit seinem dritten Lebensjahr lebte, wurde er 1829 Professor der Chemie an der Universität. Nachdem er sich mit organischen Verbindungen und Verbesserung der Elementaranalyse befaßt hatte, veröffentlichte er seit 1840 seine grundlegenden Untersuchungen über Thermochemie.

[4]) A. ch. [2] **61**, 113 (1836); A. **41**, 107 (1841).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0128-7 DFG

linsäure. Nachdem er die richtige Zusammensetzung ermittelt hatte, prägte er den Namen Phtalsäure. Auch hat er schon den leichten Übergang in ein Anhydrid beobachtet und das Phtalimid entdeckt. Marignac[1]) machte 1842 die für die Beurteilung der Konstitution wichtige Beobachtung, daß die Phtalsäure beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk glatt in Benzol und Kohlensäure gespalten wird.

Zu den hervorragendsten Errungenschaften, über die in diesem Kapitel zu berichten ist, gehören die „Untersuchungen über die Natur der Harnsäure von F. Wöhler und J. Liebig"; von dieser Arbeit sagte Berzelius[2]), daß sie „von noch höherem Interesse als ihre Arbeit über Bittermandelöl ist. Der Reichtum an neu entdeckten und analysierten Körpern ist ohne Beispiel". Wöhler hatte schon 1828 gefunden, daß bei der trockenen Destillation von Harnsäure sowohl Cyansäure wie Harnstoff entstehen. Wöhler und Liebig gingen daher bei der Inangriffnahme ihrer Arbeit[3]) von der Annahme aus, „die Harnsäure wäre eine Harnstoffverbindung", und dieses veranlaßte sie das beim Behandeln mit Salpetersäure entstehende Produkt, welches Scheele schon in Händen hatte und Brugnatelli 1817 als acido ossieritico beschrieb, zu untersuchen. Sie ermittelten seine Zusammensetzung und nannten es Alloxan, weil sie vermuteten, es enthielte die Elemente von Allantoin und Oxalsäure. Sie gelangten dann zur Entdeckung von Alloxantin, Thionursäure, Uramil und Dialursäure. Nachdem sie ihre Beobachtungen sowie die Analysen mitgeteilt hatten, stellten sie folgende Ansicht über die Konstitution auf:

„In allen diesen Verbindungen läßt sich nur eine einzige unveränderlich verfolgen, und dies ist der hypothetische Körper, den wir mit Harnstoff verbunden in der Harnsäure voraussetzen. Es ist dies die Verbindung $C_8N_4O_4$,[4]) wir wollen sie Uril nennen. Die Harnsäure ist $C_8N_4O_4$ + Harnstoff. Bei der Verwandlung der Harnsäure in Alloxan treten 2 Atome Sauerstoff an das Uril, die neue Oxydationsstufe verbindet sich mit 4 Atomen Wasser: $\left.\begin{matrix}C_8N_4O_4\\O_2\end{matrix}\right\} + 4\,aq. =$ Alloxan $C_8N_4H_8O_{10}$." So sehr Berzelius den experimentellen Teil

[1]) Jean-Charles Galisard de Marignac (1817—1894), zu Genf geboren, ist aus der Ecole polytechnique in Paris hervorgegangen und arbeitete dann ein Semester in Liebigs Laboratorium. 1841 wurde ihm eine Stelle an der Manufacture de Sèvres übertragen, er folgte aber noch in demselben Jahre einem Ruf als Professor an die Genfer Akademie, der Vorgängerin der Universität. Nach seiner Arbeit über Phtalsäure hat er sich dem Gebiet der anorganischen und physikalischen Chemie zugewandt und seine klassischen Atomgewichtsbestimmungen in Angriff genommen. Sein Lebenslauf ist zugleich mit dem Abdruck seiner Abhandlungen in Oeuvres complètes de Marignac und in B. **27** (4), 979 beschrieben.

[2]) J. Berz. **18**, 558.

[3]) A. **26**, 241 (1838).

[4]) $C_4N_2O_2$ nach den jetzigen Atomgewichten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0129-6 DFG

der Abhandlung lobte, so wenig war er mit den theoretischen Betrachtungen einverstanden. Er schrieb daher an Wöhler, „der Artikel über Konstitution hätte wirklich nie gedruckt werden dürfen".[1])

Beim Behandeln der Harnsäure in der Wärme mit mäßig konzentrierter Salpetersäure entdeckten Wöhler und Liebig das zweite charakteristische Abbauprodukt, die Parabansäure und die zwei Atome Wasser (d. h. ein Molekül) mehr enthaltende Oxalursäure. Für letztere nahmen sie an, daß sie 2 Atome Kleesäure, C_4O_6 und 1 Atom Harnstoff $= C_6N_4O_8H_8$ ($C_3N_2O_4H_4$) enthalte; „die Oxalursäure ist demnach Harnsäure, worin Uril durch 2 Atome Kleesäure ersetzt ist". In dem letzten Abschnitt, „Metamorphosen und Zersetzungsprodukte des Alloxans und des Alloxantins" haben sie die theoretisch wichtige Tatsache mitgeteilt, daß durch Zerlegen der alloxansauren Salze eine neue Säure, die sie Mesoxalsäure nannten, entsteht. Das letzte der Umwandlungsprodukte, das sie in Betracht zogen, ist das von Prout entdeckte purpursaure Ammoniak, dem sie den Namen Murexid gaben, da diese Substanz „kein Ammoniaksalz im gewöhnlichen Sinne ist, sondern, daß es in die Klasse der Amide gehört, aber eine Art repräsentiert, von der bis jetzt kein Analogon existiert". Die Untersuchung von Wöhler und Liebig hat dann später, freilich erst nach 25 Jahren, dazu beigetragen, daß das Murexid zu industrieller Anwendung gelangte. Die ersten Versuche gingen von Sacc in Mülhausen aus, der darauf zusammen mit A. Schlumberger dieses Problem weiter bearbeitete. Letzterer hat dann berichtet,[2]) daß Murexid auf Wolle, die mit Zinnchlorid oder Quecksilbersalzen gebeizt wurde, schöne und dauerhafte rote Färbungen liefert. Als Rohmaterial diente der seit 1840 als Handelsware nach Europa gekommene Guano. Vorher wäre die Fabrikation von Murexid nicht möglich gewesen. Sie sollte aber bald nach dem sie angefangen hatte sich zu entwickeln, infolge der Entdeckung der Anilinfarben wieder aufhören. Nach Berlinerblau und Pikrinsäure war das Murexid der älteste künstliche organische Farbstoff, der zu industrieller Anwendung gelangte.

Im Anschluß an Wöhler und Liebigs Arbeiten hat Schlieper[3]) im Laboratorium des letzteren eine ausführliche Untersuchung von

[1]) Briefwechsel II, 55.

[2]) Bull. Soc. ind. de Mulhouse **25**, 242; Dingl. **135**, 54 (1854). Nähere Angaben über das Murexid in industrieller Beziehung in Dictionnaire de Chimie II, 477.

[3]) Adolf Schlieper (1825—1887) war zu Elberfeld geboren, gehört zu den hervorragenden Industriellen, die sich in Liebigs Laboratorium ausgebildet haben. Nach Abschluß seiner Studienzeit war er einige Zeit in Nordamerika in einer Fabrik tätig und trat 1851 in die Kattundruckerei von Schlieper und Baum ein, zu deren Gründern sein Vater gehörte. Ein von A. W. Hofmann verfaßter Nachruf ist B. **10**, 3167 erschienen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0130-7 DFG

Alloxan und Alloxansäure ausgeführt[1]) und außerdem einige neue Abkömmlinge der Harnsäure entdeckt. Da er wegen Eintritt in die Industrie sie nicht näher untersuchen konnte, so sagte er, sie seien „nur als Entwürfe für neue Arbeiten zu betrachten". Er übergab sie dreizehn Jahre später an Adolf Baeyer, so daß sie die Brücke bilden zu den Arbeiten dieses Chemikers über Harnsäure von denen von Wöhler und Liebig.

Bei seinen Untersuchungen über die Fleischflüssigkeit hat Liebig auch das von Chevreul entdeckte Kreatin genauer untersucht,[2]) welches vorher von anderen Chemikern nicht oder nur in äußerst geringen Mengen dargestellt werden konnte. Liebig gelang es 1847, dasselbe in größeren Mengen zu erhalten; er ermittelte seine Zusammensetzung und entdeckte dessen Umwandlung in Kreatinin und Sarkosin. Wöhler, dem er seine Resultate brieflich mitteilte, antwortete[3]): „Ich freue mich, daß Du das Kreatin so in die Gewalt bekommen und ihm zu solcher Bedeutung verholfen hast. Man sieht aber auch, was diese Alten, wie Chevreul, für gute Seher waren."

Bei der großen industriellen Bedeutung des schon im Altertum bekannten und seit dem sechzehnten Jahrhundert in Europa zur allgemeinen Anwendung gekommenen Indigo hatten sich auch die älteren Chemiker wiederholt mit demselben beschäftigt. Auch war es wieder die Salpetersäure, mit der das erste Umwandlungsprodukt erhalten wurde. So fand J. M. Hausmann 1788, daß auf diese Art aus jenem Farbstoff Pikrinsäure entsteht. Berthollet erklärte 1791 in seinem Buch, Eléments de l'art de la teinture, die Bildung der Indigoküpe durch Sauerstoffentziehung und die Wiederherstellung des Blaus durch Absorption des Sauerstoffs der Luft. Doch erst seit den zwanziger Jahren wurde der Indigo der Gegenstand von Analysen und das Ausgangsmaterial von neuen Umsetzungsprodukten.

Walter Crum[4]) zeigte 1823, daß beim Behandeln desselben mit Schwefelsäure zwei Verbindungen, das Cerulin und das Phönizin entstehen, deren wahre Natur als Indigosulfonsäuren erst später erkannt wurde. Er war auch der erste, der eine gute Elementaranalyse des Indigos ausführte, nur fand er etwas zu wenig Wasserstoff, weil er denselben nicht durch Wägen des gebildeten Wassers, sondern aus der Gewichtsabnahme des Kupferoxyds berechnete. Er gelangte

[1]) A. **55**, 21 und **56**, 1 (1845).

[2]) A. **62**, 282 (1847).

[3]) Briefwechsel Bd. I, 288.

[4]) Walter Crum, 1796 zu Glasgow geboren und 1867 gestorben, war nach seiner Studienzeit in die Kattundruckerei seines Vaters eingetreten. Seine Veröffentlichungen stehen daher meist mit seinem Beruf im Zusammenhang. Doch war er immer und namentlich als Präsident des Anderson College bemüht, die Chemie zu fördern.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0131-2 DFG

daher zu der Formel $C_{16}NO_2H_4$ statt $C_{16}NO_2H_5$. Die vollkommen genaue Zusammensetzung von Indigblau und auch von Indigweiß hat Dumas 1840 ermittelt.

In den zwanziger Jahren wurde das Anilin als das erste der Abbauprodukte, die es später möglich machten, die Konstitution jenes Farbstoffs aufzuklären, entdeckt. Bei Versuchen, den Indigo zu destillieren, erhielt im Jahre 1826 Unverdorben[1]) ein Öl, das mit Schwefelsäure und mit Phosphorsäure gut krystallisierte Verbindungen liefert, weshalb er demselben den Namen Kristallin gab. Vierzehn Jahre später fand Fritzsche[2]), daß beim Erhitzen des Indigos mit kaustischem Kali eine flüssige Base entsteht, deren Zusammensetzung er ermittelte. Da er sie als neu ansah, nannte er sie Anilin, wobei er diesen Namen von der in Spanien gebräuchlichen Bezeichnung Anil für Indigo ableitete.[3]) Als Redakteur wies Erdmann darauf hin, daß nach den Eigenschaften das Anilin mit dem Krystallin identisch ist.

Im darauf folgenden Jahre machte Fritzsche die weitere Beobachtung, daß aus Indigo beim Kochen mit Kalilauge, wenn die Temperatur nicht 150° übersteigt, eine Säure entsteht, die beim Erhitzen in Anilin und Kohlensäure zerfällt. Er nannte sie Anthranilsäure.

Daß sich das Anilin auch künstlich durch Aufbau erhalten läßt, entdeckte Zinin[4]), der 1842 die für die Gewinnung aromatischer Amine wichtige Tatsache fand, daß durch Schwefelwasserstoff sich Nitroderivate in Amine verwandeln lassen.[5]) Nachdem er zuerst aus Nitronaphtalin das Naphtalidam (Naphtylamin) erhalten hatte, stellte er aus Nitrobenzol eine Base dar, die er Benzidam nannte. Jetzt war es Fritzsche, der darauf aufmerksam machte, „daß das Benzidam nichts anderes wie Anilin ist". Im Jahre 1843 hat dann Hofmann, wie im achtundzwanzigsten Kapitel näher angegeben ist, bewiesen, daß auch Runges Kyanol mit Anilin identisch ist, und dasselbe zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht.

[1]) Unverdorben (1806—1873), anfangs Pharmazeut, dann Kaufmann in Dahme (Reg.-Bez. Potsdam).

[2]) Carl Julius Fritzsche (1808—1871) war in Neustadt (Sachsen) geboren, wurde Assistent von Mitscherlich und 1833 Direktor einer Fabrik künstlicher Mineralwasser in Petersburg. Die dortige Akademie wählte ihn 1833 zum Adjunkten und später zum ordentlichen Mitglied. Nähere Angaben über seine wissenschaftliche Tätigkeit hat Butlerow B. **5**, 132 veröffentlicht.

[3]) J. p. **20**, 261 (1840).

[4]) Nicolaus Zinin (1812—1880), in Transkaukasien geboren, arbeitete, als er schon Professor in Kasan war, Ende der dreißiger Jahre, einige Zeit in Liebigs Laboratorium über Verbindungen der Benzoylreihe, mit der er sich auch später mit Vorliebe beschäftigte. Nach Rußland zurückgekehrt, wurde er Professor an der Petersburger Universität.

[5]) A. **44**, 283 (1842).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0132-8 DFG

Eine weitere für die Erforschung des Indigos wichtige Entdeckung ist die des Isatins. Mit diesem Namen belegte Laurent die Substanz, die er 1841 aus Indigo durch Oxydation mittels Salpetersäure erhalten hatte.[1]) Auch zeigte er, daß dasselbe mit Chlor Substitutionsprodukte liefert, die mit den kurze Zeit vorher von Erdmann[2]) durch Einwirkung von Chlor auf Indigo erhaltenen Körpern identisch sind. Letzterer zeigte darauf, daß zur Darstellung des Isatins auch Chromsäure als Oxydationsmittel angewandt werden kann. Die Untersuchungen beider Chemiker, die ziemlich gleichzeitig dies Feld bearbeiteten, haben sich vielfach ergänzt, doch erwies sich von Anfang an, daß Laurents Analysen die zuverlässigeren waren. Aus den gechlorten Isatinen erhielt Erdmann durch Behandeln mit Chlor das Chloranil und aus diesem die Chloranilsäure[3]). In seinem Bericht über diese verschiedenen Abhandlungen sagte Berzelius[4]): „Seit Liebigs und Wöhlers gemeinschaftlicher Arbeit über die Metamorphosen der Harnsäure und seit Bunsens Untersuchungen über die Kakodylverbindungen ist gewiß keine für die Theorie der organischen Chemie so wichtige Arbeit ausgeführt worden, wie diese über die Metamorphosen des Indigos. Laurents Arbeit überrascht durch den Reichtum an neuen Verbindungen, die charakteristisch beschrieben werden, sowie die große Anzahl von Analysen, welche sorgfältig angestellt zu sein scheinen.“ Eine gute vergleichende, von A. W. Hofmann verfaßte Zusammenstellung dieser Forschungen ist in den Annalen erschienen[5]).

Ebenso wie es bei Indigo der Fall ist, haben schon im Altertum die Wurzeln von Rubia tinctorum, die später als Krapp oder Garance bezeichnet wurden, Anwendung zum Färben gefunden. Während die älteren Mitteilungen wesentlich die Art der Benutzung betrafen, wurden durch Colin und Robiquet[6]) die beiden im Krapp enthaltenen Farbstoffe im Jahre 1826 isoliert. Die in Alkali mit violetter Farbe sich lösende Substanz nannten sie Alizarin und die andere,

[1]) C. r. **12**, 539 (1841).

[2]) Otto Linné Erdmann, geboren am 11. April 1804 zu Dresden, war in jungen Jahren Lehrling in einer Apotheke, widmete sich dann, als er in Leipzig studierte, so eifrig dem Studium der Chemie, daß er im Alter von 23 Jahren zum außerordentlichen Professor an der Leipziger Universität ernannt wurde. Drei Jahre später erhielt er den neugeschaffenen Lehrstuhl für technische Chemie. Unter seiner Leitung wurde 1842 ein Laboratorium eingerichtet, welches damals als ein Muster angesehen wurde. Bis zu seinem 1869 erfolgten Tod wirkte er an der sächsischen Universität. 1828 gründete er das Journal für technische Chemie, aus welchem 1834 das Journal für praktische Chemie hervorging. Seine Persönlichkeit hat Kolbe in B. **3**, 374 geschildert.

[3]) J. p. **22**, 280 (1841).

[4]) J. Berz. **22**, 445 (1842).

[5]) A. **48**, 253 (1843).

[6]) Jour. d. pharm. **14**, 407 (1826); A. ch. [2] **34**, 225.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0133-4 DFG

die eine rote Lösung liefert, Purpurin. Die erstere Substanz hatten sie sowohl durch Sublimation wie mit Hilfe von Lösungsmitteln in charakteristischen roten Krystallen vollkommen rein erhalten und genauer beschrieben: „Comme désormais elle doit prendre rang au nombre des principes immédiats des végétaux nous proprosons de la nommer alizarine que nous tirons du mot alizari usité dans le Levant pour désigner la racine de garance.“ Sie wiesen auch darauf hin, daß das Alizarin das eigentlich färbende Prinzip des Krapps ist.

Mehrere Jahre später hat Robiquet[1]) dasselbe der Elementaranalyse unterworfen und Zahlen erhalten, die nach dem richtigen Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet genau der Formel $C_{14}H_8O_4$ entsprechen, damals war er aber zu $C_{37}H_{24}O_{10}$ gelangt. Gerhardt hat jedoch schon in seinem Précis darauf hingewiesen, daß Robiquets Analyse für C = 12 berechnet mit $C_7H_4O_2$ übereinstimmt. Schunck[2]) hat dann einige Jahre später aus Analysen des Alizarins und seiner Metallverbindungen die Formel $C_{14}H_5O_4$ ($C_7H_5O_2$) abgeleitet;[3]) aber auch seine Analysen entsprechen besser der ein Atom Wasserstoff weniger enthaltenden Formel Gerhardts. Gleichzeitig machte Schunck die wichtige Beobachtung, daß das Alizarin durch verdünnte Salpetersäure in eine Säure verwandelt wird, die er Alizarinsäure nannte, da er annahm, daß sie neu sei. Gerhardt erkannte sofort, daß sie mit Phtalsäure identisch ist.[4])

Auf Grund dieser Tatsache und der Ähnlichkeit zwischen Alizarin und Chlornaphtalinsäure gelangten dann Wolff und Strecker[5]) zu der Ansicht, daß das Alizarin ein Naphtalinderivat, entsprechend der Formel $C_{20}H_6O_6$ ($C_{10}H_6O_3$) sei. Auch gaben sie an, daß mit dieser Formel die Alizarinanalysen von Schunck und Debus recht gut übereinstimmen. Obwohl Schunck nochmals für seine Formel eintrat, erschienen die von Wolff und Strecker angeführten Gründe den meisten Chemikern beweisend dafür zu sein, daß das Alizarin ein Naphtalinderivat ist. Ihre Formel wurde fast allgemein so lange adoptiert, bis es 1868 Graebe und Liebermann gelang, das Alizarin zu Anthracen zu reduzieren.

Die erste Beobachtung, daß das Alizarin nicht in freiem Zustand in der Krappwurzel enthalten ist, geht auf Zenneck[6]) zurück, der 1828 die Beobachtung machte, daß man diesen Farbstoff am reich-

[1]) Jour. d. pharm. **21**, 387 (1835).

[2]) Eduard Schunck (1820—1903) entstammt einer in Manchester ansässigen deutschen Familie. Er studierte in Berlin und Gießen. Nachdem er einige Jahre in seines Vaters Kattundruckerei tätig war, widmete er sich als Privatmann bis in sein hohes Alter wissenschaftlichen Arbeiten.

[3]) A. **66**, 174 (1848).

[4]) C. r. ch. 1849, 222.

[5]) A. **75**, 1 (1850).

[6]) P. **13**, 261 (1828).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0134-0 DFG

lichsten erhält, wenn der Krapp vorher einer Gärung unterworfen wird, und daher annahm, daß er in diesem Rohmaterial an Zucker und Extraktivstoffe gebunden ist. Schunck[1]) isolierte zwei Jahrzehnte später die Substanz, die durch ein in der Krappwurzel enthaltenes Ferment sowie durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Alizarin gespalten wird. Er nannte sie Rubian, während Rochleder[2]) sie als Ruberythrinsäure beschrieb.

Ein Jahr nach der Auffindung des Alizarins wurde aus den zur Fabrikation der Orseille benutzten Flechten das Orcin erhalten. Verschiedene Arten dieser Pflanzen waren schon im alten Ägypten und Persien zum Färben benutzt worden. Um das Jahr 1300 hatte dann ein Deutscher Frederico Rucellai oder Oricellari[3]), der wohl ursprünglich Friederich hieß und einige Zeit im Orient zubrachte, in Florenz die Fabrikation des als Oricello, Orseille oder auch als Archyl bezeichneten roten Farbstoffes eingerichtet. Anfangs wurden die Flechten mit im Faulen begriffenem Harn behandelt, dann, nach Zusatz von etwas Kalk, durch Umrühren der Zutritt von Luft gefördert und dadurch die Bildung des Farbstoffs bewirkt. Später wurde dies Verfahren durch Ersatz des Harns durch Ammoniaklösung verbessert. Der erste Chemiker, der es unternahm, die betreffenden Flechten genauer zu untersuchen, war Robiquet[4]), der 1829 das Orcin entdeckte und nachwies, daß dasselbe durch Ammoniak und den Sauerstoff der Luft in den Farbstoff übergeht, der den Hauptbestandteil der Orseille ausmacht. Er nannte denselben Orcein. Von da an wurden die Flechten häufiger der Gegenstand chemischer Untersuchungen.

Heeren entdeckte 1830 das Erythrin, dann veröffentlichte Kane 1840 eine Abhandlung über Archil (Orseille) und Lakmus, in der er eine Reihe aus Roccella tinctoria erhaltene Verbindungen beschrieb. Im Laufe der vierziger Jahre haben sich eingehend Schunck und Stenhouse[5]) mit den Flechtenbestandteilen und deren Umwandlungen befaßt. Es zeigte sich, daß verschiedene derselben sich durch Spaltung oder Abbau in Orcin verwandeln lassen und daher auch für die Orseillegewinnung von Bedeutung sind. Auf Grundlage der von Robiquet und Dumas veröffentlichten Analysen hat zuerst Ger-

[1]) A. **66**, 174 (1848).
[2]) A. **80**, 321 (1851).
[3]) Hoefer, Histoire de la Chimie I, 471.
[4]) A. ch. [2] **42**, 236 (1829).
[5]) John Stenhouse (1809—1880) hatte zuerst Jura, dann unter Graham Chemie studiert und in den Jahren 1837—1839 in Liebigs Laboratorium gearbeitet. Von da beschäftigte er sich mit organischer Chemie und zwar mit Vorliebe mit vegetabilischen Produkten. 1850 wurde er in London Professor am St. Bartholomäushospital und 1865 Hofman s Nachfolger an der Münze.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0135-6 DFG

hardt (1845) die richtige Formel $C_7H_8O_2$ für Orcin aufgestellt und die Bildung des Orceins durch folgende Gleichung erklärt:

$$C_7H_8O_2 + NH_3 + 3\,O = C_7H_7NO_3 + 2\,H_2O\,.$$

Anschließend an jene Abhandlungen hat dann 1860 O. Hesse das Studium der Flechtenbestandteile weiter gefördert.

Im Laufe der zwanziger Jahre war aus Ostindien unter dem Namen Puree oder Pioury ein gelb gefärbtes Produkt in den Handel gekommen, aus dem durch Reinigen die als Indischgelb (Jaune indien) geschätzte Malerfarbe dargestellt wurde. Sowohl das Rohprodukt wie der gereinigte Farbstoff wurden gleichzeitig in den vierziger Jahren von Stenhouse[1]) und von Erdmann[2]) untersucht. Dieselben fanden, daß derselbe aus dem Magnesiumsalz und etwas Kalksalz einer kompliziert zusammengesetzten Säure besteht, die der erstere purreic acid, der andere Euxanthinsäure nannte. Durch Sublimation wie durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure erhielten sie aus derselben eine in langen gelben Nadeln sublimierende Substanz, das purrenon oder Euxanthon, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{13}H_4O_4$ ($C = 6$) entsprach. Spätere Untersuchungen zeigten, daß dieselbe zu verdoppeln ist, also nach neuen Atomgewichten $C_{13}H_8O_4$ entspricht.

Über die Frage des Ursprungs des Indischgelbs gingen die Ansichten auseinander. Erdmann teilte mit, daß nach seinen Erkundigungen es zu sein scheine, daß dasselbe aus Kamelharn gewonnen werde. Stenhouse dagegen hielt es für wahrscheinlicher, daß es einem mit Magnesia neutralisierten Pflanzenextrakt seine Entstehung verdanke. Erst vier Jahrzehnte später ist aus einem ausführlichen Bericht[3]) über Piuri, wie in demselben der Namen des Farbstoffs geschrieben ist, bestimmt hervorgegangen, daß derselbe durch Erhitzen des Harns von Kühen, die zum Zweck der Farbstoffbildung mit Mangoblättern gefüttert werden, gewonnen wird.

Unter den Verfahren, organische stickstofffreie Stoffe in stickstoffhaltige zu verwandeln, beginnt mit den dreißiger Jahren die konzentrierte Salpetersäure eine größere Rolle zu spielen. Aus älterer Zeit war diese Säure in konzentriertem Zustand nur bei der Darstellung des sogenannten Salpeteräthers angewandt worden. In demselben Jahre, in dem mit Hilfe derselben Mitscherlich das Nitrobenzol entdeckte, untersuchte Braconnot[4]) deren Einwirkung auf Stärkemehl und auf Holzfaser und erhielt dabei eine leicht entzünd-

[1]) A. **51**, 425 (1844).
[2]) J. p. **33**, 190 (1844).
[3]) Journal of the Soc. of Arts (5) **32**, **6** (1883); in wörtlicher Übersetzung A. **254**, 268 (1889).
[4]) A. ch. **52**, 290 (1833).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0136-1 DFG

liche Substanz, die er Xyloidin nannte. Daß sie Stickstoff enthält, hat er nicht angegeben. Pelouze[1]), der dasselbe 1838 genauer untersuchte,[2]) wies nach, daß sie stickstoffhaltig ist, sich bei 180° entzündet und ohne Rückstände zu lassen mit großer Lebhaftigkeit verbrennt. Auch hatte er auf die Möglichkeit hingewiesen, daß sie sich verwenden lasse. „Cette propriété m'a conduit à une expérience que je crois susceptible de quelques applications, particulièrement dans l'artillerie. En plongeant du papier dans de l'acide nitrique à 1,5 de densité, l'y laissant le temps nécessaire pour qu'il en soit pénétré, ce qui a lieu en général au bout de 2 ou 3 minutes, l'en retirant pour le laver à grande eau, on obtient un espèce de parchemin imperméable à l'humidité et d'une extrême combustibilité. La même chose arrive avec des tissus de toile et de coton." Berzelius ergänzte dies in seinem Jahresbericht durch die Bemerkung, daß in Xyloidin umgewandelte Papierstreifen als Zünder in der Feuerwerkerei angewandt werden können.

Diese Aussprüche fanden keine Berücksichtigung und die Aufmerksamkeit wurde erst darauf gelenkt, als Schönbein[3]) 1846 die explosive Baumwolle entdeckte und sofort sich mit deren Anwendung in den Geschossen befaßte. Am 11. März 1846 zeigte er die Substanz, die er Schießwolle nannte, in einer Sitzung der Naturforschenden Gesellschaft in Basel und teilte mit, daß er sie aus Baumwolle erhalten habe, daß sie sich leichter als Schießpulver entzündet, ohne Rückstand verbrennt, daß auch, wie aus Versuchen mit Gewehren hervorgeht, sie eine bedeutend größere Triebkraft entwickelt, als ein gleiches Gewicht des besten Schießpulvers. Diese Angaben wurden sehr rasch durch die Tagespresse bekannt. Auch sandte Schönbein Proben seiner Schießwolle an wissenschaftliche Freunde und an Personen, von denen er Förderung für die Anwendung derselben erwartete.

[1]) Théophile Jules Pelouze (1807—1867), in Valognes (Depart. La Manche) geboren, war Schüler und Assistent von Gay-Lussac. 1830 wurde er Professor der Chemie in Lille, 1831 in Paris Répétiteur der Ecole polytechnique und Essayeur an der Münze, später Präsident der Münzkommission und Thénards Nachfolger am Collège de France. Letztere Stelle gab er 1851 auf, behielt aber die Leitung eines von ihm 1846 gegründeten Unterrichtslaboratoriums noch einige Jahre.

[2]) C. r. 7, 713 (1838).

[3]) Christian Friedrich Schönbein (1799—1868), zu Metzingen in Württemberg geboren, war im Alter von 14 Jahren in eine Fabrik chemischer und pharmazeutischer Produkte eingetreten, erhielt dann 1820 eine Stelle in einer Fabrik in der Nähe von Erlangen. Um sich an der dortigen Universität zum Lehrer ausbilden zu können, vertauschte er sie mit der Stelle eines Hauslehrers. Nachdem er noch in Tübingen studiert hatte, unterrichtete er in dem Fröbelschen Institut in Thüringen und dann in einer Schule in England, bis er 1828 einen Ruf an die Universität Basel erhielt, der er bis zu seinem Tode angehörte. Seinen interessanten Lebenslauf, seine eigenartige Persönlichkeit und seine wissenschaftlichen Leistungen haben Kahlbaum und Schaer im 4. und 6. Heft der Monographien aus der Geschichte der Chemie beschrieben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0137-7 DFG

Das große Aufsehen, welches dadurch entstand, veranlaßte sofort von anderer Seite Versuche, die Schießwolle, dessen Darstellungsweise Schönbein noch geheim hielt, gleichfalls darzustellen. Die älteren Angaben von Pelouze führten auf den richtigen Weg. R. Böttger, der erste der Nacherfinder, teilte schon im Juni 1846 Schönbein mit, daß es ihm gelungen sei, die explosive Baumwolle darzustellen, und schlug demselben vor, sich mit ihm zur Verwertung der Entdeckung zu vereinigen. Schönbein, obwohl wenig erfreut über diese Nachentdeckung, hielt es doch, damit das Verfahren geheim blieb, für zweckmäßig, auf den Vorschlag einzugehen. Aber im Oktober desselben Jahres teilte Julius Otto in der hannoverschen Zeitung mit, daß sich die Schießbaumwolle durch kurzes Eintauchen von Baumwolle in höchst konzentrierte Salpetersäure darstellen läßt. Von da an wurde sofort, wie Dingler in seinem polytechnischen Journal angab, in ganz Deutschland mit Schießbaumwolle geknallt.

Auch Berzelius hatte, wie aus einem Brief an Wöhler vom 27. Oktober 1846 hervorgeht, schon die Beobachtung gemacht, daß die Schießbaumwolle durch Nitrieren entsteht, war aber so rücksichtsvoll gewesen, nichts darüber zu veröffentlichen. Auch sagte er in demselben Schreiben: „Ich kann weder Böttgers noch Ottos Handlungsweise in dieser Sache recht billigen.“ Kurze Zeit nachher gab W. Knop an, daß es am zweckmäßigsten sei, die Baumwolle mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure zu behandeln. Dies war das Verfahren, das Schönbein anwandte und zu dem er auf sehr originelle Weise gelangt war. Wie er am 26. Dezember 1846 an Faraday schrieb[1]), sei er durch die Ansicht, daß das Monohydrat der Salpetersäure nicht als $NO_5 + HO$, sondern als $NO_4 + HO_2$ zu betrachten sei, zu der Vermutung gekommen, daß in der Mischung von Schwefelsäure $= SO_2 + HO_2$ und Salpetersäure sich der Rosesche Körper $2\,SO_2 + NO_4$ unter Freiwerden von HO_2 (Wasserstoffdioxyd) bilde und daß „dies Säuregemisch ein starkes Oxydationsmittel sein würde, etwa wie Königswasser, in welchem das Chlor durch HO_2 vertreten wäre. Nachdem ich viele Versuche mit anorganischen Verbindungen und diesem Säuregemisch angestellt hatte, untersuchte ich, eingedenk des merkwürdigen Verhaltens von ölbildendem Gas zu Ozon, eine Reihe organischer Materien und machte mit dem gewöhnlichen Zucker den Anfang. Einmal dahin gelangt, war die Entdeckung derjenigen Substanzen, von denen ich mir erlaubt habe, Ihnen im letzten März einige Proben zu senden, und die seither in Paris so viel von sich reden machten, nur eine selbstverständliche Folge.“

Das Hauptverdienst von Schönbein war nicht, daß er die Cellulose stärker nitrierte wie Pelouze, sondern daß er sofort die

[1]) Kahlbaums Monographien, 6. Heft, 112.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0138-3 DFG

Möglichkeit ins Auge faßte, die Schießbaumwolle an Stelle des alten Schwarzpulvers anzuwenden. Dies hat auch Pelouze[1]) anerkannt, als er in einem Bericht über dasselbe auf seine Mitteilung über Xyloidin hinwies: „J'avais même prévu qu'une propriété aussi remarquable ne pouvait pas rester longtemps sans application; mais je dois me hâter de le dire, je n'avai pas pensé un seul instant à l'employer dans les armes au lieu de poudre. C'ést à M. Schönbein que le mérite de cette application revient tout entier."

Wie lebhaft auch in den wissenschaftlichen Kreisen das Interesse war, zeigt die große Zahl von Publikationen über Darstellung, Eigenschaften sowie über Zusammensetzung der Schießbaumwolle und der bei der Explosion oder dem Abbrennen derselben auftretenden Gase. In seinem Bericht über das Jahr 1847 zitiert Berzelius nicht weniger als 26 derartige Mitteilungen.[2]) An Stelle des von Pelouze vorgeschlagenen Namen pyroxyline bevorzugte Berzelius die Bezeichnung Nitrolignin, welche dann in der Form von Nitrocellulose gebräuchlich wurde. Aus den Elementaranalysen ergab sich, daß je nach der Art der Einwirkung des Nitrierungsgemisches verschiedene Produkte entstehen, wie folgende damals aufgestellte Formeln zeigen:

$$C_{24}H_{17}O_{17}\,,\ 5\,NO_5 \text{ (Pelouze)}$$
$$C_{12}H_7O_7\,,\ 3\,NO_5 \text{ (W. Crum)}.$$

Während diese Formeln den Estern der Salpetersäure entsprechen, wurde von anderen Chemikern angenommen, daß bei der Bildung der Nitrocellulose derselbe Vorgang stattfinde wie beim Übergang von Benzol in Nitrobenzol oder von Phenol in Pikrinsäure. Entschieden wurde diese Frage erst, nachdem die Lehre der mehrwertigen Alkohole begründet und auf Cellulose angewandt war.

Die Versuche, die Schießbaumwolle für Geschosse zu verwerten, führten auch dazu, andere organische Substanzen zu nitrieren. So entdeckten Flores da Monte und Ménard 1847 den Nitromannit und im gleichen Jahre Sobrero das Nitroglycerin. Das Bestreben Schönbeins, die Schießbaumwolle an Stelle des Schwarzpulvers einzuführen, war damals noch nicht von Erfolg. Erst vier Jahrzehnte später wurde dasselbe durch Vieille verwirklicht, der 1886 entdeckte, daß man die Nitrocellulose durch Gelatinieren mit Äther-Alkohol oder Essigäther in eine plastische Masse verwandeln und diese durch Auswalzen und Zerkleinern in ein für die verschiedenartigsten Waffen verwendbares Pulver, in das sogenannte rauchlose Pulver, verwandeln kann.

Jedoch schon sofort nach der Entdeckung der Schießbaumwolle erhielt die Lösung in Äther-Alkohol eine friedliche Verwendung als

[1]) C. r. **23**, 809 (1846).
[2]) J. Berz. **28**, 342.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0139-1 DFG

Kollodium in der Medizin und seit 1851 in der Photographie zur Darstellung der Negative. Dann bereitete 1867 Hyatt aus Kollodiumwolle und Campher das durchsichtige und elastische Celluloid. 1884 machte Chardonnet die schöne Entdeckung der künstlichen Seide, indem er aus syrupdicken Kollodiumlösungen durch Denitrierung seidenglänzende Fäden herstellte.

Früher wie die Schießbaumwolle erlangte das Nitroglycerin als Explosivstoff durch Alfred Nobel[1]) Bedeutung, der trotz der damit verbundenen Gefahr in den sechziger Jahren dessen Fabrikation unternahm. Dann machte derselbe 1869 die Entdeckung des aus Nitroglycerin und Kieselgur bestehenden Dynamits und 1878 des aus Schießbaumwolle und Nitroglycerin dargestellten gelatinierten Dynamits.

Außer den zur Klasse der Ester gehörenden Substanzen gelangten in neuester Zeit auch eigentliche Nitroderivate zu wichtiger Anwendung als Sprengstoffe. Hier kann nur auf den zweiten Band dieser Geschichte sowie auf den Vortrag von W. Will[2]), „Die Fortschritte der Sprengtechnik seit der Entwicklung der organischen Chemie", verwiesen werden.

Während der vierziger Jahre wurde auch der Vorgang bei der Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker aufgeklärt. Daß hierbei Traubenzucker gebildet wird, hatte 1811, wie im siebenten Kapitel besprochen ist, Kirchhoff entdeckt. Daß gleichzeitig eine zweite Zuckerart entsteht, wurde erst aufgefunden, nachdem das optische Drehungsvermögen als wichtiges Hilfsmittel in Anwendung kam. Biot hatte im Jahre 1833[3]) darauf hingewiesen, daß sich durch dasselbe nachweisen läßt, welche Zuckerart in den Pflanzensäften vorkommt. Er machte zugleich die überraschende Beobachtung, daß der Saft der Trauben die Polarisationsebene nach links, die Lösung des krystallisierten Traubenzuckers sie aber nach rechts dreht. „Le sucre de raisin possède la singulière propriété de faire tourner les plans de polarisation des rayons lumineux vers la gauche, tant qu'il n'a pas prix l'état solide et les tourner constamment vers la droite une fois qu'il a été solidifié."

Im Anschluß an diese Abhandlung teilte Persoz mit, daß der durch Umwandlung des Rohrzuckers erhaltene Zucker sich genau ebenso verhält. Es wurde daher damals angenommen, daß dieser, der noch meist als Schleimzucker bezeichnet wurde, sowie der Fruchtzucker beim Übergang in den krystallisierten Traubenzucker eine

[1]) Den interessanten Lebenslauf dieses hervorragenden Industriellen, der 1833 geboren und 1896 gestorben ist, hat P. J. Cleve im ersten Band über die Erteilung der Nobelpreise in „Les Prix Nobel 1901" (Stockholm 1904) geschildert.

[2]) B. **37**, 268 (1904).

[3]) A. ch. [2] **52**, 58 (1833).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0140-2 DFG

Umwandlung erfahre. Hiermit übereinstimmend sagte Mitscherlich in seiner Abhandlung über Gärung[1]): „In den Weinbeeren war nur Fruchtzucker nachzuweisen. — Solange in der Flüssigkeit nichts Krystallisiertes sich gebildet hat, besteht sie aus Fruchtzucker, was krystallisiert, dagegen aus Traubenzucker, so daß also, wie Biot dies zuerst angegeben hat, durch die Kraft, womit der Traubenzucker Krystallform annimmt, die Umsetzung des Fruchtzuckers bewirkt wird.“ Dieser Ansicht stimmte auch Berzelius zu.[2])

Ein Umschwung in diesen Anschauungen erfolgte drei Jahre später durch Dubrunfaut,[3]) der bei seinen Studien über den Verlauf der Gärung[4]) zu der Ansicht gelangte, daß der sucre interverti, wie er das Umwandlungsprodukt des Rohrzuckers nannte, zwei Bestandteile enthält, von denen der eine leichter wie der andere in Gärung übergeht. Er bezeichnete dies als „fermentation alcoolique élective“. Weiter beobachtete er, daß, nachdem sich aus dem Invertzucker oder dem Zucker der Früchte reichlich Traubenzucker ausgeschieden hatte, der flüssig gebliebene Teil eine viel größere Ablenkung nach links besitzt als der ursprüngliche Sirup. Dann fand er, daß man mittels der Kalksalze den linksdrehenden von dem rechtsdrehenden Zucker trennen kann. So kam er zu der Folgerung: „Le sucre interverti et ses similaires les sirops de raisin, des fruits etc. ne sont pas des sucres chimiquement simples; ils ne se transforment pas en glucose par cristallisation ainsi qu'on l'a annoncé. — Le sucre de canne bien interverti est essentiellement formé de deux espèces de sucre différents mélangés ou combinés à équivalents égaux.“ In einer späteren Abhandlung veranschaulicht er die Umwandlung des Rohrzuckers durch folgende Gleichung:

$$2\,(C^{12}H^{11}O^{11}) + 2\,HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}\,.$$

Auch hat er angegeben, daß der flüssige Zucker mit dem von Bouchardat aus Inulin erhaltenen Zucker identisch ist. Von da an wurde auf diese Zuckerart der Name Fruchtzucker übertragen. Auch wurden die beiden sechs Atome Kohlenstoff enthaltenden Zucker häufig als Dextrose und Lävulose bezeichnet. Doch blieb der Name Glucose der gebräuchliche, und für die Lävulose hat E. Fischer in späterer Zeit die Bezeichnung Fructose eingeführt.

---

[1]) P. **59**, 96 (1843).

[2]) J. Berz. **24**, 253.

[3]) A. B. Dubrunfaut (1797—1881), in Lille geboren, hat sich schon als Professor der technischen Chemie an der Ecole de Commerce in Paris mit der Fabrikation des Zuckers aus Runkelrüben beschäftigt. Um sich ganz dieser Industrie zu widmen, gab er 1833 seine Lehrerstelle auf. Seine wissenschaftlichen Arbeiten betreffen daher auch wesentlich Gebiete, die mit seiner industriellen Tätigkeit zusammenhängen.

[4]) A. ch. [3] **21**, 169 (1847).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0141-8 DFG

Anfang der vierziger Jahre wurden auch aus den kompliziert zusammengesetzten Alkaloiden einfachere Körper erhalten, die es später möglich machten, näheren Einblick in die chemische Konstitution jener für die Medizin so wichtigen Stoffe zu erlangen. 1842 erhielt Gerhardt[1]) durch Erwärmen von Chinin und von Cinchonin mit Kalilauge eine flüssige Base, die er quinoléine nannte. Berzelius schlug vor, Chinolin und nicht Chinoleïn zu sagen, da letzteres zu sehr an Oleïn erinnere. Nachdem Hofmann das Rungesche Leucol analysiert und genauer charakterisiert hatte, wies Gerhardt darauf hin, daß diese Teerbase mit dem Chinolin identisch ist[2]). Grundlegend für die Kenntnis des Narcotins wurde Wöhlers 1844 veröffentlichte Arbeit über diesen Opiumbestandteil[3]). Er zeigte, daß dasselbe bei der Oxydation mittels verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd in eine stickstoffreie Säure, die er Opiansäure nannte, und eine neue Base, das Cotarnin, deren Namen er durch Versetzung der Buchstaben des Wortes Narcotin bildete, gespalten wird. Aus der Opiansäure erhielt er beim Behandeln mit Bleisuperoxyd die Hemipinsäure.

Das 1838 von Woskresensky aus der Chinasäure durch Oxydation erhaltene Chinon[4]) wurde 1844 von Wöhler zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, die zur Entdeckung einer Reihe charakteristischer Tatsachen führte. Dieser Forscher[5]) zeigte, daß das gelb gefärbte Chinon durch Reduktion in das farblose Hydrochinon übergeht. Er entdeckte das grüne Hydrochinon (Chinhydron) und mehrere schwefelhaltige Derivate. Daß auch das schon erwähnte, aus Indigo erhaltene Chloranil zu den Chinonabkömmlingen gehört, ergab sich aus der Beobachtung Hofmanns[6]), daß es beim Behandeln von Chinon mit Kaliumchlorat und Salzsäure gebildet wird. Vervollständigt wurde diese interessante Gruppe durch eine ausführliche Arbeit von Städeler[7]) über die chlorhaltigen Zersetzungsprodukte der Chinasäure.[8])

---

[1]) Revue scientif. **10**, 186 (1842); J. p. **27**, 439.

[2]) C. r. ch. 1845, 30.

[3]) A. **50**, 1 (1844).

[4]) Woskresensky hatte es Chinoyl genannt und Wöhler diesen Namen mit glücklichem Griff in Chinon abgeändert, „da man mit yl ein Radikal zu bezeichnen pflegt".

[5]) A. **51**, 145 (1844).

[6]) A. **52**, 55 (1844).

[7]) Georg Städeler (1821—1871) zu Hannover geboren, war Schüler und Assistent von Wöhler, auf dessen Veranlassung er die Einwirkung von Chlor auf organische Säuren studierte. Infolge seiner Beziehungen zu dem Mediziner Frerichs hatte er später eine Vorliebe für Arbeiten, die ein physiologisch-chemisches Interesse besitzen. Von 1853—1870 wirkte er als Professor der Chemie in Zürich. Nachruf B. **4**, 425.

[8]) A. **69**, 300 (1849).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0142-4 DFG