Fünfter Abschnitt.

Während die im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Untersuchungen ihren Anfängen nach den vierziger Jahren angehören, sollen in den Kapiteln dieses Abschnitts diejenigen experimentellen und theoretischen Leistungen besprochen werden, deren Anfänge aus den fünfziger Jahren datieren. Zu diesen gehören jene Abhandlungen, die sowohl zur Aufstellung der neueren Typentheorie und schließlich zur Lehre von der chemischen Struktur führten, sowie diejenigen, die eine Weiterentwicklung der Radikaltheorie betreffen. Neue experimentelle Arbeiten ermöglichten es, die Konstitution vieler Verbindungen, wie namentlich die der Fette, der mehratomigen Alkohole, der Oxysäuren usw. zu ermitteln. Hervorragende Untersuchungen über die Gärung verhalfen der vitalistischen Theorie zum durchschlagenden Sieg. Auch das Gebiet der organischen Synthese erlangte eine größere Bedeutung als früher. Zugleich wurden interessante neue Körperklassen, wie die der Diazoverbindungen, entdeckt. In demselben Jahrzehnt erfolgte auch die Entdeckung der Anilinfarben, die nicht nur für die chemische Industrie von großer Bedeutung wurde, sondern auch auf wissenschaftliche Untersuchungen fördernd einwirkte.

Eine jüngere Generation von Chemikern, wie der Mitte der zwanziger Jahre geborene Williamson und die gegen Ende dieses Jahrzehnts geborenen Berthelot und Kekulé, traten jetzt in die Reihe der führenden Forscher ein.

Dreiunddreißigstes Kapitel.

Die neuere Typentheorie und die Anfänge der Strukturtheorie.

Nachdem durch die Entdeckungen von Würtz und von Hofmann der Typ Ammoniak in die Wissenschaften eingeführt war, fügte 1850 Alexander Williamson den Typus Wasser hinzu. Dieser am 1. Mai 1824 zu Wandsworth geborene Chemiker hatte in Heidelberg seine Studien als Mediziner begonnen, entschloß sich aber sehr bald, Chemiker zu werden und arbeitete von Frühjahr 1844 bis Herbst

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0181-1
DFG

1846 in Liebigs Laboratorium. Dann verbrachte er drei Jahre in Paris, wo er sich hauptsächlich mit höherer Mathematik beschäftigte und darin Unterricht bei Auguste Comte, dem Begründer der positiven Philosophie nahm. Er gab aber die Chemie nicht ganz auf. Auf Grahams Empfehlung wurde ihm 1849 am University College in London die Professur für analytische Chemie übertragen, und an demselben wurde er 1855 Nachfolger von Graham. In den fünf ersten Jahren seines Londoner Aufenthalts hat er seine hervorragenden Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Chemie ausgeführt. Später hat er sich vorwiegend mit dem Unterricht und der praktischen Anwendung der Wissenschaft beschäftigt. Im Jahre 1887 legte er seine Professur nieder und lebte bis zu dem am 6. Mai 1904 erfolgten Tode auf dem Lande. Ein von Foster verfaßter Nekrolog ist in Soc. 87, 605 und B. 44, 2253 erschienen.

Wie er 1850 in der Abhandlung[1]) „Theorie of aetherification" angab, wollte er aus Weingeist kohlenstoffreichere Alkohole darstellen. „My object in commencing the experiments was to obtain new alcohols by substituting carburetted hydrogen for hydrogen in a known alcohol. With this view I had recourse to an expedients, which may render valuable services on similar occasions. It consist in replacing the hydrogen first by potassium, and acting on the compound thus formed by the chloride or iodide of the carburetted hydrogen which was to be introduced in the place of that hydrogen."

Als er nun Jodäthyl auf Kaliumalkohol einwirken ließ, erhielt er Äther. „To my astonishment the compound thus formed hat none of the properties of an alcohol, it was nothing else than common aether." Sofort erkannte er die Bedeutung dieser Entdeckung. Er adoptierte die Gerhardtschen Atomgewichte, die vor ihm nur Laurent und Chancel in ihren Publikationen angewandt hatten, und gelangte zu folgender für die Entwicklung der neuen Theorie grundlegenden Ansicht: „Thus alcohol is $\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}O$, and the potassium compound is $\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}O$; and by acting upon this by iodide of aethyle we have:

$$\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}O + C^2H^5J = JK + \begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}O\,.$$

Alcohol is therefore water in which half the hydrogen is replaced by carburetted hydrogen, and aether is water in which boths atoms of hydrogen are replaced by carburetted hydrogen: thus

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O, \qquad \begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}O, \qquad \begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}O\text{''}\,.$$

[1]) Phil. Mag. **37**, 350 (1850); A. **77**, 37 (1851).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0182-7 DFG

Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, ließ er Jodmethyl auf Kaliumalkohol und dann auch Jodäthyl auf die Kaliumverbindung des Methylalkohols einwirken. In beiden Fällen erhielt er den Äther:

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} O .$$

In gleicher Weise stellte er mittels Jodamyl die Äther $\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix} O$ und $\begin{matrix} CH^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix} O$ dar. Durch die Entdeckung dieser „intermediate aether" wurde er der Begründer einer wichtigen Methode, auf chemischem Wege die Molekulargröße zu bestimmen.

Jetzt konnte Williamson auch erklären, welche Rolle die Äthylschwefelsäure bei der gewöhnlichen Ätherdarstellung spielt. Ausgehend von den beiden Gleichungen:

$$\frac{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} SO^4}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} O} = \frac{\begin{matrix} H \\ C^2H^5 \end{matrix} SO^4}{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O} \quad \text{und} \quad \frac{\begin{matrix} H \\ C^2H^5 \end{matrix} SO^4}{\begin{matrix} H \\ C^2H^5 \end{matrix} O} = \frac{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} SO^4}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} O}$$

entwickelte er dies folgendermaßen:

„We thus see that the formation of aether from alcohol is neither a process of simple separation, nor one of mere synthesis; but that it consists in the substitution of one molecule for another, and is effected by double decomposition between two compounds. I therefore admit the contact theory, in as much as I acknowledge the circumstance of contact as a necessary condition of the reaction of the molecules upon one another."

Indem er also die Ätherbildung zu den durch Kontakt bewirkten Reaktionen rechnet, nimmt er zugleich an, daß sie sich durch das Auftreten eines Zwischenprodukts chemisch erklären läßt. „The alternate formation and decomposition of sulphovinic acid is to me, as to the partisans of the chemical theory, the key to explaining the process of aetherification." Als Beweis der Richtigkeit seiner Ansicht über die Ätherdarstellung mittels Schwefelsäure hat er angegeben, daß wenn man zu dem erhitzten Gemisch von Amylalkohol und Schwefelsäure Alkohol zufließen läßt, Amyläthyläther entsteht. Setzt man den Versuch so lange fort, bis nur noch Äthyläther überdestilliert, so enthält der Rückstand an Stelle von Amylschwefelsäure alsdann Äthylschwefelsäure.

Durch Williamsons Versuche wurde die so oft diskutierte Frage, in welcher Beziehung zu einander die Formeln von Äther und Alkohol stehen, endgültig gelöst. Es zeigte sich, daß die alte Ansicht von Gay-Lussac und Berzelius, daß im Äther doppelt soviel Kohlenstoffatome als im Alkohol anzunehmen sind, richtig war, wie es auch,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0183-2 DFG

auf Grund der Dampfdichten, Gaudin[1]) und Gerhardt annahmen. Dagegen war Liebigs Ansicht, daß in beiden Substanzen dasselbe Radikal vorhanden ist, zutreffend, jedoch mit dem Zusatz, daß es im Alkohol einmal, im Äther zweimal vorkommt. Die ältere Annahme, daß der Alkohol eine Verbindung von Äther mit Wasser sei, mußte nach der neuen Formel aufgegeben werden. So zeigte es sich, daß Gmelin recht hatte, als er sich dahin aussprach, daß der Alkohol kein Wasser enthalten könne.

Von $H_2O = 18$ war Gerhardt bei der Feststellung der Molekulargewichte ausgegangen. Nun bezeichnete Williamson 1851 in einer Abhandlung „On the Constitution of salts"[2]) Wasser als den Typus, auf den sowohl die meisten anorganischen wie organischen Verbindungen sich beziehen lassen. „I believe throughout inorganic chemistry, and for the best known organic compounds, one single type will be found sufficient; it is that of water." Er stellte daher für Essigsäure die Formel $\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix} O$, auf. Das den Wasserstoff ersetzende Radikal hat er Othyl genannt, als Abkürzung von oxygen-aethyl, d. h. von Äthyl, in dem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt sind. Auch wies er darauf hin, daß das noch unbekannte Essigsäureanhydrid sich vom Wasser durch Vertretung beider Wasserstoffatome durch Othyl ableiten werde. „If the 2 atoms of hydrogen in water were replaced by this othyl, we should have anhydrous acetic acid $\begin{matrix} (C_2H_3O) \\ (C_2H_3O) \end{matrix} O$."

An den Beispielen von kohlensaurem Kali sowie von Schwefelsäure und den Sulfaten zeigte er, daß Radikale wie CO und SO_2 in dem verdoppelten Wassertypus zwei Wasseratome ersetzen können und dadurch dessen Zusammenhalten bewirken. „1 atom of carbonic oxide is here equivalent to 2 atoms of hydrogen, and by replacing them, holds together the 2 atoms of hydrate in which they were contained, thus necessarily forming a bibasic compound $\begin{matrix} CO \\ K_2 \end{matrix} O_2$, carbonate of potash." Der Schwefelsäure und deren beiden Kaliumsalzen erteilte er die Formeln:

$$\begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix} O_2, \quad \begin{matrix} SO_2 \\ HK \end{matrix} O_2 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} SO_2 \\ K_2 \end{matrix} O_2.$$

Um noch deutlicher zu zeigen, daß die Gruppe SO_2 den Zusammenhalt

[1]) A. Gaudin in seiner Abhandlung „Nouvelle manière d'envisager les corps gazeux, avec applications à la détermination du poids relatif des atomes", A. ch. [2] **52**, 113 (1833). Vgl. Graebe, Der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie, J. p. [2] **87**, 145 (1913).

[2]) Chem. Gaz. 1851, 334; Soc. **4**, 352 (1852).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0184-8 DFG

der beiden Wassertypen bewirkt, schreibt er in einer späteren Abhandlung:

$$SO_2 \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}.$$

In der Absicht, diese Anschauung weiter zu entwickeln, hat er seinen Schüler Kay veranlaßt, Natriumäthylat auf Chloroform einwirken zu lassen. Er wies dann darauf hin, daß in dem auf diese Weise erhaltenen Orthoameisensäureäther drei Moleküle Alkohole durch das dreiatomige Radikal CH zusammengehalten werden. So war das erste Beispiel für den dreifachen Wassertypus gefunden[1]). Odling hat dann denselben auch auf anorganische Verbindungen übertragen, wie auf Phosphorsäure $= \left.\begin{matrix} PO''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$ und Eisenoxyd $= \left.\begin{matrix} Fe''' \\ Fe''' \end{matrix}\right\} O_3$.

Von Williamson wurde das in seiner Arbeit über Äther benutzte Prinzip auch angewandt, um einen chemischen Beweis, daß die Formel des Acetons von zwei Molekülen Essigsäure abzuleiten ist, zu liefern[2]). Durch Erhitzen eines Gemenges von essigsaurem und valeriansaurem Natron erhielt er das Keton „$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \end{matrix}\right\} CO$". So hat er zugleich zum ersten Male für ein Keton[3]) eine Formel aufgestellt, nach der dasselbe eine Verbindung von zwei Alkoholradikalen mit Carbonyl ist. Auch teilte er mit, daß er bei Versuchen mit anderen Säuren zu ähnlichen Resultaten gelangt sei, aber ohne näheres darüber anzugeben. Doch wies er schon darauf hin: „bei der Destillation eines essigsauren und ameisensauren Salzes würde bei entsprechender Zersetzung sich ein Körper von der Zusammensetzung des Aldehyds bilden." Daß auf diese Weise sich Aldehyde darstellen lassen, wurde einige Jahre später bewiesen. Piria erhielt 1855 aus benzoesaurem und ameisensaurem Kalk Bittermandelöl und in gleicher Weise bei Anwendung von Zimmtsäure Cinamylwasserstoff. Limpricht bereitete 1856 nach demselben Verfahren den Acetaldehyd und die Aldehyde der Propionsäure und Valeriansäure.

Einige Monate nach Williamsons Mitteilung über Ätherbildung zeigte Chancel[4]), daß durch Darstellung der Methyläthyldoppelester

---

[1]) London R. Soc. **7**, 135 (1854).

[2]) London R. Soc. **4**, 238 (1852).

[3]) Den Namen „Ketone für Acetone im allgemeinen" hat Gmelin geprägt, Lehrbuch, 4. Aufl. **4**, 181 (1848).

[4]) Gustave Chancel (1822—1890), zu Paris geboren, war ein Schüler der Ecole centrale, arbeitete bei Pelouze und wurde 1846 Assistent an der Ecole des Mines. Zu derselben Zeit trat er in nähere Beziehung zu Laurent und Gerhardt. 1851 wurde er Nachfolger des letzteren in Montpellier. Von 1879 an war er Rektor der dortigen Universität.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0185-4 DFG

der Kohlensäure und der Oxalsäure in analoger Art sich beweisen läßt[1]), daß diese beiden Säuren, die noch von den meisten Chemikern als einbasisch angesehen wurden, zu den zweibasischen gehören.

Cahours hat 1851 nach dem von ihm als Williamsonsche Methode bezeichneten Verfahren durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenolkalium das Anisol dargestellt, und so die Konstitution dieser von ihm aus Anissäure erhaltenen Verbindung ermittelt[2]).

Von hervorragender Bedeutung wurde im Anschluß an obige Arbeiten die Entdeckung der Anhydride einbasischer organischer Säuren durch Gerhardt. Bei derselben spielen die Säurechloride dieselbe wichtige Rolle wie Jodmethyl und Jodäthyl bei der Synthese der Äther. Die Darstellung dieser Chloride mußte daher der Auffindung der Anhydride vorausgehen. Von Säurechloriden war aus älterer Zeit nur das Kohlenoxychlorid und das aus Bittermandelöl erhaltene Benzoylchlorid bekannt. Die erste Methode aus den Säuren die entsprechenden Chloride darzustellen, verdanken wir Cahours. Dieser Chemiker hatte, als er mit der Bestimmung von Dampfdichten anorganischer Verbindungen beschäftigt war, gefunden, daß das Volum des Phosphorchlorids in Dampfform doppelt so groß ist, als dessen Formel entspricht. Er nahm daher an, daß es als eine aus Phosphorchlorür und Chlor bestehende Doppelverbindung anzusehen sei. Dadurch wurde er veranlaßt, das Verhalten des Phosphorchlorids gegen organische Verbindungen zu untersuchen[3]): „D'après cette manière de voir le chlore se trouvait sous forme distincte dans le perchlorure de phosphore. Les matières organiques renfermant presque toutes de l'hydrogène, je me suis proposé d'étudier l'action du perchlorure de phosphore sur ces produits.“ Bekannt war vorher nur das Verhalten dieses Reagens gegen Alkohol, Holzgeist und Fuselöl. Jetzt zeigte Cahours, daß Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol und Naphtalin, nicht durch Phosphorchlorid angegriffen werden, daß dieses aber auf Säuren und Aldehyde in der Art einwirkt, daß es ihnen zwei Äquivalente Sauerstoff entzieht und dafür zwei Äquivalente Chlor abgibt. Eingehend hat er die aus einer Reihe aromatischer Säuren, aus Benzoesäure, Zimtsäure, Anissäure usw., entstehenden Chloride, sowie das Chlorobenzol aus Bittermandelöl und das Chlorocuminol aus Kümmelöl untersucht. Auch die Bildung von Acetylchlorid hatte er schon beobachtet, dieses aber nicht rein erhalten, da es zu schwierig sei, es vollständig von dem Phosphoroxychlorid zu trennen. Da Gerhardt zu seinen Untersuchungen auch Acetylchlorid und Butyrylchlorid nötig hatte, so stellte er im Verlauf seiner Arbeit

[1]) C. r. **31**, 521 (1850).
[2]) C. r. **32**, 60 (1851).
[3]) A. ch. [3] **23**, 327 (1848).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0186-0 DFG

diese durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Natriumsalze der entsprechenden Säuren dar. Als dritte Methode zur Darstellung der Säurechloride empfahl einige Jahre später Béchamp, Dreifachchlorphosphor auf die Säuren einwirken zu lassen.

Ausgehend von den Arbeiten und Ansichten von Williamson, dachte Gerhardt, wie er in seiner ersten Mitteilung[1]), die er am 12. April 1852 an Liebigs Annalen einsandte, angab, „daß mittels eines aus einer solchen Säure sich ableitenden Chlorürs und eines Kali- oder Natronsalzes derselben Säure sich ein neutraler, dem Äther entsprechender Körper erhalten lassen müsse, mit anderen Worten, daß man eine wasserfreie Säure erhalten müsse". Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoesaures Natron entdeckte er das erste derartige Anhydrid, die wasserfreie Benzoesäure, und stellte jetzt folgende Formeln auf:

$$\text{Benzoesäure } \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \text{wasserfreie Benzoesäure } \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O .$$

Ein weiteres Ergebnis war die Entdeckung des mittels Benzoylchlorid und essigsaurem Kali erhaltenen gemischten Anhydrids $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O$, das er als Benzoyl-Acetat (benzoate acétique ou acétate benzoique) bezeichnete. Indem er dieses der Destillation unterwarf, erhielt er das Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$, welches überging und Benzoesäureanhydrid, das zurückblieb. Das Essigsäureanhydrid stellte er dann auch durch Einwirkung von Acetylchlorid[2]) auf essigsaures Natron dar. Durch eine Dampfdichtebestimmung konnte er die Richtigkeit deren Formel bestätigen. „On voit qu'il existe entre la densité de vapeur de l'acide acétique anhydre et celle de l'acide acétique hydraté le même rapport qu'entre la densité de vapeur de l'éther et celle de l'alcool:

2 volumes	2 volumes
$C^4H^6O^3$ acide acétique anhydre	$C^4H^{10}O$ éther
$C^2H^4O^2$ acide acétique hydraté	C^2H^6O alcool .

Die Resultate seiner Untersuchungen, die noch eine Reihe anderer Säureanhydride umfassen, hat dann Gerhardt 1853 in seiner großen Abhandlung, Recherches sur les acides organiques anhydres[3]) veröffentlicht. Im Anschluß an die Ansichten von Würtz und Hofmann über die Konstitution der Amine und von Williamson über Äther und Säuren und gestützt auf seine Untersuchungen über die Anhydride, entwickelte er die theoretischen Ansichten, die in der Folge als neuere

[1]) A. **82** (127), 1852; C. r. **34**, 755 (1852).
[2]) Als Acetyl bezeichnete Gerhardt das Radikal der Essigsäure.
[3]) A. ch. [3] **37**, 285 (1853).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0187-5 DFG

oder Gerhardtsche Typentheorie bezeichnet wurden. Alle organischen Verbindungen bezog er, wie schon in seinen vorläufigen Mitteilungen, auf vier Typen. „Ces types sont

l'eau . . . . . H^2O
l'hydrogène . . . . . H^2
l'acide chlorhydrique . HCl
l'ammoniaque . . . . H^3N.

En échangeant leur hydrogène contre certains groupes, ces types donnent naissance aux acides, aux alcools, aux éthers, aux hydrures, aux radicaux, aux chlorures organiques, aux acétones, aux alcalis. La série formée par chaque type à ses côtés extrêmes qu'on peut appeler le côté positif ou le côté gauche et le côté négatif ou le côté droit."

Durch folgende Tabelle veranschaulichte er sein System:

	Extrémité gauche ou positive	Thermes intermédiaires	Extrémité droite ou négative
Type eau $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$ alcool	. . . . .	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$ acide acétique
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ éther	. . . . .	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3O\end{matrix}\right\}O$ ac. acétique anhydre
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\right\}O$ éther éthyl-méthylique	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$ éther acétique	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^6H^5O\end{matrix}\right\}O$ acétate benzoique
Type hydrogène $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}$ hydrure d'éthyle	. . . . .	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$ aldéhyde
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$ éthyle	$\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}$ acétone	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}$ acétyle
Type chlorhydrique $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$ éther chlorhydrique	. . . . .	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}$ chlorure d'acétyle
Type ammoniaque $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ éthylamine	. . . . .	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ acétamide
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}N$ diéthylamine	. . . . .	. . . . .
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}N$ triéthylamine	. . . . .	. . . . .

In gemeinschaftlich mit Chiozza[1]) ausgeführten Arbeiten hat Gerhardt die Ansichten von Williamson über die Konstitution

[1]) Luigi Chiozza (1828—1899), in Triest geboren, wurde, nachdem er in Genf und Mailand studiert hatte, in Paris Schüler und Mitarbeiter von Gerhardt, der ihn sehr schätzte, wie die in den Memoiren der Turiner Akademie 1908 von Guareschi

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0188-1 DFG

der Schwefelsäure auch auf die zweibasisch organischen Säuren übertragen. Die beiden französischen Chemiker fanden, daß durch Phosphorchlorid die Bernsteinsäure zuerst in ihr Anhydrid und dann in Succinylchlorid, das erste Chlorid einer zwei Carboxyle enthaltenden Säure, verwandelt wird. Zur allgemeinen Annahme von sauerstoffhaltigen Radikalen haben dann wesentlich die schönen Untersuchungen von Gerhardt und Chiozza über Amide[1]) beigetragen. Nachdem es ihnen gelungen war, im Ammoniak zwei und drei Atome Wasserstoff durch Säureradikale zu ersetzen, wurden die den Ammoniaktypus betreffenden Lücken in obiger Tabelle ausgefüllt. Sie bezeichneten die Amide, wie Acetamid und Benzamid als primäre, diejenigen wie Benzoylphenylamid als sekundäre und solche wie das Dibenzoylphenylamid als tertiäre. Diese Bezeichnungen kamen dann später für die drei Reihen der organischen Basen sowie für die drei Klassen von Alkoholen in Gebrauch.

Auch die Konstitution des Harnstoffs, über welche die Ansichten noch auseinandergingen, wurde jetzt aufgeklärt. Dumas hatte 1830 die Beobachtung gemacht, daß der Harnstoff beim Kochen mit Schwefelsäure unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird und deshalb angenommen, der Harnstoff bestehe aus 1 Äquivalent Kohlenoxyd und 2 NH_2. Diese Ansicht erschien aber als widerlegt, nachdem Regnault 1838 mitteilte, daß das durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlenoxyd gebildete Carbamid nicht mit Harnstoff identisch ist. Berzelius nahm dann an, der Harnstoff sei eine Verbindung von Ammoniak mit einem Oxyd C_2HNO_2 und Gerhardt sprach im ersten Band seines Traité die Ansicht aus, der Harnstoff sei das Oxyd von Cyanammonium und Wasserstoff, was also der Formel $\left.\begin{matrix}NH_3Cy\\H\end{matrix}\right\}O$ entspricht. Die meisten Chemiker begnügten sich aber mit der Bruttoformel, bis Natanson[2]) 1856 mitteilte, „daß Carbamid und Harnstoff identisch sind". Als Beweis führte er an, daß er aus kohlensaurem Äthyl durch Erhitzen mit Ammoniak Harnstoff erhalten habe und daß, wie er bei einer Wiederholung von Regnaults Versuchen fand, das Produkt aus Phosgengas und Ammoniak „wahrer Harnstoff" ist. Eine Konstitutionsformel hat er aber nicht aufgestellt. Gerhardt konnte diese Mitteilungen noch am Schluß seines Traité erwähnen und erklärte jetzt die Bildung des Harnstoffs durch folgende Gleichung[3]):

veröffentlichten Briefe zeigen. Von 1854—1858 war Chiozza Professor der Chemie in Mailand, dann ließ er sich in Scodovacco (Friaul) nieder, wo er eine Stärkemehlfabrik gründete und sich mit landwirtschaftlichen Studien befaßte.

[1]) C. r. **37**, 86 (1853) und A. ch. [3] **46**, 129 (1856).

[2]) A. **98**, 287 (1856).

[3]) Tome IV, p. 764 (1856).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0189-0 DFG

$$N\left\{\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = N_2\left\{\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. .$$

In betreff der Cyansäure sagte er auf S. 762 (Fußnote): „L'acide cyanique représente aussi bien l'oxyde de cyanogène et de l'hydrogène que l'azoture de carbonyle et d'hydrogène (carbonimide)."

In den vier umfangreichen Bänden seines Traité de chimie organique hat er die Zusammensetzung aller Verbindungen, soweit es möglich war, durch typische Formeln veranschaulicht, aber in dem beschreibenden Teil nicht die von ihm in seinem Précis und seinen Abhandlungen als richtig erklärten Atomgewichte, sondern die damals allgemein gebräuchlichen Äquivalente angewendet. Er sagte hierüber in der Vorrede: „J'ai fait le sacrifice de ma notation pour m'en tenir aux formules anciennes, afin de mieux démontrer par l'exemple combien l'usage de ces derniers est irrationel, et de laisser au temps le soin de consacrer une reforme que les chimistes n'ont pas encore généralement adoptée."

Wesentlich scheinen aber buchhändlerische Interessen die Ursache gewesen zu sein. Als Pebal ihn fragte, warum er seine viel klareren Formeln nicht in dem Lehrbuch benutzt habe, sagte er[1]): „Dann hätte niemand mein Buch gekauft." Auch Rücksichtnahme auf die offizielle Welt, mit der er, wie er an Liebig schrieb, damals gut stand, haben dabei mitgewirkt. In diesem Schreiben[2]) fragte er auch an, wie er sich in betreff der deutschen Ausgabe verhalten sollte. „Je voudrais, sauf votre approbation, donner à cette édition un cachet particulier, en y retablissant ma notation." In der Übersetzung wurden aber die Formeln beibehalten wie im Original. Im vierten Band seines Werkes hat er aber in dem Abschnitt ‚Généralités' seine Atomgewichte den Formeln und den Betrachtungen zugrunde gelegt.

In betreff der Radikale, wie sie die Typentheorie aus der Radikaltheorie übernahm, hat Gerhardt in seinem Traité von neuem betont, daß er diese Bezeichnung nur im Sinne von Resten und nicht von selbständig bestehenden, den Atomen analogen Atomengruppen anwende[3]): „J'appelle radicaux ou résidus les éléments de tout corps qui peuvent être transportés dans un autre corps par l'effet d'une double décomposition, ou qui ont été introduits par une semblable réaction. — Contrairement à la plupart des chimistes, je prends l'expression de radical dans le sens de rapport et non dans celui de corps isolable ou isolé." Deshalb hielt er es auch für zulässig, daß man für

[1]) In den Anmerkungen zu Cannizzaros Sunto in Ostwalds Klassikern Nr. 50 von L. Meyer mitgeteilt.

[2]) In La vie de Ch. Gerhardt, S. 246.

[3]) Tome IV, p. 568 und 577.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0190-4 DFG

eine organische Verbindung mehrere rationelle Formeln annehmen darf. „Lorsqu'une semblable matière et mise en présence de différents agents capables de lui faire subir la double décomposition, il arrive souvent qu'elle ne présente pas à chacun le même côté pour l'attaque; la double décomposition peut alors s'effectuer dans des sens différents. Une matière organique qui se comporte ainsi, peut être representée par plusieurs formules rationelles." Nachdem er einige Beispiele angegeben, sagte er: „Dans ma manière de noter, je n'ai besoin que de deux formules pour certains corps (aldéhydes, acétones, amides); une seule me suffit pour la plupart des autres corps."

Gerhardt hatte sein Werk noch selbst vollendet, doch erschien das Schlußheft erst nach seinem Tode. Welch großes Interesse die jüngeren Chemiker diesem Werk entgegenbrachten, hat Lothar Meyer[1]), der damals mit einer Reihe fortgeschrittener und später berühmt gewordener Chemiker in Heidelberg arbeitete, folgendermaßen geschildert: „Für die Chemiker war jene Zeit eine sehr erregte und darum auch sehr anregende. Gerhardts großes Lehrbuch war im Erscheinen begriffen, aber der vierte, den Schlüssel des ganzen Systems liefernde Band noch nicht erschienen. Gleichwohl gewann die Typenlehre täglich mehr Anhänger; freilich wurden die meisten derselben nur von dem unbestimmten Gefühle geleitet, daß in den Schablonen dieser Lehre ein tiefer Sinn stecke, den völlig zu enträtseln noch keinem gelingen wollte."

August Kekulé hat als erster den tieferen Sinn der Typentheorie klar entwickelt. Dieser am 7. September 1829 in Darmstadt geborene hervorragende Forscher hatte 1847 die Universität Gießen bezogen, um Architektur zu studieren, doch bewirkten Liebigs Vorlesungen, daß er sich der Chemie zuwandte. 1850 führte er unter Wills Leitung seine Doktorarbeit über Amylschwefelsäure aus und verbrachte dann ein Jahr in Paris, wo er noch Gelegenheit hatte, den Vorlesungen von Dumas beizuwohnen. Auch trat er in regen Verkehr mit Gerhardt, der in jener Zeit die wasserfreien Säuren entdeckte. Nachdem er während $1^1/_2$ Jahren im Schloß Reichenau bei Chur als Assistent von A. von Planta zugebracht hatte, ging er in gleicher Eigenschaft nach London zu Stenhouse. Daselbst hat er freundschaftliche Beziehungen zu Williamson angeknüpft. Von seinen Lehr- und Wanderjahren sagte er bei Gelegenheit der ihm zu Ehren gegebenen 25jährigen Jubiläumsfeier der Benzoltheorie[2]): „Ursprünglich Schüler von Liebig, war ich zum Schüler von Dumas, Gerhardt und Williamson geworden; ich gehöre keiner Schule mehr an."

[1]) Im Nekrolog auf Pebal B. **20** c. 1000 (1887).
[2]) B. **23**, 1265 (1890).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0191-0 DFG

Im Jahre 1856 hat er sich in Heidelberg habilitiert und durch seine glänzenden Vorlesungen in hohem Maße zur Annahme der Typentheorie beigetragen. 1858 wurde er an die Universität Gent und 1867 nach Bonn berufen. An beiden Orten hat er als Lehrer und Forscher eine hervorragende Tätigkeit entwickelt, die nur in der letzten Zeit vor seinem am 13. Juli 1896 erfolgten Tode etwas abnahm. Eine große Zahl der Chemiker, die in Wissenschaft und Industrie Hervorragendes leisteten, sind seine Schüler gewesen. Viel größer aber noch ist die Zahl derjenigen, die man, obwohl sie nicht unmittelbar unter ihm sich ausgebildet haben, zu seinen Schülern im weiteren Sinn rechnen darf. Sein Lehrbuch, dessen erste Lieferung 1859 erschien, war damals für die Ausbildung der Chemiker von größter Bedeutung. „Wir waren alle in gewissem Sinne Kekulés Schüler. Der Acker, den seine Ideen gepflügt hatten, wurde von allen Seiten bebaut und trug unaufhörlich die reichsten Früchte", sagte Fittig in einer für den Gelehrtenkongreß in St. Louis (1904) entworfenen Rede[1]).

Wie klar Kekulé sofort den wahren Sinn der typischen Formeln erfaßte, zeigt die in London ausgeführte und 1854 veröffentlichte Untersuchung[2]): „Über eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren." Die Ansicht: „daß in der organischen Chemie die Reihe von Verbindungen, deren Typus der Schwefelwasserstoff ist, vollständig der Reihe des Wassers gleichlaufen müsse", veranlaßte ihn, „eine Reaktion aufzusuchen, welche gestatten würde, durch Einführen von Schwefel an Stelle des Sauerstoffs die Glieder der Wasserreihe in die der Schwefelwasserstoffreihe umzuwandeln". Nachdem er gefunden hatte, daß durch Einwirkung von P_2S_3 oder P_2S_5 auf Alkohol sich Merkaptan erhalten läßt, gelangte er zur Entdeckung der Thiacetsäure. Indem er deren Bildung mit der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Essigsäure vergleicht und dies durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$5\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + P_2S_5 = 5\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S + P_2O_5,$$

$$5\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} + 2\,PCl_5 = \frac{5\,C_2H_3OCl}{5\,HCl} + P_2O_5,$$

sagt er: „Man sieht in der Tat, daß die Zersetzung im wesentlichen dieselbe ist, nur zerfällt bei Anwendung der Chloride des Phosphors das Produkt in Chlorothyl[3]) und Salzsäure, während bei der Anwendung der Schwefelverbindungen des Phosphors beide Gruppen vereinigt bleiben; weil die den zwei Atomen Chlor äquivalente Menge

[1]) B. **44**, 136 (1904) im Nekrolog auf Fittig.
[2]) A. **90**, 309 (1854).
[3]) Kekulé benutzte den Williamsonschen Namen für Acetyl.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0192-6 DFG

Schwefel nicht teilbar ist. Ich glaube bei der Gelegenheit darauf aufmerksam machen zu müssen, daß die neue (Gerhardtsche) Schreibweise der Formeln wirklich ein besserer Ausdruck der Tatsachen ist, wie die seither gebräuchliche Schreibart. — Es ist eben nicht nur Unterschied in der Schreibweise, vielmehr wirkliche Tatsache, daß 1 Atom Wasser 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff enthält, und daß die einem unteilbaren Atom Sauerstoff äquivalente Menge Chlor durch 2 teilbar ist, während der Schwefel, wie der Sauerstoff selbst, zweibasisch ist, so daß 1 Atom äquivalent ist 2 Atomen Chlor."

Wie intensiv sich Kekulé schon während seines Londoner Aufenthalts mit der Weiterentwicklung dieser Ansichten beschäftigte und wie dann plötzlich, als er an einem Abend von einem Besuch bei seinem Freunde Hugo Müller nach Hause fuhr, die Ideen, welche zur Aufstellung der Strukturtheorie führten, in seinem Hirne auftauchten, hat er in der Festsitzung 1890 folgendermaßen geschildert[1]: „An einem schönen Sommertage fuhr ich mit dem letzten Omnibus durch die zu dieser Zeit öden Straßen der sonst so belebten Weltstadt, auf dem Dach des Omnibus, wie immer. Ich versank in Träumereien. Da gaukelten vor meinen Augen die Atome. Ich hatte sie immer in Bewegung gesehen, jene kleine Wesen, aber es war mir nie gelungen, die Art ihrer Bewegung zu erlauschen. Heute sah ich, wie vielfach zwei kleinere sich zu Pärchen zusammenfügten; wie größere zwei kleine umfaßten, noch größere drei und selbst vier der kleineren festhielten, und wie sich alles in wirbelndem Reigen drehte. Ich sah, wie größere eine Reihe bildeten. Der Ruf des Kondukteurs: Clapham road[2]) erweckte mich aus meinen Träumereien, aber ich verbrachte einen Teil der Nacht, um wenigstens Skizzen jener Traumgebilde zu Papier zu bringen. So entstand die Strukturtheorie."

Kekulé übereilte sich nicht, diese Ideen zu veröffentlichen, sondern ließ sie vorher längere Zeit reifen. Inzwischen hatte er eine Untersuchung unternommen, um die Konstitution des Knallquecksilbers aufzuklären[3]). In einer Anlehnung an eine schon von Gerhardt in seinem Précis aufgestellte Formel ging er von der Ansicht aus, daß diese Substanz als $C_2(NO_4)C_2NHg_2$ ($C = 6$ und $O = 8$) anzusehen sei und fand eine Bestätigung in dem Verhalten derselben gegen Chlor. Dadurch gelangte er zur Aufstellung des Grubengastypus. „Diese Formel zeigt auf den ersten Blick, daß das Knallquecksilber in seiner Zusammensetzung die größte Ähnlichkeit zeigt mit einer großen Anzahl von bekannten Körpern, zu denen z. B. das Chloroform gehört. Man könnte es betrachten als nitriertes Chloro-

[1]) B. **23**, 1306 (1890).
[2]) Straße, in der Kekulé wohnte.
[3]) A. **101**, 200 (1857).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0193-2 DFG

form, in welchem das Chlor um Teil durch Cyan, zum Teil durch Quecksilber ersetzt ist. Zu demselben Typus können die folgenden Verbindungen gerechnet werden:

C_2HHHH Sumpfgas,
C_2HHHCl Chlormethyl usw.,
$C_2HClClCl$ Chloroform usw.,
$C_2(NO_4)ClClCl$ Chlorpikrin,
$C_2(NO_4)(NO_4)ClCl$ Marignacs Öl,
$C_2HHH(C_2N)$ Acetonitril,
$C_2ClClCl(C_2N)$ Trichloracetonitril,
$C_2(NO_4)HgHg(C_2N)$ Knallquecksilber."

Anknüpfend hieran sagte Kerkulé: „Indem ich diese Körper demselben Typus zuzähle, gebrauche ich dieses Wort nicht im Sinne der Gerhardtschen Unitätstheorie, sondern in dem Sinne, in dem es zuerst von Dumas gelegentlich seiner folgenreichen Untersuchungen über die Typen gebraucht wurde. Ich will dadurch wesentlich die Beziehungen andeuten, in denen die genannten Körper zueinander stehen."

Auffallend ist es, daß Kekulé, der drei Jahre vorher so energisch für Gerhardts Atomgewichte eintrat, bei dieser Gelegenheit wieder die Äquivalente benutzte. Wie Herr Geheimrat Anschütz so freundlich war mir mitzuteilen, hat sich Kekulé darüber später in einer nicht veröffentlichten, aber im Manuskript erhaltenen Abhandlung folgendermaßen ausgesprochen: „Wenn ich in meiner Mitteilung über das Knallquecksilber wieder die alte Schreibweise benutzte, so geschah dies, weil ich den Zeitgenossen ohne Kommentar verständlich sein wollte, und weil es mir in dieser Abhandlung nicht auf Valenzbetrachtungen (die ich gerade damals zu veröffentlichen im Begriff stand), sondern nur auf Darlegung meiner Ansichten über die Konstitution des Knallquecksilbers und seinen Beziehungen zu anderen Körpern des Typus Sumpfgas ankam."

Kekulé hat dann in der einige Monate später erschienenen Abhandlung[1]) „Über die sogenannten gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radikale" die Ansichten, die er selbst als eine weitere Ausführung der Ideen von Williamson, Odling und Gerhardt bezeichnete, ausführlich dargelegt. Unter der Überschrift „Idee der Typen" entwickelt er folgende, für den wahren Sinn der Typen und für die Valenzlehre grundlegende Sätze: „Die Zahl der mit einem Atom verbundenen Atome anderer Elemente (oder Radikale) ist abhängig von der Basizität oder Verwandtschaftsgröße

[1]) A. **104**, 129 (1857).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0194-7 DFG

der Bestandteile. Die Elemente zerfallen in dieser Beziehung in drei Hauptgruppen:

1. Einbasische oder einatomige (I), z. B. H, Cl, Br, K,
2. zweibasische oder zweiatomige (II), z. B. O, S,
3. dreibasische oder dreiatomige (III), z. B. N, P, As.

Daraus ergeben sich die drei Haupttypen:

$$\mathrm{I} + \mathrm{I} \qquad \mathrm{II} + 2\,\mathrm{I} \qquad \mathrm{III} + 3\,\mathrm{I},$$

oder in einfachen Repräsentanten

$$HH \qquad OH_2 \qquad NH_3.\text{“}$$

In einer Fußnote fügte Kekulé hinzu: „Der Kohlenstoff ist, wie sich leicht zeigen läßt und worauf ich später ausführlich eingehen werde, vierbasisch oder vieratomig; d. h. 1 Atom Kohlenstoff C = 12 ist äquivalent 4 Atomen H.“ In diesem Satz ist zum ersten Male bestimmt ausgesprochen, daß der Kohlenstoff vieratomig oder, wie wir jetzt richtiger sagen, vierwertig ist[1]).

Wie vor ihm Frankland, spricht sich Kekulé jetzt dahin aus, daß die „sogenannten gepaarten Verbindungen nicht anders zusammengesetzt sind wie die übrigen chemischen Verbindungen; sie können in derselben Weise auf Typen bezogen werden, in welchen H vertreten ist durch Radikale“. Er zeigte, daß sie sich auf multiple oder gemischte Typen beziehen lassen, wie dies schon von Williamson für Chlorschwefelsäure und von Odling für die unterschweflige Säure geschehen ist, indem der Zusammenhang im Molekül durch mehratomige Radikale bewirkt wird, wie folgende Beispiele zeigen:

Typus

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2'' \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Sulfobenzolsäure

Typus

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O \end{matrix}$$

Oxaminsäure

In seinem Lehrbuch sagte Kekulé im Anschluß an diese Erörterungen: „Es wäre deshalb offenbar am geeignetsten, den Begriff

[1]) Die Bezeichnungen monatomique, biatomique usw. hat Gaudin 1833 in der S. 161 zitierten Abhandlung in die Wissenschaft eingeführt, um die Anzahl der Atome in den Molekülen anzugeben. In demselben Sinn haben sie dann Gmelin und Clausius benutzt. In den chemischen Abhandlungen bürgerte sich aber die Gewohnheit ein, mit diesen Worten die Sättigungskapazität der Radikale, die Wertigkeit der Alkohole und nun auch die der Elemente zu bezeichnen. Erlenmeyer machte zuerst 1860 (Z. **3**, 540) den zweckmäßigen Vorschlag, dieselben durch einwertig, zweiwertig usw. zu ersetzen. Die Ausdrücke univalent, bivalent usw. rühren von L. Meyer her Moderne Theorie der Chemie S. 67 [1864]).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0195-3 DFG

und die Bezeichnung gepaart vollständig aufzugeben." In derselben Abhandlung aus dem Jahre 1857 hat er in dem Abschnitt über die Basizität der Radikale nochmals den Kohlenstoff als vierwertig bezeichnet, aber die Frage, wie es sich hiermit in den mehr wie ein Atom dieses Elements enthaltenden Verbindungen verhält, noch nicht erwähnt. Dieses Problem wurde im darauffolgenden Jahre fast gleichzeitig von ihm und von Couper durch die Lehre von der Atomverkettung gelöst.

Im Maiheft 1858 der Annalen erschien dann Kekulés klassische Abhandlung[1]) „Über die Konstitution und Metamorphosen der chemischen Verbindungen und die chemische Natur des Kohlenstoffs", in der er jetzt sich dafür ausspricht, daß bei der Beurteilung der chemischen Konstitution nicht bei den Radikalen stehenzubleiben ist. „Ich halte es für nötig und bei dem jetzigen Stand der chemischen Kenntnisse für viele Fälle für möglich, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen." Nachdem er auch in dieser Abhandlung darauf hingewiesen, daß in den einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs immer ein Atom desselben vier einatomige oder zwei zweiatomige Elemente bindet und dies zu der Ansicht führt, daß der Kohlenstoff „vieratomig" ist, hat er auf S. 154 die kohlenstoffreicheren Verbindungen besprochen.

„Für Substanzen, die mehrere Atome Kohlenstoff enthalten, muß man annehmen, daß ein Teil der Atome wenigstens ebenso durch die Affinität des Kohlenstoffs in der Verbindung gehalten werde, und daß die Kohlenstoffatome selbst sich aneinanderlagern, wobei natürlich ein Teil der Affinität des einen gegen einen ebenso großen Teil der Affinität des anderen gebunden wird. Der einfachste und deshalb wahrscheinlichste Fall einer solchen Aneinanderlagerung von zwei Kohlenstoffatomen ist nun der, daß eine Verwandtschaftseinheit des einen Atoms mit einer des anderen gebunden ist. Von den 2×4 Verwandtschaftseinheiten der 2 Kohlenstoffatome werden also zwei verbraucht, um die beiden Atome zusammenzuhalten; es bleiben mithin 6 übrig, die durch Atome anderer Elemente gebunden werden können. Treten mehr als zwei Kohlenstoffatome in derselben Weise zusammen, so wird für jedes weiter hinzutretende die Basizität der Kohlenstoffgruppe um zwei Einheiten erhöht. Die Anzahl der mit n Atomen Kohlenstoff, die in dieser Weise aneinandergelagert sind, verbundenen Wasserstoffatome (chemische Einheiten) wird also ausgedrückt durch:

$$n(4 - 2) + 2 = 2n + 2 .\text{"}$$

[1]) A. **106**, 129 (1858); 16. März 1858 gezeichnet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0196-9 DFG

Als Kohlenstoffskelett einer Verbindung bezeichnete Kekulé die auf diese Weise unter sich verbundenen Kohlenstoffatome. Durch Formeln hat er dies 1858 noch nicht veranschaulicht, sondern erst im folgenden Jahre in der ersten Lieferung seines Lehrbuchs hierzu schematische Figuren benutzt, worauf im zweinundvierzigsten Kapitel zurückzukommen ist.

In betreff der Verbindungen, die außer Kohlenstoff noch andere mehrwertige Elemente enthalten, weist er darauf hin, daß nur ein Teil von deren Verwandtschaftseinheiten an Kohlenstoff gebunden zu sein braucht, wie z. B. im Alkohol oder Äthylamin. Auch können diese Elemente zwei oder mehrere Kohlenstoffgruppen zusammenhalten, wie in den Anhydriden, den sekundären und tertiären Aminen. Um dies anzudeuten, benutzt er „die typische Schreibsweise", wie z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N\,.$$

Der Angabe, daß für eine große Zahl organischer Verbindungen die einfachste Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome angenommen werden kann, fügte er hinzu: „Andere enthalten so viel Kohlenstoffatome im Molekül, daß für sie eine dichtere Aneinanderlagerung des Kohlenstoffs angenommen werden muß." Als Beispiel verweist er auf das Benzol und das Naphthalin.

In derselben Abhandlung hat Kekulé in dem Abschnitt über chemische Metamorphosen auch in geistreicher Weise die Vorgänge, die man gewohnt ist, als wechselseitige Zersetzung oder doppelten Austausch zu bezeichnen, besprochen. Darauf hinweisend, daß von Gerhardt diese auf alle chemischen Vorgänge ausgedehnt worden ist, sagt er auf S. 140: „Sie ist aber, abgesehen von den Additionen, auch auf eine Anzahl anderer Metamorphosen nicht anwendbar, und gibt außerdem nicht eigentlich eine Vorstellung von dem, was während der Reaktion vor sich geht, kann vielmehr zu der offenbar irrigen Vorstellung Veranlassung geben, als existieren die Radikale und Atome während des Austausches, während sie gewissermaßen unterwegs sind, in freiem Zustand. Die einfachste und auf alle chemischen Metamorphosen anwendbare Vorstellung ist die folgende:

Wenn zwei Moleküle aufeinander einwirken, so ziehen sie sich zunächst, vermöge der chemischen Affinität, an und lagern sich aneinander; das Verhältnis zwischen den Affinitäten der einzelnen Atome veranlaßt dann, daß Atome in stärksten Zusammenhang kommen, die vorher den verschiedenen Molekülen angehört hatten. Deshalb zerfällt die Gruppe, welche, nach einer Richtung geteilt, sich aneinandergelagert hatte, jetzt, indem Teilung nach anderer Richtung stattfindet:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0197-5 DFG

vor	während	nach
a | b	a b	a b
a_1 | b_1	$a_1 b_1$	$a_1 b_1$.

Vergleicht man dann das Produkt mit dem (angewandten) Material, so kann die Zersetzung als wechselseitiger Austausch aufgefaßt werden." Er fügte nach Besprechung verschiedener Beispiele hinzu: „Sind die sich zersetzenden Moleküle komplizierter zusammengesetzt, so ist es möglich, daß solche Spaltungen gleichzeitig nach verschiedenen Richtungen vor sich gehen."

Unabhängig von Kekulé und fast gleichzeitig ist Couper[1]) zur Hypothese von der Atomverkettung gelangt, seine am 14. Juni 1858 der Akademie vorgelegte Abhandlung[2]): „Sur une nouvelle Théorie chimique", hatte er schon vor Eintreffen des Maiheftes der Annalen übergeben. So durfte er annehmen, daß seine Ansicht über Atomverkettung vorher noch nicht ausgesprochen worden sei. In betreff der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs hat er aber keinen derartigen Anspruch erhoben. Bei seinen Darlegungen ist er von den Anziehungskräften der Elemente ausgegangen: „Je remonte aux éléments eux-mêmes dont j'étudie les affinités réciproques." Er unterscheidet dann zwei Arten von Affinitäten:

„1° L'affinité de degré; 2° l'affinité éléctive. J'entends par affinité de degré, l'affinité qu'un élément exerce sur un autre avec lequel il se combine en plusieurs proportions définies." Couper nimmt für Kohlenstoff wechselnde Valenz an: „Je trouve qu'il exerce son pouvoir de combinaison en deux degrés. Ces degrés sont représentés par CO^2 et CO^4, c'est-à-dire par l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, en adoptant pour les équivalents du carbone et de l'oxygène les nombres 12 et 8. Je nomme affinité éléctive, celle que différents éléments exercent les uns sur les autres, avec des intensités différentes. — Les traits qui caractérisent cette affinité élective du carbone sont les suivants:

1° Il se combine avec des nombres d'équivalents égaux d'hydrogène, de chlore, d'oxygène, de soufre etc. qui peuvent se remplacer mutuellement pour pouvoir satisfaire son pouvoir de combinaison.

---

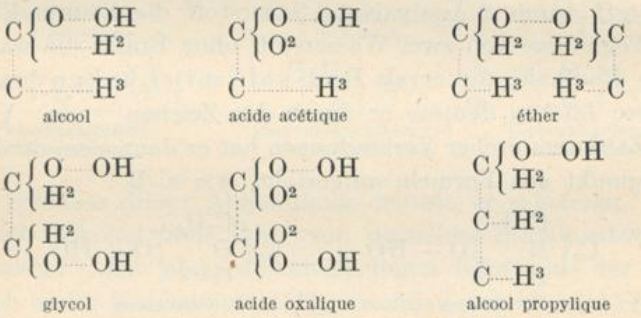
[1]) Archibald Couper (1831—1892), zu Townhead in Schottland geboren, hat zuerst in Glasgow und Berlin studiert, ist dann 1856 in das Würtzsche Laboratorium eingetreten, wo er Arbeiten über Benzolderivate und Salicylsäure ausführte. In Paris hat er auch seine Abhandlung über eine neue chemische Theorie verfaßt. Im Herbst 1858 nach Schottland zurückgekehrt, erkrankte er und mußte eine Nervenheilanstalt aufsuchen. Obwohl nach einigen Monaten als geheilt entlassen, blieb er bis zu seinem Tod zu geistiger Arbeit unfähig. Eine ausführliche Schilderung seines Lebens und seiner Publikationen hat Anschütz in Proc. Soc. Edinburgh **29**, 194 (1909) und Archiv f. Geschichte d. Naturw. **11**, 219 veröffentlicht.

[2]) C. r. **46**, 1157 (1858).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0198-1 DFG

2⁰ Il entre en combinaison avec lui-même. Ces deux propriétés suffisent à mon avis pour expliquer tout ce que la chimie organique offre de caractéristique. Je crois que la seconde est signalée ici pour la première fois."

Eine eigentümliche Ansicht hat er über den Sauerstoff aufgestellt, durch die seine Formeln weniger klar erschienen und durch die auch damals die Annahme derselben erschwert wurde, wie aus einer Kritik von Butlerow[1]) hervorgeht. Couper machte die Annahme, daß in den organischen Verbindungen immer zwei Atome Sauerstoff unter sich verbunden sind und daher dieses Element als O = 8 zweiwertig sei. „En ce qui concerne l'oxygène, j'admets qu'un atome de ce corps en combinaison exerce une affinité puissante sur un second atome d'oxygène qui lui-même est combiné à un autre élément." In betreff der Wertigkeit des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs sagt er: „La puissance de combinaison la plus élevée que l'on connaisse pour le carbone est celle du second degré, c'est-à-dire 4. La puissance de combinaison de l'oxygène est représentée par 2." Seine Ansichten hat er dann durch Formeln erläutert, in denen er den Zusammenhang der Atome durch Punktlinien und in der späteren ausführlichen Abhandlung[2]) durch Striche veranschaulichte. Er hat also, wie folgende Formeln zeigen, zuerst die Schreibweise angewandt, die bei den Strukturformeln später in Gebrauch kam.



In der zweiten Abhandlung, in der er für eine größere Zahl von Verbindungen Strukturformeln aufstellte, hat er mit Ausnahme eines Beispiels, das die Cyanursäure betrifft, nur solche Formeln gegeben, in denen der Kohlenstoff vierwertig funktioniert. An der weiteren Entwicklung der neuen Lehre war es ihm durch sein Schicksal versagt, sich zu beteiligen. In den Jahren 1859 und 1860 war es daher nur Kekulé, der durch sein Lehrbuch die Strukturtheorie weiter ausbaute. Von da an haben auch andere Chemiker, wie im zweiundvierzigsten Kapitel angegeben ist, daran teilgenommen.

[1]) A. **110**, 51 (1859).
[2]) A. ch. [3] **53**, 469 (1858).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0199-9 DFG

Vierunddreißigstes Kapitel.

Die neuere Radikaltheorie.

In demselben Jahrzehnt, in dem die Typentheorie aufgestellt wurde, ist auch die Radikaltheorie in bedeutsamer Weise fortgeschritten. In den Jahren 1853 und 1854 hatte Rochleder[1]) in zwei theoretischen Abhandlungen den Gedanken entwickelt, daß sich alle organischen Radikale von dem Methyl, C_2H_3, als Stammradikal durch stufenweisen Ersatz des Wasserstoffs durch Methyl oder durch Phenyl herleiten lassen, wie er es durch folgende Formeln veranschaulichte[2]):

$$C_2\left(\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right., \quad C_2\left(\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right., \quad C_2\left(\begin{matrix}C_2H_2\\H\\H\end{matrix}\right.\left(\begin{matrix}C_2H_2\\H\\H\end{matrix}\right.\left(\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Stammradikal — Äthyl — Amyl

$$C_2\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right., \quad C_2\left(\begin{matrix}C_2H_3\\O\\O\end{matrix}\right., \quad C_2\left(\begin{matrix}C_2H_3\\\square\\\square\end{matrix}\right., \quad C_2\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\O\\O\end{matrix}\right..$$

Benzogenyl (Benzyl) — Acetyl — Vinyl — Benzoyl

Von diesen Radikalen leitete er durch Ersatz zweier Äquivalente Wasserstoff durch 2 Äquivalente Sauerstoff die Säureradikale und durch Wegnahme von zwei Wasserstoff ohne Erastz die wasserstoffärmeren Radikale, die er als Radikale mit Lücken bezeichnete, ab. Diese Lücken deutete er durch das Zeichen □ an. Von einer großen Zahl organischer Verbindungen hat er dann vom dualistischen Gesichtspunkt aus Formeln aufgestellt, wie z. B.:

$$C_2\left(\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right)O + HO, \qquad C_2\left(\begin{matrix}C_2H_3\\O\\O\end{matrix}\right)O + HO,$$

Alkohol — Essigsäure

$$C_2\left(\begin{matrix}C_2H_3\\\square\\\square\end{matrix}\right)O + HO, \qquad C_2\left(\begin{matrix}C_2H_3\\O\\O\end{matrix}\right.\left(\begin{matrix}C_2H_3\\\square\\\square\end{matrix}\right)O + HO.$$

Aldehyd — Acrylsäure

[1]) Friedrich Rochleder (1819—1874), zu Wien geboren, hatte Medizin studiert und auch als Mediziner promoviert, sich dann dem Studium der Chemie zugewandt und im Jahre 1842 in Liebigs Laboratorium gearbeitet. Zuerst Professor an der technischen Akademie in Lemberg, wurde er 1849 in Prag und 1870 in Wien Redtenbachers Nachfolger. Als hauptsächlichste Lebensarbeit hatte er botanisch einander nahestehende Pflanzen chemisch untersucht und in dieser Richtung mit Ausdauer und Erfolg gewirkt. Daß er sich gern mit theoretischen Spekulationen beschäftigte, ist auch von Hlasiwetz in dem Nachruf (B. **8**, 1702) hervorgehoben worden.

[2]) Mitt. der Wiener Akad. **11**, 852 (1853) und **12**, 727 (1854).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0200-5 DFG

Ein Urteil über die Wertigkeit der Elemente hat Rochleder nicht ausgesprochen, auch vertrat er noch die Ansicht, „daß die Radikale wirklich existieren". Indem er bei seinen Formeln bis auf das Methyl zurückging, war er damals der Typentheorie vorangeeilt. Doch schadete er seinen Ansichten dadurch, daß er noch an der dualistischen Auffassung festhielt, die auf dem Gebiet der organischen Chemie anfing überwunden zu werden, und daß er im Zusammenhang mit seinen theoretischen Betrachtungen keine experimentellen Arbeiten ausführte. Ob seine Abhandlungen einen Einfluß ausgeübt haben, läßt sich aus der Literatur nur für die wasserstoffärmeren Verbindungen ersehen. Die Bezeichnung von Verbindungen mit Lücken wurde von verschiedenen Chemikern und namentlich von Berthelot angenommen.

Nachdem Kolbe sich Franklands Ansicht, daß die Annahme von gepaarten Verbindungen aufzugeben ist, angeschlossen hatte, bezeichnete er 1857 die fetten und aromatischen Säuren sowie die Aldehyde und Acetone als Derivate der Kohlensäure und stellte folgende Formeln auf[1]):

$2\,HO\,,\ C_2O_4$ Carbonsäure (Kohlensäure)

Einbasische Säuren	Aldehyde	Acetone
$HO\,,\ (C_2H_3)\ C_2O_3$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O_2$
Methylcarbonsäure (Essigsäure)	Methylhydrocarbonoxyd (Aldehyd)	Dimethylcarbonoxyd (Aceton)
$HO\,,\ (C_{12}H_5)\ C_2O_3$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}C_2O_2$
Phenylcarbonsäure (Benzoesäure)	Phenylhydrocarbonoxyd (Benzoylwasserstoff)	Diphenylcarbonoxyd (Benzophenon)

Am Schlusse dieser Abhandlung deutete er schon an, daß sich wohl auch Alkohol und Äther von derselben Stammsubstanz herleiten lassen. „Die obigen Betrachtungen führen zu der weiteren Frage, ob in der Kohlensäure C_2O_4, nachdem bereits zwei Sauerstoffatome durch positive Radikale ersetzt sind, nicht auch ein drittes Sauerstoffatom eine gleiche Substitution erfahren könne. Wenn diese Annahme statthaft ist, so würden sich der Äther und die Alkohole einfach auf Kohlensäure zurückführen lassen." Genau zu derselben Zeit, zu der Kekulé den Sumpfgastypus aufstellte, hat also Kolbe eine Reihe organischer Verbindungen von der Kohlensäure abgeleitet. Beide Abhandlungen sind mit dem Datum Dezember 1856 versehen.

Drei Jahre später hat Kolbe seine hervorragende Abhandlung[2]) „Über die natürlichen Zusammenhänge der organischen mit den

[1]) A. **101**, 257 (1857).
[2]) A. **113**, 293 (1860).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0201-1 DFG

unorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemäßen Klassifikation der organischen Körper" veröffentlicht. Nachdem er sich am Anfang derselben gegen die Gerhardtschen Typen und namentlich gegen die gemischten Typen ausgesprochen, bezeichnete Kolbe als Ausgangspunkt seiner Betrachtungen den Grundsatz: „Die chemischen organischen Körper sind durchweg Abkömmlinge unorganischer Verbindungen und aus diesen, zum Teil direkt, durch wunderbar einfache Substitutionsprozesse entstanden." Er führte als Beweis an: „Es ist besonders Wanklyns Entdeckung der Umwandlung der Kohlensäure in Propionsäure und Essigsäure, wodurch die Ansicht daß die fetten und verwandten Säuren, die Aldehyde, die Acetone, die Alkohole usw. Derivate der Kohlensäure sind, eine Hauptstütze gewinnt." Wanklyn hatte 1858[1]) gefunden, daß bei Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumäthyl Propionsäure entsteht und 1859 gezeigt[2]), daß sich in analoger Weise Essigsäure aus Natriummethyl erhalten läßt.

Indem Kolbe jene Betrachtungen weiter entwickelte, gelangte er auf S. 306 zu seiner genialen Prognose neuer Alkoholarten: „Denken wir uns, daß in den Alkoholen eins resp. zwei der beiden selbständigen Wasserstoffatome durch ebenso viele Atome Methyl, Äthyl usw. substituiert werden, so resultieren neue alkoholartige Verbindungen von folgender Zusammensetzung:

$$HO \cdot \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix} \right\} C_2, O \text{ normaler Alkohol}$$

$$HO \cdot \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix} \right\} C_2, O \text{ einfach-methylierter Alkohol}$$

$$HO \cdot \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} C_2, O \text{ zweifach-methylierter Alkohol}$$

$$HO \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} C_2, O \text{ methyl-äthylierter Alkohol.}$$

Der einfach-methylierte Alkohol würde nur isomer nicht identisch sein mit dem Propylalkohol:

$$HO \cdot \left\{ \begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix} \right\} C_2, O .$$

Ich glaube, daß, sobald man nur anfängt, diesen Gegenstand experimentell zu bearbeiten, die Entdeckung derselben nicht lange ausbleiben wird. Es läßt sich sogar ihr chemisches Verhalten schon

[1]) C. r. **47**, 417 (1858).
[2]) A. **111**, 234 (1859).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0202-7 DFG

in mehreren Punkten vorausbestimmen." Er führte unter anderem an, daß der einfach-methylierte Alkohol (Isopropylalkohol) bei der Oxydation Aceton liefern werde.

Die zweibasischen organischen Säuren leitete Kolbe von zwei und die dreibasischen von drei Atomen Kohlensäure her. Nur die ursprüngliche Schreibweise seiner Formeln änderte er von da an in folgender Weise etwas ab:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{HO \cdot (C_2H_3)[C_2O_2]O}; \qquad \underset{\text{Bernsteinsäure}}{2\,HO(C_2H_4)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}.$$

Entsprechend der schon von Mitscherlich angenommenen Analogie zwischen Benzoesäure und Benzolsulfonsäure, stellte er für diese Säuren die Formeln

$$\underset{\text{Benzoesäure}}{HO(C_{12}H_5)[C_2O_2]O} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Phenylschwefelsäure}}{HO(C_{12}H_5)[S_2O_4]O}$$

auf. Berücksichtigt man noch seine Ansicht über die Oxy- und Aminosäuren, wie z. B.

$$\underset{\text{Oxyessigsäure}}{HO\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2]O}; \qquad \underset{\text{Amidoessigsäure}}{HO\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2]O},$$

so sieht man, daß seine Formeln damals in klarerer Weise die Beziehungen der organischen Säuren zueinander veranschaulichen, als es bei den typischen der Fall war. Modifiziert man Kolbes Schreibweise entsprechend unseren Atomgewichten, so gelangt man zu Formeln, die der Strukturtheorie entsprechen, z. B. für Essigsäure und Oxyessigsäure zu den folgenden:

$$(CH_3)[CO]OH \quad \text{und} \quad (CH_2 \cdot OH)[CO]OH.$$

In der Form nur etwas verschieden, erteilte Volhard, bei Veröffentlichung der im Marburger Laboratorium ausgeführten Synthese des Sarkosins[1]), dieser Verbindung die Formel:

$$CO\left\{\begin{matrix}CH_2\\HO\end{matrix}\right.\left(\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}N\Big).$$

Wie sehr am Anfang der sechziger Jahre das Vertrautsein mit Kolbes Ansichten das Verständnis der Strukturtheorie erleichterte, lernte der Verfasser dieses Buches aus eigener Erfahrung schätzen.

Kolbe selbst hat aber die Übereinstimmung seiner Formeln mit den Strukturformeln auch noch bestritten, nachdem er 1869 die neuen Atomgewichte angenommen hatte. Er betonte damals und auch noch später, daß, seiner Ansicht nach, die Radikale ebenso

[1]) A. **123**, 261 (1862).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0203-3 DFG

selbständig bestehende Individuen sind wie die Atome. Auch nahm er an, daß die Atome in den Molekülen eine bestimmte Rangordnung besitzen, so sagte er z. B. 1870[1]): „Jede chemische Verbindung besitzt, was schon Berzelius als selbstverständlich annahm, ein dominierendes Haupt (Stammradikal), welches die Glieder beherrscht und auch die Glieder wie die Teile derselben haben unter sich nicht immer gleichen Rang noch gleiche Funktionen.“ Nach Kolbe sind z. B. $\underline{C}H_3(NH_2)$ und $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ nicht identisch; in der ersteren ist der Kohlenstoff, dagegen in der zweiten der Stickstoff das Haupt, die erstere ist ein Derivat des Methans und die zweite ein Abkömmling des Ammoniaks. So nahm er Isomeriemöglichkeiten an, für die er aber keine experimentellen Erfahrungen anführen konnte und für die auch später keine aufgefunden wurden.

Fünfunddreißigstes Kapitel.

Die mehratomigen Alkohole und die Konstitution der Fette.

Zwischen der Veröffentlichung von Chevreuls Buch über die animalischen Fette und den Arbeiten Berthelots über diese wichtigen Substanzen liegt ein Zeitraum von dreißig Jahren. Während derselben beschäftigten sich die Chemiker, welche dieses Gebiet bearbeiteten, wesentlich, dem Beispiel Chevreuls folgend, mit der Untersuchung der Säuren und weniger mit der des Glycerins. Obwohl diese Arbeiten dem vorhergehenden Jahrzehnt angehören, wurde des Zusammenhangs wegen deren Besprechung für dieses Kapitel aufgeschoben. Verschiedene neue namentlich in den vegetabilischen Ölen enthaltene Säuren, wie die Ricinusölsäure, die Leinölsäure usw. wurden aufgefunden.

Da nun in den die fetten Säuren betreffenden Abhandlungen manche Widersprüche sich zeigten, so veranlaßte Liebig, als er mit Abfassung seines Handbuchs beschäftigt war, mehrere junge Chemiker, dieselben zu untersuchen. So entstanden die im Jahre 1840 veröffentlichten Arbeiten von Redtenbacher, Bromeis, Varrentrapp und H. Meyer über Stearin-Margarin-Öl- und Elaidinsäure. Denselben verdanken wir eine Reihe wertvoller Ermittlungen. In betreff der Zusammensetzung waren sie aber wegen des zu hohen Atomgewichts für Kohlenstoff noch nicht zu richtigen Formeln gelangt. So kam es auch, daß Fremy[2]) für die aus Palmöl isolierte

[1]) J. pr. [2] **1**, 294 (1870).

[2]) Edmond Fremy (1814—1894), in Versailles geboren, war Schüler von Gay-Lussac und Pelouze. An Stelle des letzteren wurde er Repetent an der Ecole polytechnique. Später wurde er Professor am Musée d'histoire naturelle. Seine Unter-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0204-8 DFG

Säure, obwohl sie im Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften der Margarinsäure entsprach, annahm, sie sei neu, weshalb er sie als acide palmitique bezeichnete. Er hatte ihr die Formel $C^{64}H^{64}C^{8}$ erteilt, die aber nicht mehr seiner Analyse entsprach, wenn man sie nach C = 75 umrechnet. Wie er kurze Zeit nach der Veröffentlichung von Dumas und Stas über das Atomgewicht des Kohlenstoffs angab, hatte er bei seiner Analyse, wie es damals noch häufig geschah, die Verbrennung nur mit Kupferoxyd ausgeführt. Als er dieselbe jetzt unter Hilfe von Sauerstoff wiederholte, gelangte er[1]) zu der gleichen Formel, die er vorher aus der nicht ganz richtigen Analyse abgeleitet hatte.

Auf Grund der Umrechnung der älteren Analysen zeigte Gerhardt[2]), daß die von Dumas aus Cetylalkohol dargestellte acide éthalique und die von Varrentrapp durch Schmelzen von Öl- und von Elaidinsäure erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 62° mit Palmitinsäure identisch ist und nahm für diese Säure, entsprechend seiner Atomgewichte die vereinfachte Formel $C^{16}H^{32}O^{2}$ an. Ebenso fand er, daß für Ölsäure sowie für Elaidinsäure bei Neuberechnung der Analysen sich die Zusammensetzung $C^{18}H^{34}O^{2}$ ergibt, und nahm, der Zeit vorauseilend, an, daß dieselben nicht als eigentliche Isomere, sondern als physikalische Modifikationen anzusehen sind: „Les analyses les plus récentes qu'on a faites de l'acide oléique et de l'acide élaidique me semblent indiquer que ce ne sont que des modifications physiques d'un seul et même corps, leur transformation en acétate et éthalate par la potasse en fusion vient entièrement à l'appui de ma manière de voir."

Aus einer Arbeit von Gottlieb[3]), der gleichfalls die richtige Zusammensetzung von Öl- und Elaidinsäure ermittelte, sei noch erwähnt, daß dieser Chemiker zum ersten Male beobachtet hat, daß der Schmelzpunkt eines Gemisches zweier organischen Substanzen tiefer liegen kann als der Schmelzpunkt der am niedrigsten schmelzenden. Er war daher, wie er angab, über die Natur einer aus Gänsefett erhaltenen, bei 58° schmelzenden Säure „durch längere Zeit im Zweifel, indem man bei einem Gemenge von Talg- und Margarinsäurehydrat einen Schmelzpunkt vorauszusetzen berechtigt war, welcher etwa in der Mitte der Schmelzpunkte der beiden Säuren liegt". Er hat dann von neun, in verschiedenen Verhältnissen dargestellten Gemengen dieser Säuren die Schmelzpunkte bestimmt und

suchungen auf dem Gebiet der organischen Chemie betreffen wesentlich vegetabilische Stoffe, auch hatte er schon Arbeiten über die Farbstoffe der Blumen ausgeführt. Mit Pelouze zusammen verfaßte er ein umfangreiches Lehrbuch der Chemie.

[1]) C. r. **11**, 872 (1840).

[2]) Précis II, 304 und 343 (1845).

[3]) A. **57**, 36 (1846).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0205-4 DFG

gefunden, daß die Temperatur 58° einem Gemisch gleicher Teile beider Säuren entspricht.

Bei der Feststellung der Formeln durch Umrechnung älterer Analysen war Gerhardt, der für Stearinsäure zu $C_{19}H_{38}O_2$ und Margarinsäure zu $C_{17}H_{34}O_2$ gelangte, weniger glücklich. So war es Heintz[1]) vorbehalten, endgültig für diese beiden Säuren nachzuweisen, welche Stelle sie in der homologen Reihe der Ameisensäure einnahmen. Entprechend C = 6 und O = 8 stellte er für Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$ und für Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ auf und knüpfte hieran die Bemerkung, daß wahrscheinlich bei allen durch Verseifung der Fette erhaltenen Säuren die Anzahl der Kohlenstoffatome durch vier teilbar sei. Nach unseren jetzigen Formeln entspricht diese einer durch zwei teilbaren Zahl. In betreff der Margarinsäure gab er, gestützt auf den Schmelzpunkt, an, daß die von Chevreul beschriebene Säure Palmitinsäure gewesen sei, die noch 10% Stearinsäure enthalten habe. Es war ihm durch weitere Reinigung gelungen, sie aus den Fetten, mittels der von ihm angewandten Methode partieller Fällung, ebenso rein zu erhalten wie Varrentrapp seine bei 62° schmelzende aus Ölsäure dargestellte Säure.

Heintz hat durch seine Arbeit wesentlich dazu beigetragen, daß der Name Palmitinsäure bevorzugt wurde, doch blieb auch die Bezeichnung Margarinsäure noch längere Zeit in Gebrauch. Es wäre wohl richtiger gewesen, den alten von Chevreul gegebenen Namen beizubehalten. Immerhin hat das Wort Palmitinsäure den Vorzug, daß es, wie die Namen der anderen, in den Fetten vorkommenden Säuren, von einem Naturprodukt abgeleitet ist. Wie im Handel das Wort Benzin auf eine andere Substanz übertragen wurde, als diejenige, für die es ursprünglich geprägt war, so erging es auch mit der Bezeichnung Margarin. Nachdem es Mège-Mouriès in Paris 1869 gelungen war, aus Rindsfett einen Ersatz für Butter darzustellen und als beurre artificiel in den Handel zu bringen, wurde allmählich diese Kunstbutter auch als Margarin bezeichnet und dann dieser Ausdruck 1887 in Deutschland für die Buttersurrogate gesetzlich vorgeschrieben.

Heintz hat seine in den Jahren 1852—1855 mitgeteilten Untersuchungen in einer größeren Abhandlung[2]) zusammengestellt. Zahlreiche Bestimmungen hat er, im Anschluß an Gottliebs Beobachtung, über die Schmelzpunkte von Gemischen fetter Säuren ausgeführt und auf Grundlage derselben für verschiedene, in der chemischen

[1]) Heinrich Heintz (1817—1880) war anfangs Apotheker, widmete sich dann 1842 der Chemie. 1851 wurde er außerordentlicher und 1855 ordentlicher Professor an der Universität Halle, der er bis zu seinem Tode angehörte. Wislicenus, der aus seiner Schule hervorgegangen ist, hat in B. **16**, 3121 einen Nekrolog auf ihn veröffentlicht.

[2]) J. p. **66**, 1 (1855).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0206-0 DFG

Literatur beschriebenen Säuren nachgewiesen, daß sie aus Gemengen bestehen, so daß durch seine Arbeiten größere Klarheit in betreff derselben erreicht wurde. Welch wichtiges Hilfsmittel für den Identitätsnachweis von organischen Verbindungen die Bestimmung des Schmelzpunkts von Mischproben liefert, darauf wurde aber erst mehr als vier Jahrzehnte später durch Blau hingewiesen[1]).

Von dem Glycerin hatte Chevreul angenommen, daß es ebenso wie der Alkohol die Rolle einer Base spiele. Pelouze hat dann, um dies näher zu beweisen, im Jahre 1836[2]) Versuche angestellt und gefunden, daß das Glycerin bei Einwirkung von Schwefelsäure in analoger Weise verwandelt wird wie der Alkohol. Er erhielt eine Säure, die er als acide sulfoglycérique bezeichnete. Dann entdeckte er 1845 die physiologisch wichtige Glycerinphosphorsäure, deren Verbindung mit Ölsäure und Margarinsäure bald darauf Gobley im Gehirn und Eigelb auffand[3]).

Nachdem Pelouze und Gélis 1843 die Entdeckung gemacht hatten, daß aus Zucker durch eine besondere Gärung Buttersäure entsteht, stellten sie mittels der auf diese Weise bereiteten Säure das erste künstliche Fett dar[4]). Durch schwaches Erwärmen der Buttersäure mit Glycerin und etwas Schwefelsäure erhielten sie eine Substanz, die nach Eigenschaften und Verhalten dem Butyrin von Chevreul entsprach.

Zu derselben Zeit hatte Redtenbacher[5]) im Anschluß an seine in Gießen ausgeführte Arbeit über Stearinsäure die Einwirkung der Hitze auf Fette studiert und nachgewiesen[6]), daß die bei der Destillation dieser Substanzen entstehende, stark riechende Substanz, die Brandes 1839 als Acrol bezeichnet hatte, sich aus dem Glycerin bildet. Er ermittelte ihre Zusammensetzung, untersuchte sie genauer und fand, daß sie durch Oxydation in eine Säure übergeht, und daher als ein Aldehyd anzusehen ist. Das Acrol nannte er Acroleïn und die Säure Acrylsäure.

Den fünfziger Jahren gehören die klassischen Untersuchungen von Berthelot an, denen wir die genauere Kenntnis des Glycerins sowie die Synthese der wichtigsten Fettbestandteile verdanken.

[1]) M. **18**, 137 (1897).
[2]) A. ch. [2] **63**, 21 (1836).
[3]) J. Berz. **26**, 912 (1846).
[4]) C. r. **16**, 1270 (1843).
[5]) Josef Redtenbacher (1810—1870), zu Kirchdorf in Österreich geboren, hatte Medizin in Wien studiert, sich jedoch so eifrig mit Naturwissenschaften beschäftigt, daß er am botanischen Institut Assistent der Chemie wurde und 1839 ein Staatsstipendium erhielt, das es ihm möglich machte, ein Semester in Berlin und $1^1/_2$ Jahre in Gießen sich weiter auszubilden. Nach Österreich zurückgekehrt, wurde er Professor der Chemie in Prag und 1849 an die Universität Wien berufen.
[6]) A. **47**, 113 (1843).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0207-6 DFG

Marcelin Berthelot, zu Paris am 25. Oktober 1827 geboren und am 27. März 1907 gestorben, ist aus der Schule von Dumas und Pelouze hervorgegangen. Als er von 1851—1860 Préparateur von Balard am Collège de France war, vollendete er einen großen Teil seiner hervorragenden Arbeiten über organische Verbindungen. Dann wurde er Professor an der Ecole de Pharmacie und 1865 ist ihm die neugegründete Professur für organische Chemie am Collège de France übertragen worden. Diese Stellung hat er auch in der Zeit beibehalten, als er vom 1. Dezember 1886 bis zum 30. März 1887 Minister des Unterrichts und vom 1. November 1895 bis zum 2. März 1896 Minister des Äußeren war. Trotz der vielen Stellungen, die ihm im Laufe seines langen Lebens übertragen wurden, hat er eine staunenswerte große Zahl wissenschaftlicher Untersuchungen ausgeführt und eine Menge Bücher und schriftstellerischer Abhandlungen verfaßt. Auch betreffen sie die verschiedenartigsten Gebiete, zuerst die organische Chemie, dann die physikalische und unter dieser vor allem die Thermochemie, später die Agrikulturchemie und die Geschichte der Chemie. In Paris nahm er, namentlich seit der Errichtung der Republik, eine außerordentlich einflußreiche Stellung ein. Ausführliche Nekrologe sind von Graebe[1]) und von Jungfleisch[2]) veröffentlicht worden. Von letzterem wurde auch die vollständige Liste von Berthelots Publikationen, die fast die Zahl von 1600 erreichen, mitgeteilt.

Die ersten Resultate seiner berühmten Untersuchungen über Glycerin hat Berthelot in den Jahren 1853 und 1854 unter dem Titel[3]) „Sur les combinaisons de la glycérine avec les acides" publiziert. In der kurz nachher erschienenen ausführlichen Abhandlung[4]) hat er dieser Überschrift noch die Worte „et sur la synthèse des principes immédiats des graisses des animaux" hinzugefügt. Indem er die Fette aus den Spaltungsprodukten wiederaufbaute, ist er zu der richtigen Zusammensetzung derselben gelangt. Vorher war es noch nicht bestimmt ermittelt, wieviel Moleküle Säuren mit dem Glycerin in Verbindung treten. Er zeigte nun, daß beim Erhitzen von Glycerin mit Stearin-Margarin oder Ölsäure, je nach der Temperatur, ein, zwei oder drei Moleküle Säure mit einem Molekül Glycerin sich vereinigen. Dann wies er nach, daß von den so erhaltenen drei Esterreihen, den Mono-, Di- und Triglyceriden, die letzteren, also diejenigen, die er als tristéarine, trimargarine und trioléine bezeichnete, in den natürlichen Fetten enthalten sind. So ist es ihm gelungen, die drei

[1]) B. **41**, 4805 (1908).
[2]) Bl. 1913, S. I.
[3]) C. r. **36**, 27 (1853); **38**, 668 (1854).
[4]) A. ch. [3] **41**, 216 (1854).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0208-1 DFG

wichtigsten Bestandteile der Fette wieder aus ihren Spaltungsprodukten aufzubauen. Dieselben erhielt er bei einer Temperatur von 270°, während bei weniger hohem Erhitzen die Glyceride der beiden anderen Reihen entstehen. Die Konstitution dieser Verbindungen veranschaulichte er nicht durch rationelle Formeln, sondern durch Gleichungen, die er als équations génératrices bezeichnete, wie z. B. für Tristearin durch:

$$C^{114}H^{116}O^{12} = 3\,C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^8O^6 - 6\,HO\,,$$

der nach unserem Atomgewichte folgende Gleichung entspricht:

$$C_{57}H_{116}O_6 = 3\,C_{18}H_{36}O_2 + C_3H_8O_3 - 3\,H_2O\,.$$

Nachdem er die Zusammensetzung dieser Glyceride ermittelt hatte, studierte er das Verhalten des Glycerins gegen die flüchtigen fetten Säuren, gegen Benzoesäure usw. Bei allen diesen Versuchen wurden drei Reihen von Estern erhalten. Um dies bei den Benennungen zum Ausdruck zu bringen, ergänzte er die Chevreulschen Namen durch Vorsilben, die angaben, wie viel Säuremoleküle mit dem Glycerin in Verbindung getreten sind, wie z. B. für die aus Essigsäure und Glycerin entstandenen Acetine:

Monoacétine	$C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 2\,HO$
Diacétine	$2\,C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 4\,HO$
Triacétine	$3\,C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 6\,HO\,.$

Am Schluß seiner Abhandlung hat er dann die Ansicht entwickelt, welche die Grundlage für die Theorie der mehrwertigen Alkohole bildet und nach der das Glycerin zum Alkohol in derselben Beziehung steht wie die dreibasischen Säuren zu den einbasischen. „Ces faits nous montrent que la glycérine présente vis-à-vis de l'alcool précisement la même rélation que l'acide phosphorique vis-à-vis de l'acide azotique. En effet, tandis que l'acide azotique ne produit qu'une seule série de sels neutres, l'acide phosphorique donne naissance à trois séries distinctes de sels neutres, les phosphates ordinaires, les pyrophosphates et les métaphosphates. Ces trois séries de sels décomposés par les acides énergiques en présence de l'eau, reproduisent un seul et même acide phosphorique. De même, tandis que l'alcool ne produit qu'une seule série d'éthers neutres la glycérine donne naissance à trois séries distinctes de combinaisons neutres. Ces trois séries par leur décomposition totale en présence de l'eau reproduisent un seul et même corps, la glycérine."

Wenn auch der Vergleich der drei Reihen von Estern mit den Salzen von Phosphor-, Pyrophosphor- und Metaphosphorsäure kein zutreffender ist, so hat doch Berthelot durch obige Darlegung, wie

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0209-0 DFG

vor allem durch den experimentellen Teil seiner Arbeit das Fundament für die Theorie der mehratomigen Alkohole geschaffen.

Mit Bezugnahme auf Berthelots Abhandlung und im Anschluß an die Mitteilung von Williamson[1]), daß das Nitroglycerin der Formel $C_3H_5(NO_2)_3O_3$ entsprechend zusammengesetzt ist und durch Kalilösung unter Bildung von Salpeter in Glycerin zurückverwandelt wird, hat Würtz[2]) das Glycerin entsprechend der typischen Formel:

$$\begin{matrix} H & & O_2 \\ H & (C_6H_5) & O_2 \\ H & & O_2 \end{matrix}$$

als „alcool tribasique" bezeichnet. Diese Benennung hat dann Berthelot durch „alcool triatomique" ersetzt[3]). Von da an kamen auch die Worte einatomig, zweiatomig usw. allgemein in Gebrauch, bis sie in diesem Sinn, wie auf S. 181 angegeben, durch einwertig, zweiwertig usw. ersetzt wurden. Auch die Bezeichnung polyatomique wurde durch Berthelot für die mehrwertigen Alkohole in die Wissenschaft eingeführt.

Eingehend hat derselbe auch das Verhalten des Glycerins gegen anorganische Säuren untersucht, wodurch er zur Entdeckung der Chlorhydrine, Epichlorhydrine usw. gelangte. In Gemeinschaft mit de Luca erhielt er das für das Studium der Allylgruppe wichtige Allyljodid.

Der Nachweis, daß das Glycerin ein dreiatomiger Alkohol ist, führte sehr bald darauf zu der Entdeckung der zweiatomigen Alkohole durch Würtz. Hierüber hat dieser Chemiker in seiner ersten Abhandlung[4]) über Glykol folgendes angegeben: „Il m'a semblé qu'il devait exister entre l'alcool et la glycérine des combinaisons intermédiaires dont la molécule serait diatomique, et qui corresponderaient aux acides bibasiques. — J'ai réussi en effet à former, par voie synthétique, un pareil alcool, et je propose de le nommer glycol parce qu'il se rapproche à la fois, par ses propriétés de l'alcool proprement dit et de la glycérine."

Durch Einwirkung von Silberacetat auf das von Faraday entdeckte Äthylenjodid erhielt Würtz ein Diacetat, aus dem er durch gepulvertes Kalihydrat das Glykol darstellte. Später fand er es vorteilhafter, das Äthylenjodid durch Äthylenbromid zu ersetzen. Für das Glykol nahm er, der Typentheorie entsprechend, die Formel $\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$ an, d. h. 2 Moleküle Wasser, indem 2 Atome Wasserstoff

[1]) Proc. Soc. London **7**, 130 (1854).
[2]) A. ch. [3] **43**, 482 (1855).
[3]) C. r. **42**, 1111 (1856).
[4]) C. r. **43**, 199 (1856).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0210-1 DFG

durch das zweiatomige Radikal C^4H^4 (C = 6) ersetzt sind. Die Entdeckung des Glykols hat dann wesentlich dazu beigetragen, daß das Äthylen, das die meisten Chemiker damals als das Hydrür von Vinyl ansahen, wieder allgemein zu den Radikalen gerechnet wurde.

Nachdem Würtz noch mitgeteilt hatte, daß er aus den Bromüren von Propylen, Butylen und Amylen die entsprechenden zweiwertigen Alkohole erhalten habe, veröffentlichte er 1859 seine ausführliche Abhandlung[1]) „Sur les glycols ou alcools biatomiques", in der er die Gerhardtschen Atomgewichte adoptierte und die Formel des Glykols jetzt $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ schrieb. Durch eine eingehende Untersuchung zeigte er, daß die Reaktionen, die bei den gewöhnlichen Alkoholen einmal erfolgen, sich bei den Glykolen ein- oder zweimal ausführen lassen. So erhielt er aus dem Glykol durch Oxydation mittels Luft bei Gegenwart von Platinschwarz Glykolsäure und bei Einwirkung von Salpetersäure Oxalsäure. Aus dem Propylglykol stellte er Milchsäure dar. Diese Tatsache wurde sehr bald von Bedeutung für das Studium der Oxysäuren. Unter den zahlreichen neuen Verbindungen, die er entdeckte, bot der Glykoläther ein besonderes Interesse.

Würtz hatte anfangs versucht, das Glykol durch Einwirkung von Zinkchlorid in einen Äther zu verwandeln, aber Aldehyd erhalten. Als er dann das aus Glykol dargestellte Glykolchlorhydrin, $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}$, mit Kalilösung behandelte, erhielt er den mit Aldehyd isomeren Äther, den er als oxyde d'éthylène $(C^2H^4)O$ bezeichnete[2]). Das Verhalten gegen Phosphorchlorid lieferte ihm einen Beweis für diese Formel; es war Äthylenchlorid entstanden. Die weitere Untersuchung dieser neuen Verbindung ergab das interessante Resultat, daß sie, im Gegensatz gegen den gewöhnlichen Äther, außerordentlich reaktionsfähig ist und sich gewissen Metallsalzen gegenüber wie eine Base verhielt. So werden Magnesia, Tonerde, Eisenoxyd und Kupferoxyd durch das Äthylenoxyd gefällt. Würtz hat daher in einem in London gehaltenen Vortrag[3]) das Äthylenoxyd mit den Oxyden der zweiwertigen Metalle verglichen und es als ein Bindeglied zwischen organischer Chemie und Mineralchemie bezeichnet.

Gleichzeitig mit der Entdeckung des Glykols erfolgte auch die des Glyoxals, des ersten zweiatomigen Aldehyds. Debus[4]) hatte, um die ältere Annahme, daß bei der Darstellung sowie der Zersetzung des

[1]) A. ch. [3] **55**, 400 (1859).
[2]) C. r. **48**, 101 (1859).
[3]) Soc. **15**, 387 (1862) und A. ch. [3] **69**, 355 (1863).
[4]) Heinrich Debus (1824—1916), in Kassel geboren, war Schüler und Assistent von Bunsen. Vom Jahre 1851 an hat er in England in verschiedenen Schulen unterrichtet und wurde 1873 Professor an dem R. Naval College. Nachdem er 1888 seinen Abschied nahm, lebte er in seiner Vaterstadt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0211-7 DFG

ekonomisch gut ge-
von der Breslauer Messe

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0212-2
DFG

Salpeteräthers (salpetrigsaures Äthyl) Äpfelsäure entsteht, auf ihre Richtigkeit zu prüfen, das von Black 1769 angegebene Verfahren genauer studiert. Nach demselben hat er in einem hohen Gefäß Salpetersäure, Wasser und Alkohol entsprechend ihrem spezifischen Gewicht vorsichtig übereinander geschichtet. Erst nach einigen Tagen hatten sich die Flüssigkeiten gemischt. Äpfelsäure war nicht in der Lösung aufzufinden, dagegen enthielt sie außer Glykolsäure Glyoxal $C_2H_2O_2$ und die vorher ebenfalls nicht bekannte Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$. Da das Glyoxal sich mit zwei Molekülen saurem schwefligsaurem Natron verbindet und bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zuerst Glyoxylsäure und dann Oxalsäure liefert, so wurde es von Debus in seiner zweiten Abhandlung[1]) als „Aldehyd des Glykols" bezeichnet. Gleichzeitig mit Sokoloff zeigte er im Jahre 1858, daß durch obige Oxydationsmethode das Glycerin in Glycerinsäure verwandelt wird.

Wie für Glycerin ist Berthelot auch für Mannit zu der Ansicht gelangt, daß es zu den mehratomigen Alkoholen gehört. Er stützte sich dabei gleichfalls auf das Verhalten desselben gegen Säuren, und zwar sowohl auf eigene Versuche wie auf die älteren Angaben über die Zusammensetzung des Nitromannits. Strecker war 1850 für diese Verbindung zu der Formel $C_6H_4N_3O_{18}$ oder $C_6 \left.\begin{matrix} H_4 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\} O_6$ [2]) ($C = 6$ und $O = 8$) gelangt. Knop, der zu derselben Zeit die Konstitution von Mannit besprach, verdoppelte dieselbe und stellte die folgenden Formeln auf[3]):

$$\text{Mannit } C_{12}H_8O_6\,,\ 6\,(HO)$$
$$\text{Nitromannit } C_{12}H_8O_6\,,\ 6\,(NO_5)\,.$$

In den fünfziger Jahren hatte Berthelot noch angenommen, daß der Mannit als dreiatomiger Alkohol anzusehen ist[4]): „Ces faits montrent que la mannite de même que la glycérine présente vis-à-vis de l'alcool précisément la même relation que l'acide phosphorique vis-à-vis de l'acide azotique." In seiner Chimie organique fondée sur la synthèse nahm er aber 1860 für Mannit die verdoppelte Formel an und bezeichnete ihn daher von da an als alcool hexatomique. Diese Ansicht hat er dann auch auf die Glucosen ausgedehnt, aber, wie im vierundvierzigsten Kapitel angegeben ist, drei Jahre später, diese Zuckerarten als aldéhyde-alcools aufgefaßt.

[1]) A. **100**, 1 (1856) und **102**, 20 (1857).
[2]) A. **73**, 59 (1850).
[3]) Phar. C. 1850, 49 und A. **74**, 347 (1850).
[4]) A. ch. [3] **47**, 297 (1856).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0213-8 DFG

Sechsunddreißigstes Kapitel.

Synthesen aus dem sechsten Jahrzehnt.

Wenn auch die Zahl der in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts entdeckten Synthesen noch keine sehr große war, so war doch die Ansicht[1]), „daß es nicht unmöglich erscheint, daß man dereinst viele oder alle natürlich vorkommenden organischen Verbindungen auch künstlich wird erzeugen können", Gemeingut geworden und ein Ansporn, in erhöhtem Maße derartige Versuche auszuführen. Es ergab sich dabei, daß diese meist erst dann Erfolg hatten, wenn die Umwandlungs- oder Spaltungsprodukte der natürlichen Substanzen genügend erforscht waren. Dies zeigte sich in charakteristischer Weise bei der Hippursäure.

Nachdem Liebig 1829 die Beobachtung gemacht hatte, daß diese im Harn der Pflanzenfresser vorkommende Säure stickstoffhaltig ist und aus ihr erst die Benzoesäure sich bildet, versuchte Wöhler, sie aus dieser wieder zu erhalten. Nachdem er gefunden, daß im Organismus des Hundes aus Benzoesäure Hippursäure entsteht, suchte er sie auch im Laboratorium darzustellen und schrieb am 23. November 1830 an Liebig: „Was sagst dazu, wenn man einem Hunde Benzoesäure gibt, er Hippursäure pißt? Ich habe einige vergebliche Versuche gemacht, mit Benzoesäure und Harnstoff Hippursäure zu machen." Über seine Beobachtung am Hunde hat er als einzige Veröffentlichung bei der Übersetzung von Berzelius' Lehrbuch[2]) nur folgendes mitgeteilt: „Es wäre möglich, daß die Benzoesäure in Harnbenzoesäure (d. h. Hippursäure) umgewandelt wird. Wenigsten stimmen die schönen soliden Krystalle, welche ich aus dem Harn eines Hundes abscheiden konnte, der Benzoesäure gefressen hatte, in ihrem äußeren Ansehen mehr mit der Harnbenzoesäure als mit Benzoesäure überein."

Zehn Jahre später teilte Ure[3]) mit, „daß er im Harne eines Patienten, dem er Benzoesäure verordnet hatte, das Vorhandensein von Hippursäure nachweisen konnte. Auf Veranlassung von Wöhler untersuchte Alb. Keller[4]) nach Genuß von Benzoesäure seinen Harn und bestätigte die Richtigkeit von Ures Angabe.

Welche stickstoffhaltige Substanz bei der Hippursäurebildung mit der Benzoesäure in Verbindung tritt, wurde 1845 durch Dessaignes[5]), ermittelt, indem dieser die wichtige Beobachtung machte, daß die Hippursäure durch Behandeln mit Salzsäure in Benzoesäure und

[1]) Gmelin, Handbuch, 4. Aufl., Bd. 4, S. 38 (1848).
[2]) Lehrbuch, 4. Aufl., Bd. 4, S. 38, Fußnote (1831).
[3]) J. de Pharm. **27**, 646 (1841).
[4]) A. **43**, 108 (1842).
[5]) C. r. **21**, 1224 (1845).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0214-4 DFG

Glykokoll gespalten wird. Nachdem durch Gerhardts Untersuchungen das Benzoylchlorid als wertvolles Reagens zur Anwendung gekommen war, gelang es Dessaignes[1]), durch Einwirkung desselben auf die Zinkverbindung des Glykokolls die Hippursäure synthetisch darzustellen.

Den fünfziger Jahren gehören auch Synthesen neuer Kohlenwasserstoffe an. Würtz hatte bei der Untersuchung des von ihm im Fuselöl entdeckten Butylalkohols durch Einwirkung von Kalium auf Butyljodid den von ihm butyle genannten Kohlenwasserstoff erhalten. Entsprechend der Dampfdichte erteilte er demselben die Formel $\left\{\begin{matrix} C^8H^9 \\ C^8H^9 \end{matrix}\right.$ (C = 6). Um nun auch einen chemischen Beweis für die Annahme, daß den Radikalen im freien Zustand verdoppelte Formeln zukommen, anführen zu können, ließ er Natrium auf ein Gemenge von Jodäthyl und Jodbutyl einwirken und entdeckte so das éthyl-butyle, den ersten der von ihm als radicaux mixtes bezeichneten Kohlenwasserstoffe[2]). Nachdem er noch das Äthyl-Amyl, das Butyl-Amyl und das Butyl-Caproyl dargestellt hatte, zeigte er, daß nach Dampfdichte und Siedepunkt diese gemischten Radikale mit den Radikalen in freiem Zustand, wie das Methyl, Äthyl usw., eine regelmäßige Reihe bilden, wenn man für die letzteren die verdoppelten Formeln annimmt. Daß diese Kohlenwasserstoffe mit denen der Grubengasreihe identisch sind, hat Schorlemmer 1864 nachgewiesen. Der von Würtz aufgefundene Weg, die gemischten Radikale darzustellen, machte es nicht nur möglich, diese Reihe zu vervollständigen, sondern fand auch eine wichtige Anwendung beim Studium der Homologen des Benzols.

Im Jahre 1855 veröffentlichte Berthelot die Abhandlung[3]): „Sur la formation de l'alcool au moyen du bicarbure d'hydrogène", durch welche die Richtigkeit der Angabe von Faraday und Hennell über Bildung von Alkohol aus Äthylen bestätigt wurde. Er sagte zwar am Anfang derselben: „L'alcool, au contact de l'acide sulfurique, se dédouble en eau et bicarbure hydrogène (gaz oléfiant). Serait-il possible de combiner l'eau et le bicarbure d'hydrogène de manière à reproduire l'alcool? Cette synthèse n'a pas encore été réalisée." Zum Beweis, daß die Versuche dieselben zu realisieren, bisher immer fehlgeschlagen seien, zitiert er Liebigs Abhandlung über das Verhalten von ölbildendem Gas gegen Schwefelsäure. Thénard, Dumas und Ballard wiesen aber in ihrem Bericht[4]) darauf hin, daß

[1]) C. r. **37**, 25 (1855).
[2]) A. ch. [3] **44**, 276 (1855).
[3]) A. ch. [3] **43**, 385 (1855).
[4]) C. r. **40**, 222 (1855).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0215-0 DFG

schon aus den älteren Versuchen sich die Reproduktion von Alkohol aus Äthylen ergeben habe. „En effet on sait que l'acide sulfurique concentré a la propriété d'absorber le bicarbure d'hydrogène, que dans cette absorption il se forme d'après Faraday un acide que Hennell a regardé comme l'acide sulfovinique et que de l'acide sulfovinique on peut extraire l'alcool par distillation. Les nouvelles et nombreuses observations de M. Berthelot démontrent évidemment ce fait remarquable, qui, pour être admis définitivement méritait d'être constaté avec soin et d'une manière directe."

Berthelot zeigte, daß sorgfältig gereinigtes, aus Alkohol dargestelltes Äthylen und auch solches, das er aus aus Leuchtgas erhaltenem Äthylenjodid gewonnen hatte, von konzentrierter Schwefelsäure bei andauerndem Schütteln reichlich aufgenommen wird und daß die entstandene Äthylschwefelsäure beim Destillieren mit Wasser Alkohol liefert. Diese Bildung wurde dann von ihm verallgemeinert; er fand, daß das Propylen in analoger Weise Propylalkohol liefert. Auch wurden nun für ihn diese Beobachtungen der Ausgangspunkt einer Reihe von Synthesen, die sich bis auf die Elemente zurückführen lassen, und die er als synthèses totales bezeichnete.

Die Überlegung, daß das Kohlenoxyd zur Ameisensäure in derselben Beziehung steht, wie das Äthylen zum Alkohol, veranlaßte ihn, zu untersuchen, ob die der Gleichung $CO + H_2O = CH_2O_2$ entsprechende Reaktion sich verwirklichen lasse. Durch siebzigstündiges Erhitzen von Kohlenoxyd mit schwach befeuchtetem Ätzkali auf Wasserbadtemperatur erhielt er ameisensaures Kali[1]). Als Darstellungsmethode hat er diese interessante Bildungsweise nicht ausgearbeitet. Erst im Jahre 1880 teilten Merz und Tibiriçá mit, daß die synthetische Beschaffung der Ameisensäure möglich ist, wenn man das Kohlenoxyd mit Natronkalk oder Kalikalk auf 190° erhitzt, und seit 1894 wird auf Grundlage dieser Angabe Ameisensäure technisch dargestellt. Berthelot, der die Ameisensäure zu seinen Bestrebungen, die Totalsynthese weiter auszubauen, benutzte, hatte 1856 gefunden, daß diese Säure sich in vorteilhafter Weise durch Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin gewinnen läßt[2]).

Bei der trockenen Destillation von ameisensaurem Baryt beobachtete er das Auftreten von Äthylen und Propylen, wodurch die Synthese von Äthyl- und Propylalkohol eine vollständige wurde. Nachdem er durch Überleiten von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über glühendes Kupfer Grubengas erhalten hatte[3]), unternahm er es, diesen Kohlenwasserstoff in Methylalkohol überzuführen. Eine

[1]) C. r. **41**, 955 (1855).
[2]) C. r. **42**, 447 (1856).
[3]) C. r. **43**, 236 (1856).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0216-6 DFG

Methode, welche dies möglich machte, hat Cannizzaro das Jahr vorher aufgefunden[1]). Diesem Chemiker war es bei seinen Untersuchungen der Benzylverbindungen gelungen, durch Einwirkung von Chlor auf Toluol Benzylchlorid darzustellen und dieses in Essigsäurebenzyläther überzuführen, aus dem er durch Verseifen denselben Benzylalkohol erhielt, den er 1853 durch Behandeln von Bittermandelöl mit alkoholischer Kalilauge entdeckt hatte.

Von Berthelot wurde eine derartige Überführung eines Kohlenwasserstoffs in einen Alkohol von gleichem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zum ersten Male in der Gruppe der Fettkörper angewandt[2]). Gleiche Volume Sumpfgas und Chlor lieferten im zerstreuten Sonnenlicht Methylchlorid, das in Eisessig gelöst durch Natriumacetat in essigsaures Methyl und dann durch Verseifen in Methylalkohol übergeführt wurde. Auch zeigte er später, daß sich dieser Alkohol direkt durch achttägiges Erwärmen von Methylchlorid mit Kalilösung erhalten läßt.

In seiner ausführlichen Abhandlung[3]): „Synthèse des carbures d'hydrogène" betonte er die Bedeutung, die seiner Ansicht nach diese Resultate in theoretischer Hinsicht besitzen. „Le point de départ de la synthèse des composés organiques est donc assuré. Il ne reste plus qu'à remonter des carbures d'hydrogène aux composés organiques. C'est ce que j'ai fait en transformant les carbures d'hydrogène dans les alcools correspondants. Les alcools sont devenus, grâce aux travaux des chimistes modernes, le point de départ de la plupart des autres composés organiques." Von diesem Standpunkt aus hat er dann im Jahre 1860, als Abschluß der ersten Periode seiner schönen synthetischen Versuche, in dem zwei Bände umfassenden Werk „Chimie organique fondée sur la synthèse" eine Schilderung der ganzen organischen Chemie veröffentlicht. Er ist aber dabei wesentlich von seinen eigenen Untersuchungen ausgegangen und hat die Arbeiten anderer Forscher nur ungenügend berücksichtigt. Auch in diesem Werke hat er sich wie früher gegen die Radikale als êtres imaginaires ausgesprochen und die Zusammensetzung durch Bruttoformeln oder durch die schon oben erwähnten équations génératrices gegeben. Die Lektüre der an interessanten Betrachtungen und Ansichten reichen Bände wird leider infolge der vielen Wiederholungen sehr erschwert. Im letzten Paragraphen des großen Werkes steht der später oft zitierte Satz: „La chimie crée son objet. Cette faculté créatrice, semblable à celle de l'art lui-même, la distingue essentiellement des sciences naturelles et historiques."

[1]) A. ch. [3] **45**, 468 (1855).
[2]) C. r. **45**, 916 (1857).
[3]) A. ch. [3] **53**, 69 (1858).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0217-1 DFG

Wie groß die Zahl der Forscher ist, die im Anschluß an die in dem dreizehnten und neunundzwanzigsten Kapitel angegebenen Synthesen sich während der Jahre 1850—1860 an der Entdeckung neuer künstlicher Bildungen beteiligt haben, ergibt sich aus folgender Reihenfolge, die genau nach dem Zeitpunkt der Veröffentlichungen geordnet ist.

1850 Williamson, Die Ätherbildung durch Einwirkung der Jodalkyle auf die Alkoholate.

1851 ——————— Bildung des Ketons $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\CH_9\end{matrix}\right\}CO$.

1852 Gerhardt, Die Säureanhydride.

1853 Dessaignes, Hippursäure aus Benzoesäure und Glykokoll.
Berthelot, Bildung der Fette aus Glycerin und Säuren.

1855 ——————— Isopropylalkohol aus Propylen.
——————— Ameisensäure aus Kohlenoxyd.
Würtz, Entdeckung der gemischten Radikale.
Limpricht, Leucin aus Valeraldehyd.
Zinin sowie Berthelot und de Luca, Senföl aus Jodallyl.
Cannizzaro, Benylalkohol und β-Toluylsäure aus Toluol.

1856 Würtz, Glykol aus Äthylen.
Chiozza, Zimtaldehyd aus Bittermandelöl und Aldehyd.
Bertagnini, Zimtsäure aus Bittermandelöl und Acetylchlorid.
Berthelot, Äthylen und Propylen aus Ameisensäure.
——————— Grubengas aus Schwefelkohlenstoff.
——————— Methylalkohol aus Grubengas.
Würtz, Milchsäure aus Propylglykol.
Wanklyn, Propionsäure aus Natriumäthyl und Kohlensäure.

1858 R. Hoffmann und Kekulé, Glykolsäure aus Chloressigsäure.
Perkin und Duppa, Glykokoll aus Bromessigsäure.

1859 Limpricht, Pinakon aus Aceton.

1860 Kolbe und Lautemann, Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäure.
Simpson, Bernsteinsäure aus Äthylenbromid.
Perkin und Duppa, Weinsäure aus Bernsteinsäure.
Kekulé, Äpfelsäure und Weinsäure aus Bernsteinsäure.
Schlieper und Baeyer, Pseudoharnsäure aus Uramil.

Über die in dieser Tabelle angegebenen Synthesen, die nicht schon besprochen sind, wie namentlich die der Oxysäuren, soll in den folgenden Kapiteln berichtet werden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0218-7 DFG

Siebenunddreißigstes Kapitel.

Konstitution und Bildung der Oxysäuren.

Unter den experimentellen Untersuchungen, deren Anfänge den fünfziger Jahren angehören, nehmen die Arbeiten über die Säuren, die als Oxysäuren oder Alkoholsäuren bezeichnet werden, eine hervorragende Stelle ein. Wir verdanken dieselben in erster Linie den Arbeiten von Würtz, Kolbe und Kekulé. Der erstere hatte 1857 die wichtige, schon im fünfunddreißigsten Kapitel erwähnte Beobachtung gemacht, daß durch Oxydation aus Glykol Glykolsäure und aus Propylglykol Milchsäure entsteht, und daraus geschlossen, daß diese beiden Säuren auf den verdoppelten Wassertypus zu beziehen und als zweibasische Säuren zu betrachten seien. Um hierfür Beweise zu finden, untersuchte er das Verhalten der Milchsäure gegen Phosphorchlorid[1]). Er erhielt dabei ein Chlorid $C^6H^4O^2Cl^2$ ($C_3H_4OCl_2$), von dem er angab, daß es durch Behandeln mit Wasser wieder in Milchsäure übergehe. Er nannte es daher chlorure de lactyle und nahm an, daß in der Milchsäure

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 \qquad \left(\left.\begin{matrix} C_3H_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2\right)$$

ein zweiatomiges Radikal Lactyl enthalten sei. Da er bei Einwirkung von Alkohol auf das Chlorid den unzersetzt destillierenden éther chlorolactique $\left.\begin{matrix} C^6H^4O^2 \\ C^4H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$ [2]) erhielt, so konnte er durch eine Dampfdichtebestimmung feststellen, daß in der Milchsäure nur 6 Äquivalente (3 Atome) Kohlenstoff enthalten sind und nicht die doppelte Anzahl, wie noch häufig angenommen wurde. Zugunsten der Ansicht, daß die Milchsäure eine zweibasische Säure sei, bezog er sich auch auf einige von Brüning analysierte Salze.

Die Synthese der Glykolsäure führte dann zur Annahme, daß auch diese Säure zweiatomig sei. Bei einer Untersuchung der Monochloressigsäure hatte Reinh. Hoffmann[3]) die Beobachtung gemacht, daß beim Erhitzen die wässerigen Lösungen der chloressigsauren Salze sauer werden und Chlormetalle enthalten. Als wahrscheinlich nahm er an, daß hierbei eine Säure von der Zusammensetzung der Glykolsäure entstehe. Da er verhindert war, seine Arbeit weiterzuführen, übergab er seine Präparate seinem Freunde Kekulé, der dann nachwies, daß die aus Chloressigsäure entstehende Säure mit Glykolsäure identisch ist[4]). Darauf hinweisend, daß „dies das erste Beispiel der

[1]) C. r. **46**, 1228 (1858).
[2]) D. h. Chlorpropionsäureäther $C_3H_4ClO_2 \cdot C_2H_5$
[3]) A. **102**, 1 (1857).
[4]) A. **105**, 286 (1858).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0219-5 DFG

Bildung einer zweiatomigen Säure aus einer einatomigen Säure der Essigsäuregruppe ist", sagte er: „Es bietet diese Reaktion für die Theorie noch besonderes Interesse, weil sie deutlich zeigt, daß durch Eintritt von Chlor resp. Austritt von Wasserstoff aus dem einatomigen Radikal der Essigsäure, das zweiatomige Radikal der Glykolsäure entsteht, geradeso wie aus dem einatomigen Radikal des Alkohols das zweiatomige Radikal des Glykols erhalten werden kann."

Dieser Auffassung gegenüber vertrat Kolbe[1]) die Ansicht, daß sowohl die Glykolsäure wie die Milchsäure als einbasische[2]) Säuren aufzufassen seien und daß diese beiden Säuren sowie die Leucinsäure „gleiche chemische Konstitution haben wie die Oxybenzoesäure von Gerland, und zur Essigsäure, Propionsäure und Capronsäure in dem nämlichen Verhältnis stehen, wie jene Oxybenzoesäure zur Benzoesäure". Kolbe hatte schon 1853, als Gerland aus Amidobenzoesäure mittels salpetriger Säure die Oxybenzoesäure dargestellt hatte, angenommen, daß diese an Stelle eines Wasserstoffs der Benzoesäure die Gruppe HO_2 (O = 8) enthalte. Durch Verallgemeinerung dieser Anschauung führte er den Begriff von Oxysäuren in die Chemie ein. Indem er ferner Cahours' Ansicht[3]) zustimmte, daß Alanin und Leucin der Amidobenzoesäure entsprechen, gelangte er zur Aufstellung folgender Formeln:

$$HO \cdot C_2H_3[C_2O_2]O, \quad HO \cdot C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ H_2N \end{matrix}\right\}[C_2O_2]O, \quad HO \cdot C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.$$

Essigsäure — Amidoessigsäure (Glykokoll) — Oxyessigsäure (Glykolsäure)

$$HO \cdot C_4H_5[C_2O_2]O, \quad HO \cdot C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}[C_2O_2]O, \quad HO \cdot C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.$$

Propionsäure — Amidopropionsäure (Alanin) — Oxypropionsäure (Milchsäure)

Diese Milchsäureformel ließ ihn vermuten, daß das Lactylchlorid von Würtz als Chlorpropionsäurechlorid anzusehen sei. Er veranlaßte daher seinen Schüler C. Ulrich, diese Auffassung einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, aus der sich dann ergab[4]), daß das durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf milchsauren Kalk entstehende Produkt durch Wasser nicht in Milchsäure, sondern in Chlorpropionsäure verwandelt wird, die beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure in Propionsäure übergeht. Auf diese Weise wurde zum ersten Male eine Oxysäure in diejenige Säure verwandelt, als deren Derivat man sie ansehen kann. Dieses Ergebnis bestätigte auch die Richtigkeit von Kolbes Ansicht, daß die Milchsäure eine einbasische Säure ist.

[1]) A. **109**, 257 (1858).
[2]) Einbasisch und einatomig wurden damals noch als identisch angesehen.
[3]) C. r. **44**, 567 (1857).
[4]) A. **109**, 268 (1859).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0220-7 DFG

Ebenfalls im Jahre 1859 hat Kekulé in seinem Lehrbuch[1]) die Frage nach der Basizität von Glykolsäure und Milchsäure, für die er folgende Formeln annahm, besprochen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C_3H_4O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 .$$

Er wies aber darauf hin, daß es Verbindungen gibt, deren typische Wasserstoffatome nicht gleichwertig sind. „So zeigt z. B. die Glykolsäure (und ebenso die Milchsäure) das Verhalten einer einbasischen Säure, obgleich sie zwei typische Wasserstoffatome enthält. Die beiden Wasserstoffatome der Glykolsäure sind ungleichwertig, obgleich sie beide dem Typus angehören. Das eine verhält sich genau wie der typische Wasserstoff des Alkohols, das andere genau wie der typische Wasserstoff der Essigsäure. Das ungleiche Verhalten dieser beiden Wasserstoffatome ist offenbar durch die verschiedene Stellung veranlaßt, die sie in Beziehung auf die übrigen Atome, namentlich auf den Sauerstoff einnehmen.“ In einer Fußnote verweist er auf das Hilfsmittel von graphischen Formeln. „Stellt man die Zusammensetzung der Glykolsäure durch die mehrfach schon benutzte graphische Darstellung dar, so tritt die unsymmetrische Konstitution der Glykolsäure und die verschiedene Stellung der Wasserstoffatome besonders deutlich hervor. Indessen scheint es geeignet, gerade bei diesem Beispiel nochmals hervorzuheben, daß diese Darstellung in keiner Weise ein Bild der wirklichen Lagerung der Atome, daß sie vielmehr nur eine Darstellung geben soll von den Beziehungen der sich gegenseitig bindenden Atome.“ Vermutlich war es diese Befürchtung, die Kekulé davon abhielt, seine obigen Darlegungen durch eine graphische Formel für Glykolsäure zu ergänzen.

Infolge der Kontroverse mit Kolbe hat Würtz in seiner ausführlichen Abhandlung über Milchsäure[2]) die Ansicht, daß dieselbe zu den einbasischen Säuren gehöre, adoptiert, doch hinzugefügt, sie wäre, wie die Glykole, auf den verdoppelten Wassertypus zu beziehen und daher zweiatomig. Er machte daher den Vorschlag, scharf zwischen basisch und atomig zu unterscheiden, was früher nicht der Fall war: „d'employer le mot atomique pour exprimer la complication moléculaire d'un corps, ou l'état du type auquel on le rapporte, et de restreindre le sens du mot basique en ne l'appliquant qu'à exprimer l'idée de la capacité de saturation d'un acide.“ Entsprechend diesem Vorschlag bürgerte sich die Gewohnheit ein, die Milchsäure und die analogen Oxysäuren als einbasisch-zweiatomig zu bezeichnen. Hiermit übereinstimmend nannte man später die Weinsäure eine

[1]) Bd. 1, S. 174 in der Ende Mai 1859 erschienenen Lieferung.
[2]) A. ch. [3] **59**, 161 (1860).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0221-2 DFG

zweibasisch-vieratomige und die Citronensäure eine dreibasisch-vieratomige Säure. Diese nicht sehr glücklich gewählten Bezeichnungen blieben während langer Zeit in Gebrauch.

Ebenso wie vorher Kekulé, haben dann Würtz und Friedel in einer Abhandlung „Sur l'acide lactique"[1]) darauf hingewiesen, daß die beiden typischen Wasserstoffatome nicht dieselbe Rolle spielen: „L'un d'eux est fortement basique, c'est-à-dire qu'il peut être remplacé facilement par un métal ou par un groupe organique tel que l'éthyle. L'autre peut être remplacé facilement par les groupes oxygénés tels que les radicaux d'acides monobasiques." Ihre Formeln:

$$\left.\begin{matrix} H \\ (C^3H^4O)'' \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} H \\ (C^3H^4O) \\ K \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} H \\ (C^3H^4O) \\ (C^2H^5) \end{matrix}\right\} O^2$$

acide lactique — Lactate potassique — Lactate monoéthylique

$$\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ (C^3H^4O) \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ (C^3H^4O) \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

acide lactobutyrique — acide éthyl-lactique

veranschaulichen aber nicht, warum die beiden Wasserstoffatome sich verschieden verhalten. Dies ist dagegen bei der Kolbeschen Milchsäureformel der Fall. Doch geht aus derselben nicht hervor, daß die Gruppe HO_2 einem Alkohol entspricht, da Kolbe damals den Alkohol noch dualistisch auffaßte. Indem Kekulé es unterlassen hatte, durch eine entwickelte Formel seine Ansicht zu erklären, so sind Formeln, die den doppelten Charakter der Oxysäuren als Säuren und Alkohole bestimmt veranschaulichen, zum ersten Male von Perkin[2]) veröffentlicht worden:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_2O_2'' \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} H \\ C_2O_2'' \end{matrix}\right\} O_2$$
$$\left.\begin{matrix} C_2H_2'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_4H_4'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Glykolsäure — Milchsäure

Dieselben nach den neuen Atomgewichten hat Limpricht[3]) in seinem Lehrbuch 1862 angenommen.

[1]) A. ch. [3] **63**, 101 (1861).

[2]) Z. **4**, 161 (1861).

[3]) Heinrich Limpricht (1827—1909), zu Eutin geboren, studierte in Braunschweig und Göttingen, wurde 1849 Assistent von Wöhler, unterrichtete anfangs die Anfänger, dann wurde ihm die Leitung der organischen Abteilung übertragen. 1859 wurde er an die Universität Greifswald berufen. Sein 1855/56 veröffentlichter Grundriß der organischen Chemie war eins der ersten Bücher, in dem die Ansichten Gerhardts adoptiert sind, auch ist sein 1862 erschienenes vortreffliches Lehrbuch, während vieler Jahre ein wertvolles Nachschlagewerk gewesen. Einen Nachruf auf Limpricht hat v. Auwers verfaßt. B. **42**, 500.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0222-8 DFG

Zu derselben Zeit machte Berthelot in einem Vortrag[1]) „Sur les principes sucrés" den sehr zweckmäßigen Vorschlag, jene Säuren als Alkoholsäuren, alcools-acides oder acides-alcools zu bezeichnen. Auch prägte er die Bezeichnungen alcools-aldehydes, aldehydes-acides und alcalis-acides. Diese einen doppelten chemischen Charakter besitzenden Verbindungen bezeichnete er in ihrer Gesamtheit als „corps à fonctions mixtes".

Ein wichtiges Verfahren, die Oxysäuren durch direkte Reduktion in diejenigen Säuren zu verwandeln, von denen man sie ableiten kann, wurde im Kolbeschen Laboratorium 1860 von E. Lautemann aufgefunden. Indem dieser zeigte, daß durch Erhitzen der Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure Propionsäure entsteht, führte er zugleich den Jodwasserstoff als neues Reduktionsmittel in die organische Chemie ein[2]). Mit Hilfe dieses Reagens hat R. Schmitt[3]) die Äpfelsäure und die Weinsäure zu Bernsteinsäure reduziert[4]) und dadurch einen Beweis für Kolbes Ansicht, daß jene beiden Säuren Oxyderivate der Bernsteinsäure sind, geliefert.

In dem gleichen Jahre wurden dieselben auch synthetisch entsprechend der Bildung der Glykolsäure aus Chloressigsäure erhalten. Kekulé[5]) stellte aus Bernsteinsäure die Monobrom- und Dibrombernsteinsäure und aus der ersten Äpfelsäure und der anderen Weinsäure dar. Zu der gleichen Zeit haben Perkin und Duppa[6]) die Weinsäure nach demselben Verfahren erhalten. Im zweiunddreißigsten Kapitel ist schon angeführt worden, daß Pasteur nachwies, daß die synthetische Weinsäure aus einem Gemenge von Traubensäure und inaktiver Weinsäure besteht; auch sind daselbst dessen Darlegungen in betreff der künstlichen Bildung der Traubensäure besprochen.

Achtunddreißigstes Kapitel.

Untersuchungen über aromatische Verbindungen während des sechsten Jahrzehnts.

Während in den älteren chemischen Werken alle Säuren in ein und derselben Gruppe oder Familie untergebracht wurden und bei den Alkoholen dasselbe geschah, so hat zuerst Gerhardt in seinem

[1]) Leçons de chimie professées à la Soc. ch. en 1862 (Paris 1863).

[2]) A. **113**, 217 (1860). Auch hat Lautemann zuerst diese Methode durch Zusatz von Phosphor zu der Jodwasserstoffsäure verbessert. A. **125**, 12 (1863).

[3]) Rudolf Schmitt (1830—1898), in Wippershain in Kurhessen geboren, war Schüler und Assistent von Kolbe, sowie Privatdozent in Marburg. 1865 wurde er Professor an der höheren Gewerbeschule in Kassel, 1869 an der Industrieschule in Nürnberg und 1870 am Polytechnikum in Dresden. Nekrolog B. **31**, 3359.

[4]) A. **114**, 106 (1860).

[5]) Z. **3**, 643 (1860).

[6]) Z. **3**, 596 (1860).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0223-4 DFG

Traité die Verbindungen, die genügend untersucht waren, um sie in Serien einzureihen, in zwei Abteilungen, première et deuxième section, beschrieben, was der Einteilung in Fettkörper und aromatische Verbindungen entspricht. Als Gruppe der Fettkörper bezeichnete Kekulé in seinem Lehrbuch „alle die Substanzen, in welchen man die Kohlenstoffatome als in einfachster Weise aneinandergelagert annehmen kann". Im Jahre 1860 hat er dann in einer Mitteilung an die Brüsseler Akademie la série des corps aromatiques von der série des corps gras und hiermit übereinstimmend in den Annalen[1]) „die Klasse der aromatischen Körper" von den Fettkörpern unterschieden. Auch auf die Dauer hat sich diese Einteilung als zweckmäßig erwiesen und wurden jene Bezeichnungen beibehalten.

Damals schienen beide Klassen so scharf voneinander getrennt zu sein, daß Kekulé noch Anfang des Jahres 1866 angab[2]): „Übergänge aromatischer Substanzen in Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper und umgekehrt Umwandlungen von Fettkörpern in aromatische Substanzen, sind, bis jetzt, wenigstens mit Sicherheit, nicht bekannt." Erst kurze Zeit nachher wurde, wie im neunundvierzigsten Kapitel angegeben ist, nachgewiesen, daß das Mesitylen ein Benzolderivat ist und daß sich aus Acetylen synthetisch Benzol erhalten läßt. Dagegen waren schon im Laufe der fünfziger Jahre innerhalb der aromatischen Gruppe aus einfacheren Verbindungen kohlenstoffreichere dargestellt worden.

Wie schon im vorigen Kapitel erwähnt ist, hatte Cannizzaro bei den Untersuchungen, durch die er die Chemie der Benzylgruppe begründete, aus Toluol α-Toluylsäure erhalten. Chiozza, der 1853 die Beobachtung machte, daß Zimtsäure durch Schmelzen mit Ätzkali in Benzoesäure und Essigsäure gespalten wird, gelang es 1856[3]), eine Cinnamylverbindung wieder aus einer Benzoyl- und einer Acetylverbindung aufzubauen. Durch gelindes Erwärmen von Benzoylwasserstoff und Aldehyd mit Salzsäure erhielt er Zimtaldehyd. Im Anschluß an diese Beobachtung fand Bertagnini[4]), daß beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid direkt Zimtsäure entsteht.[5])

Die erste Synthese einer Oxysäure aus einem Phenol und Kohlensäure wurde von Kolbe aufgefunden, als er seine 1853 mitgeteilte Ansicht, daß die Salicylsäure eine der Äthylkohlensäure analoge

[1]) A. **117**, 161 (1861).
[2]) Lehrbuch II, 493.
[3]) A. **97**, 350 (1856).
[4]) Cesare Bertagnini (1827—1857), zu Montignoso geboren, gehört zu den ausländischen Chemikern, die einige Zeit bei Liebig arbeiteten. An der Universität in Pisa wurde er Assistent der Chemie und seit 1856 Professor.
[5]) A. **100**, 125 (1856).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0224-0 DFG

Verbindung $\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ HO \end{matrix} \left\} \begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix} \right.$ sei, zu beweisen suchte. Nach einigen vergeblichen Versuchen, Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäure zu erhalten, gelang ihm 1860 in Gemeinschaft mit Lautemann diese Synthese[1]), „wenn man Kohlensäure zu Phenyloxydhydrat leitet, während Natrium sich darin auflöst". Da Piria 1855 gefunden hatte, daß in der Salicylsäure zwei Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden können und dieselbe fast allgemein als eine zweibasische Säure galt, so haben Kolbe und Lautemann in einer ausführlichen Abhandlung[2]) deren Konstitution und Basizität besprochen, wobei sie zur Ansicht kamen, sie sei eine einbasische Oxysäure wie die Oxybenzoesäure und leite sich von einer mit der Benzoesäure isomeren Säure, der Salylsäure, ab. Sie behandelten daher die von Chiozza aus Salicylsäure erhaltene Chlorbenzoesäure in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam und gaben von der entstandenen chlorfreien Säure (Salylsäure) an, daß sie sich in betreff der physikalischen Eigenschaften von der isomeren Benzoesäure unterscheide. Im neunundvierzigtens Kapitel ist angegeben, daß der später geführte Nachweis der Identität von Salylsäure mit Benzoesäure für die Aufstellung der Theorie der aromatischen Verbindungen von Wichtigkeit wurde.

In betreff obiger Synthese soll schon hier darauf hingewiesen werden, daß Kolbe nach einer Reihe von Jahren seine Versuche wieder aufnahm und 1874 mitteilte[3]), daß die Salicylsäure sich leicht und mit geringen Kosten darstellen läßt, wenn man Kohlensäure in trocknes und hinreichend erhitztes Natriumphenol einleitet, wobei Phenol abdestilliert und „Natriumsalicylsaures Natron" zurückbleibt. Nach dieser der Gleichung

$$2\,C_6H_5ONa + CO_2 = C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ COONa \end{matrix} \right\} ONa + C_6H_5 \cdot OH$$

entsprechenden Reaktion hat, wie Kolbe in derselben Abhandlung angibt, schon 1874 von Heyden die Fabrikation der Salicylsäure im großen betrieben. Die Beziehungen dieser Säure zur Carbolsäure hatten Kolbe auch veranlaßt, Versuche über ihre gärungs- und fäulniswidrige Wirkung anzustellen, die er in derselben Mitteilung anführte und die ihn zu folgendem Ausspruch veranlaßten: „Die bemerkenswerte Eigenschaft der Salicylsäure, die Pilzbildung zu verhindern und die Fermente unwirksam, unschädlich zu machen, läßt mich vermuten, daß sie für gewisse Krankheiten auch in den Arzneischatz Aufnahme finden wird." Dies ist auch rasch erfolgt.

---

[1]) A. **113**, 125 (1860).
[2]) A. **115**, 157 (1860).
[3]) J. pr. **10**, 89 (1874).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0225-5 DFG

Baumann[1]) hat dann infolge seiner Untersuchung über phenylschwefelsaures Kali als wahrscheinlich angenommen, daß bei der Kolbeschen Synthese zuerst phenylkohlensaures Natrium entsteht, das sich nachher in salicylsaures Natron umlagere. R. Schmitt[2]), der 1885 dieses phenylkohlensaures Salz darstellte, fand, daß es sich beim Erhitzen in geschlossenem Gefäß auf 120—130° glatt in salicylsaures Natron umwandelt. Wie Senhofer und Brunner[3]) 1879 für Resorcin mitteilten, gelingt die Überführung mehrwertiger Phenole in Carbonsäuren schon beim Erhitzen derselben mit konzentrierten Lösungen von Ammoniumcarbonat.

In den fünfziger Jahren wurde auch zum ersten Male bei einem Benzolderivat beobachtet, daß bei ein und derselben Reaktion gleichzeitig zwei Isomere entstehen. Fritzsche teilte 1857 mit, daß beim Nitrieren von Phenol sich ein Gemenge zweier Mononitrophenole bildet[4]). Der einzig vorher bekannte analoge Fall war das von Faraday 31 Jahre früher beobachtete Auftreten zweier isomerer Säuren beim Sulfonieren von Naphtalin.

Am Ende der fünfziger Jahre erfolgte die Entdeckung der für die aromatischen Verbindungen so charakteristischen und wichtigen Diazoverbindungen durch Griess[5]). Bei allen früheren Versuchen, das Amid in den Aminen oder Aminosäure mittels salpetriger Säure durch Hydroxyl zu ersetzen, waren wässerige Lösungen angewandt worden. Um nun die Pikraminsäure, die Kolbe in seinem Lehrbuch als eine Amidosäure bezeichnet hatte, in ähnlicher Weise umzuwandeln, ließ Griess, wegen deren Schwerlöslichkeit, die salpetrige Säure auf eine alkoholische Pikraminsäurelösung einwirken. Wie er dann 1858 in einer vorläufigen Notiz[6]) mitteilte, ergab die Analyse des erhaltenen Produkts gegen Erwarten nicht weniger, sondern mehr Stickstoff, als im Ausgangsmaterial vorhanden war, und entsprach der Formel $C_{12}H_2N_4O_{10}$ (C = 6 und O = 8). In der ersten seiner vier großen Abhandlungen[7]): „Über eine neue Klasse organischer

[1]) B. **11**, 1910 (1878).

[2]) J. p. [2] **31**, 397 (1885).

[3]) Wien. Akad. Ber. 1879, 504.

[4]) Bull. Acad. Petersburg **16**, 11 (1857).

[5]) Peter Griess (1829—1888), geboren in Kirchhosbach (Kurhessen), gehört zu den Altersgenossen von Kekulé. Er hat seine Studien in Jena begonnen und dann in Marburg fortgesetzt. Nachdem er kurze Zeit in Öhlers Fabrik Chemiker gewesen ist, kehrte er nach Marburg zurück, wo er von da an mit Eifer in Kolbes Laboratorium arbeitete und daselbst die Diazoverbindungen entdeckte. 1858 wurde er Assistent von Hofmann in London und 1862 Chemiker in der Brauerei von Allsopp and Sons. In dieser Stellung verblieb er bis zu seinem Tode. Wie groß die Anerkennung ist, die seine Arbeiten gefunden haben, beweist der Nekrolog, in dem durch Hofmann sein Lebenslauf, durch Emil Fischer seine wissenschaftlichen Leistungen und durch H. Caro seine Bedeutung für die Farbenindustrie geschildert sind. B. **24**, R. 1007 (1891).

[6]) A. **106**, 123 (1858).

[7]) A. **113**, 201 (1860); **117**, 1 (1861); **121**, 257 (1862) und **137**, 39 (1866).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0226-1 DFG

Verbindungen, welche Wasserstoff durch Stickstoff vertreten enthalten", hat er für die Bildung jenes Körpers die Gleichung

$$HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ (NO_4)_2 \\ H_2N \end{matrix} \right\} O + NO_3 = HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ (NO_4)_2 \\ N_2 \end{matrix} \right\} O + 3\,HO\,,$$

aufgestellt und erklärend hinzugefügt: „In Rücksicht darauf, daß derselbe vollständig den Typus des Phenols bewahrt und namentlich wegen der eigentümlichen Form, in welcher die Hälfte des N in ihm enthalten ist, gebe ich demselben in Ermangelung eines besseren den Namen Diazonitrophenol." Zugunsten der Annahme, daß in dieser neuen Substanz zwei Atome Wasserstoff des Phenyls durch die beiden Stickstoffatome ersetzt sind, führte er an, daß sie beim Erwärmen in alkoholischer Lösung mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien in Dinitrophenol verwandelt wird.

Als Ausgangsmaterial der in seiner zweiten Abhandlung enthaltenen Untersuchungen diente die Amidobenzoesäure, aus der er die Diazobenzoe-Amidobenzoesäure erhielt. In der dritten hat er dann seine Resultate über „Diazo-Amidobenzol

$$C_{21}H_{12}N_3 = \left\{ \begin{matrix} C_{12}H_4N_2 \\ C_{12}H_5(NH_2) \end{matrix} \right\}",$$

beschrieben. Die im Jahre 1866 erschienene vierte Abhandlung betrifft das Diazobenzol und enthält die für die Kenntnis der Diazokörper wichtigsten grundlegenden Tatsachen. Alle diese Arbeiten zeichnen sich durch großen Reichtum an wertvollen Tatsachen und scharfe Beobachtungsgabe aus. Dagegen hat er theoretische Schlußfolgerungen zurücktreten lassen. Nachdem er am Anfang der vierten Abhandlung darauf hingewiesen, daß die Diazokörper „sämtlich durch ihre Eigenschaft, die mannigfaltigsten Verbindungen einzugehen, ausgezeichnet sind, und daß sie in dieser Beziehung Eigentümlichkeiten zeigen, wie sie außerdem im Gebiete der Chemie nicht angetroffen werden", sagte er:

„Was die rationelle Konstitution derselben anbelangt, so habe ich durchweg theoretische Betrachtungen vermieden. Bezüglich der Form jedoch, in welcher sie die beiden Atome Stickstoff enthalten, glaube ich der Ansicht huldigen zu müssen, daß dieselben zwei Atomen Wasserstoff äquivalent darin anzunehmen sind, und in Übereinstimmung hiermit sind auch die Namen der neuen Körper gebildet worden." Als Ausgangspunkt beschreibt er dann das Salpetersäure-Diazobenzol, das am einfachsten „durch Einwirkung von salpetriger Säure auf wässeriges salpetersaures Anilin" dargestellt wird. Aus diesem Salz erhielt er die Verbindungen des Diazobenzols mit anderen Säuren sowie mit Basen und auf Grund seiner Analysen stellte er für dieselben folgende Formeln auf:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0227-7 DFG

Salpetersäure-Diazobenzol . . . . . $C_6H_4N_2$, NHO_3;
Schwefelsäure-Diazobenzol . . . . . $C_6H_4N_2$, SH_2O_4;
Bromwasserstoff-Diazobenzol . . . . . $C_6H_4N_2$, HBr;
Chlorwasserstoff-Diazobenzol-Goldchlorid . . $C_6H_4N_2$, $HClAuCl_3$;
Diazobenzol-Kaliumhydrat . . . . . $C_6H_4N_2$, KHO;
Diazobenzol-Silberhydrat . . . . . $C_6H_4N_2$, $AgHO$.

Durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Kalisalzes mit einer äquivalenten Menge Essigsäure erhielt er ein äußerst unbeständiges Öl, das sich daher nicht analysieren läßt, von dem er aber annahm, seine Zusammensetzung entspräche dem Diazobenzol $C_6H_4N_2$.

Von großem Interesse sind vor allem die von Griess erhaltenen Beobachtungen über die Umwandlungen, welche die Diazoverbindungen unter Entwicklung der beiden Stickstoffatome erleiden. Er zeigte, daß aus den Lösungen des mit Säuren verbundenen Diazobenzols beim Kochen mit Wasser Phenol und bei Einwirkung von Alkohol Benzol entsteht. Dann fand er, daß sie sich in Chlor-, Brom- und Jodbenzol überführen lassen. So hat er die für das Studium der aromatischen Verbindungen außerordentlich wichtigen Reaktionen entdeckt, die es möglich machen, die Gruppe NH_2 durch Hydroxyl, durch Wasserstoff oder durch ein Halogen zu ersetzen.

Die vierte der Griesschen Abhandlungen erlangte auch dadurch sofort große Bedeutung, daß sie genau in derselben Zeit erschien, wie Kekulés Theorie der aromatischen Verbindungen. Dieser Forscher hat in der in demselben Jahre erschienenen Lieferung seines Lehrbuchs[1]) mit großer Ausführlichkeit die Resultate jener „bewunderungswürdigen Untersuchungen" mitgeteilt und daran anschließend, wie genauer im neunundvierzigsten Kapitel angegeben ist, die Ansicht aufgestellt, daß das Diazobenzol kein Di-, sondern ein Monosubstitutionsprodukt des Benzols ist.

Neununddreißigstes Kapitel.

Die Entdeckung der Anilinfarben.

Diese Entdeckung hat nicht nur eine neue großartige chemische Industrie begründet, sie wurde zugleich von hervorragendem Nutzen für das wissenschaftliche Studium organischer Verbindungen. Viele vorher schwer zugängliche Substanzen konnten jetzt besser als früher als Ausgangspunkt experimenteller Arbeiten benutzt werden. Auch datiert von jener Zeit jenes rege Zusammenarbeiten von Wissenschaft und Industrie, dem beide Gebiete eine Fülle wichtiger Anregungen und Fortschritte zu verdanken haben.

[1]) Bd. II, S. 703 (1866).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0228-3 DFG

Schon Runge hatte 1834 beobachtet, daß sein Kyanol durch Chlorkalk in gefärbte Substanzen verwandelt wird, und Fritzsche gab 1840 als charakteristisch an, daß Chromsäure in den Lösungen der Anilinsalze einen dunkelgrünen oder schwarzblauen Niederschlag hervorbringt. Aber ein ganz anderer Gesichtspunkt gab den Anstoß zur Entwicklung der Anilinfarbenfabrikation. Perkin[1]), ein Schüler Hofmanns, beabsichtigte als jugendlicher Eleve, den kühnen Gedanken, Chinin künstlich darzustellen, zu verwirklichen. Von der Bruttoformel dieses Alkaloids ausgehend, glaubte er dieses Ziel durch Oxydation von Allyltoluidin, entsprechend der Gleichung

$$2\,C_{10}H_{13}N + 3\,O = C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2O\,,$$

erreichen zu können. Bei Oxydationsversuchen mit Kaliumbichromat waren aber nur schmutzig rotbraune Substanzen entstanden. Trotz diesem wenig versprechenden Ergebnis wiederholte er den Versuch mit schwefelsaurem Anilin. Aus dem schwarzen Niederschlag gelang es ihm, einen violetten Farbstoff zu isolieren, auf den er am 26. August 1856 ein Patent einreichte und den er im darauffolgenden Jahre als Anilin Purple oder auch unter der Bezeichnung Tyrian Purple in den Handel brachte. So hatte er den ersten Anilinfarbstoff entdeckt und auch selbst, ehe er das zwanzigste Lebensjahr erreicht hatte, dessen Fabrikation in die Hand genommen. Wenn der später als mauve oder Mauvein bezeichnete Farbstoff nur vorübergehend Anwendung fand, so ist es doch die Entdeckung desselben, welche die Anregung zur Teerfarbenindustrie gegeben hat. Die große Entwicklung dieser beginnt aber erst mit der Fabrikation des Fuchsins.

Inzwischen war in zwei wissenschaftlichen Arbeiten die Bildung roter Substanzen aus Anilin beobachtet worden. Natanson[2]) teilte 1856 mit, daß die durch Erhitzen von Vinylchlorid mit Anilin erhaltene Flüssigkeit an der Luft tiefrot wird. Und Hofmann[3]) fand 1858, daß bei Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Anilin neben dem Hauptprodukt, dem Carbotriphenyltriamin, eine in Alkohol mit karmesinroter Farbe lösliche Substanz entsteht, die er aber damals nicht näher untersuchte. Er hatte, wie sich aus späteren Untersuchungen ergab, das salzsaure Pararosanilin in Händen gehabt. Die Entdeckung des Fuchsins verdankt die Industrie dem Professor

[1]) William Henry Perkin (1838—1907), in London geboren, war im Alter von fünfzehn Jahren als Schüler in Hofmanns Laboratorium eingetreten, in dem er auch die Entdeckung des Mauveins machte. Obwohl er selbst die Leitung der von ihm gegründeten Fabrik übernahm, hat er doch dauernd mit Erfolg wissenschaftliche Arbeiten ausgeführt, und zwar anfangs auf dem Gebiet der organischen Chemie und später auf dem der physikalisch-chemischen. Einen Perkin-Nekrolog hat Meldola in Soc. **93**, 2214 (1908) und gekürzt in B. **44**, 911 (1911) veröffentlicht.

[2]) A. **98**, 297 (1856).

[3]) C. r. **47**, 492 (1858).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0229-1 DFG

am Collège de Lyon, Emanuel Verguin. Sie wurde dadurch möglich, daß dieser zu seinen Versuchen ein Anilin anwandte, welches aus toluolhaltigem Teerbenzol dargestellt war. Durch Erhitzen dieses Anilins mit Zinnchlorid erhielt er eine die Seide prachtvoll rotfärbende Substanz, deren technische Verwertung er der Seidenfabrik Renard Frères übertrug. Wie diese in ihrem ersten Patent vom April 1859, sowie in den Ergänzungspatenten angab, läßt sich das Fuchsin außer mit Zinnchlorid auch mittels einer Reihe anderer Chloride darstellen, von denen namentlich das Quecksilberchlorid sich geeignet erwies. Der neue Farbstoff kam zuerst unter dem Namen fuchsiasine, später als fuchsine in den Handel und erregte große Bewunderung.

Sofort wurden von verschiedenen Chemikern Versuche angestellt, um neue patentfähige Verfahren aufzufinden. Von denselben kam die 1860 von Medlock und kurz darauf auch von Nicholson aufgefundene Methode, das sogenannte Anilin für Rot mittels Arsensäure zu oxydieren, am meisten zur Anwendung. Nach und nach wurde es dann in den siebziger Jahren[1]) durch ein Verfahren von Coupier verdrängt, der 1866 gefunden hatte, daß man bei der Fuchsingewinnung die anorganischen Oxydationsmittel durch Nitrobenzol ersetzen kann, indem man toluidinhaltiges Anilin mit Nitrobenzol, Eisen und Salzsäure erhitzt.

Das Fuchsin erlangte nicht nur als Farbstoff sofort großen Wert, sondern wurde auch ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Gewinnung schöner, violetter, blauer und grüner Farbstoffe. Im Jahre 1861 machten Girard und de Laire die Beobachtung, daß die Salze des Rosanilins durch Erhitzen mit Anilin in Anilinviolett und Anilinblau verwandelt werden. In demselben Jahre erhielt Cherpin durch Einwirkung von Aldehyd auf Fuchsinlösungen das Aldehydgrün.

Sehr bald nach ihrer Entdeckung wurden die neuen Farbstoffe der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung. A. W. Hofmann, der von einer englischen Fabrik das Fuchsin in sehr reinem Zustand erhalten hatte, teilte 1862 mit[2]), daß sich aus demselben eine Base, $C_{20}H_{19}N_3$, H_2O, isolieren läßt, für die er den Namen Rosanilin vorschlug. Er zeigte dann, daß dasselbe zwei Reihen von Salzen bildet, die beständigen und gut krystallisierenden, die ein Äquivalent Säure enthalten, wie das käufliche Fuchsin, $C_{20}H_{19}N_3$, HCl, und die durch Wasser leicht zersetzbaren, wie das braune Salz $C_{20}H_{19}N_3$, 3 HCl. Außerdem hat er durch die Analyse einer Reihe anderer Salze obige Zusammensetzung bestätigt. Durch Reduktion erhielt er aus dem Rosanilin eine zwei Atome Wasserstoff mehr enthaltende dreisäurige Base $C_{20}H_{21}N_3$, die im freien Zustand wie in ihren Salzen farblos ist

[1]) Vgl. hierüber B. **6**, 25, 423 und 1072 (1873).
[2]) C. r. **54**, 428 (1862).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0230-2 DFG

und die er daher Leukanilin nannte. Durch Oxydationsmittel konnte er dasselbe wieder in Rosanilin oder dessen Salze verwandeln.

Im Verlauf seiner Untersuchungen machte Hofmann die wichtige Beobachtung, daß reines Anilin beim Erhitzen mit den Chloriden von Zinn oder Quecksilber sowie auch mit Arsensäure kein Anilinrot liefert und daß sich reines Toluidin ebenso verhält, während ein Gemenge beider Basen Anilinrot bildet[1]; so daß also folgende Gleichung die Entstehung des Rosanilins veranschaulicht:

$$C_6H_5NH_2 + 2\,C_7H_7NH_2 + 3\,O = C_{20}H_{19}N_3 + 3\,H_2O\,.$$

Zugleich ermittelte Hofmann, daß die Zusammensetzung des Anilinblaus einem Triphenylrosanilin entspricht und daß bei dessen Bildung Ammoniak frei wird:

$$C_{20}H_{19}N_3,\ HCl + 3\,C_6H_5NH_2 = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3,\ HCl + 3\,NH_3\,.$$

Dieses Resultat veranlaßte ihn, die Einwirkung von Äthyljodid und Methyljodid gegen Rosanilin zu studieren, was ihn zur Entdeckung neuer prächtiger Farbstoffe, den Jod- oder Hofmann-Violetts, führte[2]). Durch trockene Destillation erhielt er aus Rosanilin Anilin, aus Äthylviolett Äthylanilin und aus Anilinblau eine bei 300° siedende Verbindung, von der er annahm, daß es das bisher unbekannte Diphenylamin sei[3]). Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde durch die von Girard und Chapotout[3]) aufgefundene Bildung des Diphenylamins durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilin bestätigt[4]).

Aus allen diesen Resultaten zog Hofmann die Schlußfolgerung[5]), „daß das Rosanilinmolekül noch 3 Atome typischen Wasserstoffs enthält und daß somit der Atomkomplex $C_{20}H_{16}$ mit dem Werte von 6 Atomen Wasserstoff in dem Triamin fungiert". Er veranschaulichte dies durch folgende Formeln:

Anilinrot	Anilinblau	Anilinviolett
$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\(C_7H_6)''_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_3,\ H_2O,$	$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\(C_7H_6)''_2\\(C_6H_5)_3\end{matrix}\right\}N_3,\ H_2O,$	$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\(C_7H_6)''_2\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}N_3,\ H_2O.$

Er fügte aber hinzu: „Allein man darf nicht vergessen, daß dies eine einfache Hypothese ist und daß die Elementaratome in der Gruppe $C_{20}H_{16}$ auch noch in mannigfach anderer Weise geordnet sein können." Erst nach Aufstellung der Theorie der aromatischen Verbindungen konnte diese Hypothese einer Prüfung unterzogen

[1]) C. r. **56**, 1033 und 1062 (1863).
[2]) Patente hat Hofmann 1863 eingereicht.
[3]) A. **132**, 163 (1864).
[4]) C. r. **63**, 91 (1866).
[5]) A. **132**, 297 (1864).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0231-8 DFG

werden; doch wurde die Konstitution dieser Farbstoffe erst vollständig aufgeklärt, nachdem es gelungen war, nachzuweisen, daß das Rosanilin ein Triphenylmethanderivat ist (siehe achtundfünzigstes Kapitel).

Daß aus dem Fuchsin bei der Umwandlung in Jodviolett als Nebenprodukt ein grüner Farbstoff entsteht, wurde im Laufe der sechziger Jahre in der Industrie aufgefunden. Hofmann und Girard, die denselben 1869 zum Gegenstand einer wissenschaftlichen Untersuchung[1]) machten, zeigten, daß das bei Anwendung von Jodmethyl entstandene Violett der Formel $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 \cdot CH_3J$ und das Jodgrün $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 \begin{cases} CH_3J \\ CH_3J \end{cases}$ entspricht.

Daß bei der Oxydation von Methylanilin violette Farbstoffe entstehen, hatte schon Lauth[2]) im Jahre 1861 mitgeteilt[3]). Technisch wichtig wurde diese Beobachtung erst, nachdem Charles Bardy, Chemiker in der Fabrik von Poirrier et Chappat, ein Verfahren ausgearbeitet hatte, Anilin im großen zu methylieren. Ausgehend von Berthelots Angabe, daß bei hoher Temperatur durch Einwirkung von Salmiak auf Alkohol oder Holzgeist alkylierte Amine entstehen, erhielt er durch Erhitzen von salzsaurem Anilin und Methylalkohol in Autoklaven auf 200—220° ein methyliertes Produkt, das in der Hauptmenge aus Dimethylanilin besteht, und verwandelte dieses durch Erhitzen mit Kaliumchlorat oder oxydierenden Chloriden wie Zinnchlorid in den seit 1866 als Violet de Paris in den Handel gekommenen Farbstoff[4]). Derselbe wurde später zum Unterschied vom Jodviolett als Methylviolett bezeichnet.

Lauth, der seine früheren Versuche wiederaufnahm, gab an, daß schon Farbstoffbildung beim Erhitzen von Methylanilin mit Salzsäure und Sand entsteht, daß aber zur Darstellung von Violett Oxydationsmittel wie Kupfer- und Quecksilbersalze am geeignetsten sind[5]). Hofmann hat in einer Abhandlung „über die violetten Farbabkömmlinge der Methylaniline", die Anwendung von Kupfervitriol und Kaliumchlorat beschrieben[6]). Allgemein wurde später in der Industrie zur Oxydation Kupferchlorid bevorzugt.

Eine wichtige Rolle spielte das Kupfer auch bei der Entdeckung des Anilinschwarzes. Wie am Anfang dieses Kapitels erwähnt,

---

[1]) B. **2**, 440 (1869).

[2]) Charles Lauth (1836—1913), in Straßburg geboren, studierte in seiner Vaterstadt und war daselbst Assistent von Gerhardt. 1857 wurde er Direktor einer chemischen Fabrik. Von 1861 war er wissenschaftlicher Berater der Poirrierschen Fabrik und von 1879—1887 Direktor der Porzellanfabrik in Sèvres.

[3]) Monit. Scient. 1861, S. 336.

[4]) Diese Verfahren sind in einem Patent von Poirrier et Chappat beschrieben Bl. **6**, 502 (1866).

[5]) Bl. **7**, 363 (1867).

[6]) B. **6**, 352 (1873).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0232-4 DFG

hatte Fritzsche angegeben, daß Chromsäure in den Lösungen der Anilinsalze dunkelgrüne oder schwarzblaue Färbungen hervorbringt. Nachdem das Anilin Handelsware geworden war, wurde es von verschiedenen Seiten unternommen, derartige durch Oxydation erhaltene Niederschläge technisch zu verwerten. John Lightfoot, der in dieser Richtung tätig war, hat in einem Patent vom 13. Januar 1863 angegeben, daß es ihm gelungen sei, ein für den Zeugdruck geeignetes Schwarz durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Kupferchlorid auf salzsaures Anilin zu erhalten. Wie er zu dieser für die Textilindustrie so überaus wichtigen Entdeckung gelangte, hat er 1871 in einer Abhandlung über Anilinschwarz[1]) mitgeteilt: „Ich hatte beobachtet, daß wenn ein Gemisch von salzsaurem Anilin und chlorsaurem Kali mit einer Holzform aufgedruckt wird, sich fast keine Farbe entwickelt, während dasselbe Gemisch mit einer Kupferwalze aufgedruckt nach Verlauf von zwölf Stunden Grün erzeugt. Diese Beobachtung brachte mich auf den Gedanken, dasselbe Gemisch mit Kupferchlorid aufzudrucken und ich erhielt Grün, welches in fließendem Wasser gewaschen, schwarz wurde.“ Da das Kupferchlorid die Metallteile angreift, so schlug Lauth 1864 vor[2]), dasselbe durch Schwefelkupfer zu ersetzen. Von da an war die Anwendung des Anilinschwarz gesichert und gelangte für die Textilindustrie zu außerordentlich bedeutender Entwicklung. Wissenschaftlich interessant ist es, daß bei diesen Verfahren zum ersten Male für einen Vorgang auf dem Gebiet der organischen Chemie das Kupfer als Kontaktsubstanz in Anwendung kam. Lightfoot hat in der Mitteilung aus dem Jahre 1871 auch die Frage aufgeworfen, „ob die Wirkung des Kupfers eine elektrische, eine katalytische oder bloß ein Oxydationseffekt ist“; doch hinzugefügt, er müsse sie unentschieden lassen. In derselben Abhandlung hat er ferner angegeben, daß er vergleichende Versuche mit vielen anderen Metallen (er führt 29 an) angestellt habe. Das bei weitem wirksamste sei Vanadium, dann komme Kupfer, hiernach Uran und Eisen; alle anderen Metalle gaben nur geringe oder keine Färbung. Die Industrie zögerte nicht, wie aus verschiedenen Mitteilungen hervorgeht, diese Angaben nutzbar zu machen. Im Dezember 1875 reichte A. Guyard[3]) eine Abhandlung ein, in der er auf die Bedeutung des Vanadiums für die Anwendung des Anilinschwarzes hinwies. Er gab an, daß die Wirkung der Salze des Vanadiums mehr als tausendmal stärker sei als die des Kupfers, und daß ein Teil Vanadinchlorür genüge, um tausend Teile salzsaures Anilin in Schwarz zu verwandeln. Diese intensive Wirkung erklärt er fol-

[1]) Bull. Soc. de Mulhouse 1871, S. 285; Dingler **203**, 483 (1872).
[2]) Bull. **2**, 416 (1864).
[3]) Bull. **25**, 58 (1876).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0233-0 DFG

gendermaßen: „Il n'est pas de métal qui passe avec plus de facilité de l'état d'oxydation minimum à l'état d'oxydation maximum, et il n'en est pas qui revienne plus facilement de l'état d'oxydation maximum à l'état d'oxydation minimum.“ In einer Mitteilung an die Pariser Akademie gibt G. Witz 1876[1]) an, daß bei der Fabrikation von Anilinschwarz das Vanadium vollständig das Schwefelkupfer ersetzt habe und daß $^1/_{100\,000}$ bis $^1/_{20\,000}$ Vanadium für 1 Teil Anilinchlorhydrat genüge. „Ce n'est que par cent-millièmes du poids de sel d'aniline qu'il faut opérer. Bien plus, je me suis assuré que pour l'impression on ne peut dépasser notablement ces dosages si minimes, sous peine de décomposer la couleur épaissie elle-même.“ Er gab ferner an, daß die Geschwindigkeit der Oxydation der angewandten Menge Metall proportional sei.

So waren durch die Arbeiten über Anilinschwarz interessante und industriell wichtige Anwendungen von Kontaktsubstanzen entdeckt worden.

Vierzigstes Kapitel.

Die vitalistische Gärungstheorie und die Enzymtheorie.

Als Pasteur mit seinen Untersuchungen über Asymmetrie beschäftigt war, und ihn Biot darauf aufmerksam machte, daß der Amylalkohol auf die Polarisationsebene drehend einwirkt, unternahm er eine Untersuchung des Fuselöls und fand, daß dieses zwei isomere Amylalkohole, einen aktiven und einen inaktiven enthält. Diese dem Jahre 1855 angehörende Arbeit bildete dann die Brücke von seinen Untersuchungen über Asymmetrie zu seinen grundlegenden Untersuchungen über Gärung. „J'ai été conduit à m'occuper de la fermentation à la suite de mes recherches sur les propriétés des alcools amyliques et sur les particularités crystallographiques de leurs dérivés“, sagte er 1857 in der ersten dieses Arbeitsgebiet betreffenden Abhandlung[2]). Im gleichen Jahre erschien auch seine erste Mitteilung über die Alkoholgärung, in der er die Ansicht verteidigte, daß dieselbe mit der Entwicklung der lebenden Hefekügelchen im Zusammenhang stehe[3]). Er adoptierte also vollkommen die von Cagniard Latour, Schwann und Kützing aufgestellte Theorie und unterstützte sie aufs erfolgreichste durch eigene Beobachtungen. Er teilte dann in dem folgenden Jahre, gestützt auf quantitative Versuche, mit, daß bei der Gärung die Hefe eine gewisse Menge Zucker zu ihrer Entwicklung verbraucht und daß neben Alkohol und Kohlensäure als konstante Nebenprodukte Glycerin und Bernsteinsäure entstehen.

[1]) C. r. **83**, 348 (1876).
[2]) Sur la fermentation lactique C. r. **45**, 913 (1857).
[3]) C. r. **45**, 1032.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0234-5 DFG

Es werden hierdurch ungefähr 6% von der angewandten Rohrzuckermenge der Alkoholbildung entzogen. Dann zeigte Pasteur, daß die Milchsäuregärung durch ein von der gewöhnlichen Hefe verschiedenes, organisiertes Ferment hervorgebracht wird.

Im Jahre 1860 hat er in einer für die Kenntnis der Gärung epochemachenden großen Abhandlung[1]) seine Beobachtungen und quantitativen Bestimmungen im Zusammenhang beschrieben und dabei auch der Mitteilung seiner Resultate ein Resümee über die früheren Arbeiten und Ansichten vorausgeschickt. Seine eigene Ansicht hat er folgendermaßen formuliert[2]): „Mon opinion présente la plus arrêtée sur la nature de la fermentation alcoolique est celle-ci: L'acte chimique de la fermentation est essentiellement un phénomène correlatif d'un acte vital commençant et s'arrêtant avec ce dernier." Infolge seiner weiteren Untersuchungen hatte er diese Ansichten auch auf andere Gärungen übertragen und obige Sätze daher durch folgende ergänzt: „Je professe les mêmes idées au sujet de la fermentation lactique, de la fermentation butyrique, de la fermentation tartrique et d'autres fermentations proprements dites."

In betreff des chemischen Vorgangs hat er sich dahin ausgesprochen daß er darüber nichts wisse. „Maintenant en quoi consiste pour moi l'acte chimique du dédoublement du sucre et qu'elle est sa cause intime? J'avoue que je l'ignore complètement. Dira-t-on que la levûre se nourrit de sucre pour le rendre ensuite comme un excrément sous forme d'alcool et d'acide carbonique? Dira-t-on au contraire que la levûre produit en se développant une matière telle que la depsine, qui agit sur le sucre et disparaît aussitôt épuisée, car on ne trouve aucune substance de cette nature dans les liqueurs? Je n'ai rien a répondre au sujet de ces hypothèses. Je ne les admets ni les repousse et veux m'efforcer toujours de ne pas aller au delà des faits."

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen gelangte dann Pasteur mehr auf das Gebiet der Biologie. Er zeigte, wie die verschiedenen Gärungserreger zu unterscheiden und zu züchten sind und schuf so wichtige Grundlagen für das Studium der Bakteriologie. Zugleich beschäftigte er sich mit der praktischen Anwendung seiner wissenschaftlichen Entdeckungen, mit den Verbesserungen der Bereitung von Wein, Essig und Bier und bewirkte durch seine Abhandlungen und seine vortrefflichen Bücher, Etudes sur le vin, Etudes sur le vinaigre und Etudes sur la bière, daß das Gärungsgewerbe sowie die Weinbehandlung wissenschaftlicher betrieben wurden als vorher.

Pasteur wurde durch seine Studien über Gärung dazu geführt, auch die Frage nach dem Ursprung der Fermente in den Bereich

[1]) A. ch. [3] **58**, 323 (1860).
[2]) Auf S. 359.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0235-1 DFG

seiner Untersuchungen zu ziehen. „Parmi les questions que soulèvent les recherches que j'ai entreprises sur les fermentations proprement dites, il n'est pas de plus digne d'attention que celle qui se rapporte à l'origine des ferments. D'ou viennent ces agents mystérieus? Tel est le problème qui m'a conduit à l'étude des générations dites spontanées[1]).“

Schon Schwann hatte 1837 auf Grund seiner Versuche mit geglühter Luft[2]) die Ansicht aufgestellt, daß in der Atmosphäre vorhandene und durch Hitze zerstörbare „Stoffe“ die Gärungserreger hervorbringen. Sieben Jahre später hat Helmholtz, der Versuche in gleicher Richtung anstellte, dieselbe Ansicht vertreten, und dann zeigten Schröder und Dusch[3]), daß jene unbekannten Beimischungen aus der atmosphärischen Luft auch durch Filtration über Baumwolle entfernt werden können. Sie fanden, daß eine gärungsfähige Malzwürze, zu welcher nur filtrierte Luft Zutritt hatte, wochenlang völlig unverändert blieb.

Als Pasteur seine Arbeiten begann, wurde noch von verschiedenen Forschern die Ansicht vertreten, Gärung oder Fäulnis könne durch Urzeugung hervorgerufen werden. Ein eifriger Verteidiger dieser Ansicht war der Naturforscher Pouchet in Rouen, der dieselbe durch Tatsachen zu beweisen suchte. Durch bewundernswerte und unter den verschiedensten Bedingungen angestellte Versuche gelang es aber Pasteur, zu zeigen, daß alle Beobachtungen, die zugunsten der Urzeugung mitgeteilt wurden, nicht mit der nötigen Sorgfalt ausgeführt waren, und daß es durch die Luft transportierte Keime sind, welche die betreffenden Erscheinungen hervorrufen. So ging er siegreich aus dem Streit mit Pouchet hervor.

Dagegen hat er nicht behauptet, wie manches Mal später angegeben wurde, daß Urzeugung unmöglich sei. Hierüber sagte er in einem Vortrag[4]), Sur les corpuscules qui existent dans l'atmosphère: „Je n'ai pas la prétention d'établir que jamais il n'existe de générations spontanées. Dans les sujets de cet ordre on ne peut pas prouver la négative. Mais j'ai la prétention de démontrer avec rigueur que dans toutes les expériences où l'on a cru reconnaître l'existence de générations spontanées chez les êtres les plus inférieures, où le débat se trouve aujourdhui relégué, l'observateur a été victime d'illusions ou de causes d'erreur qu'il n'a pas aperçues ou qu'il n'a pas su éviter.“

Seine Versuche über die Natur der in der Luft enthaltenen Partikelchen und die Widerlegung der Angaben von Pouchet hat er

[1]) C. r. **50**, 849 (1860).
[2]) Siehe einundzwanzigstes Kapitel.
[3]) A. **89**, 232 (1854).
[4]) Leçons prof. à la Soc. chimique en 1861.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0236-7 DFG

1862 im Zusammenhang veröffentlicht[1]). Auch für die Fäulnis und Verwesungsprozesse hat Pasteur von neuem bewiesen, daß sie durch niedere Organismen, deren Keime durch die Luft verbreitet werden, bedingt sind[2]). Diese Beobachtungen wurden für die Menschheit überaus segensreich; sie haben Lister angeregt, die antiseptische Methode in die Chirurgie einzuführen.

Kurze Zeit nachdem Pasteur seine ersten Mitteilungen über Gärung der Öffentlichkeit übergab, unternahmen es Traube und Berthelot, den Vorgang der Zuckerspaltung durch rein chemische Betrachtungen zu erklären, also die Frage zu beantworten, von der Pasteur angab, er wisse nichts darüber. Traube[3]) hat in einer 1858 erschienenen Schrift „Theorie der Fermentwirkungen" eine eigene Gärungstheorie aufgestellt, bei der er von folgendem Gesichtspunkt ausging: „Selbst wenn alle Fäulnisprozesse von der Gegenwart von Infusorien oder Pilzen abhingen, würde eine gesunde Naturforschung nicht durch eine derartige Hypothese[4]) den Weg zu weiterer Forschung sich selbst versperren; sie würde aus den Tatsachen nur einfach schließen, daß in den mikroskopischen Organismen chemische Stoffe vorhanden sind, die die Erscheinungen der Zersetzung hervorbringen. Sie würde versuchen, diese Stoffe zu isolieren und wenn sie sie ohne Veränderung ihrer Eigenschaften nicht zu isolieren vermag, würde sie daraus schließen, daß alle zur Abscheidung angewandten Mittel auch gleichzeitig einen verändernden Einfluß auf jene Stoffe ausgeübt haben müssen." Den Vorgang der Gärung erklärt er nun durch die Annahme, die Hefepilze verwandeln die stickstoffhaltigen Bestandteile des Traubensaftes in ein Ferment. „Dieses zersetzt mit Hilfe einer Atomgruppe des gärenden Körpers das Wasser; A nimmt den Wasserstoff, das Ferment den Sauerstoff auf, um ihn auf eine Atomgruppe B des gärenden Körpers zu übertragen." Später nahm er keine Wasserzerstzeung mehr an, sondern sagte, das Ferment bewirke Sauerstoffübertragung von einem Teil des Zuckers auf den anderen Teil, wodurch der Sauerstoffträger durch Abgabe des aufgenommenen Sauerstoffs wieder zu neuer Wirkung befähigt werde[5]).

Berthelot gelangte infolge der Entdeckung des Invertins gleichfalls zu einer rein chemischen Theorie, die, wie die von Traube, zum

[1]) A. ch. [3] **64**, 5 (1862).

[2]) C. r. **56**, 1189 (1863).

[3]) Moritz Traube (1826—1894), zu Ratibor geboren, hat bei Liebig angefangen, sich der Chemie zu widmen, dann sich aber der Medizin zugewandt, bis ihn Familienverhältnisse veranlaßten, in das väterliche Weingeschäft einzutreten. Er beschäftigte sich aber neben seinem Beruf mit biologischen Problemen. 1876 gab er seine kaufmännische Tätigkeit auf und widmete sich ausschließlich wissenschaftlichen Untersuchungen. Nekrolog in B. **28** [4], 1085.

[4]) D. h. die von Schwann.

[5]) B. **7**, 884 (1850).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0237-3 DFG

Unterschied von der vitalistischen als Enzymtheorie bezeichnet wird. Mitscherlich hatte 1841 die Beobachtung gemacht, daß beim Ausziehen von Hefe mit Wasser eine Lösung erhalten wird, die den Rohrzucker in einen linksdrehenden Zucker überführt, von dem Dubrunfaut 1849 nachwies, daß er aus einem Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker besteht. Berthelot gelang es dann 1860, aus den Hefeauszügen die den Rohrzucker umwandelnde Substanz zu isolieren[1]). Er nannte sie ferment glucosique[2]). Dieses Resultat veranlaßte ihn, anzunehmen, daß in der Hefe auch ein zweites Ferment, welches die Alkoholbildung hervorruft, enthalten sei. „En me fondant sur les expériences nouvelles que je viens de rapporter, je pense ce végétal n'agit pas sur le sucre en vertu d'un acte physiologique mais simplement par les ferments qu'il a la propriété de sécréter, au même titre que l'orge sécrète la diastase, les amandes sécrètent l'émulsine etc.“ Er unterscheidet nun zwischen löslichen Fermenten und unlöslichen. „Les ferments insolubles demeurent engagés dans les tissus organisés et ne peuvent en être séparés.“ Zu diesen rechnet er das die alkoholische Gärung bewirkende Ferment.

Da aber es weder Traube und Berthelot noch Hoppe-Seyler, der sich auch zugunsten der Enzymtheorie aussprach, gelang, experimentelle Beweise für dieselbe aufzufinden, so erwarb sich diese Theorie nicht die allgemeine Anerkennung. Erst im Jahre 1897 machte E. Buchner die schöne Entdeckung, daß sich aus der Hefe ein ungeformtes Ferment, die Zymase, ausziehen läßt, die den Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu zerlegen imstande ist. Doch ist die Bildung der Zymase bisher ein Vorrecht der Hefe geblieben und hat diese daher ihre Bedeutung für die Alkoholgärung behalten.

Einundvierzigstes Kapitel.

Der Einfluß der organischen Chemie auf die Anerkennung der Avogadroschen Theorie.

Obwohl das Gay-Lussacsche Volumgesetz sofort in seiner Bedeutung voll erkannt und bei der Wahl der Atomgewichte berücksichtigt wurde, war dies bei den theoretischen Ansichten, die jenem Gesetz entsprungen sind, nicht der Fall. Die Hypothese, daß bei allen einfachen und zusammengesetzten Körpern im Gaszustand, gleiche Volume eine gleiche Anzahl Moleküle enthalten, wurde 1811 von Avogadro und drei Jahre nachher auch von Ampère aufgestellt. Erst ein halbes Jahrhundert später gelangte sie zur Anerkennung, nachdem auf dem Gebiet der organischen Chemie durch Forschungen,

[1]) C. r. **50**, 980 (1860).

[2]) Für dasselbe hat Donath den Namen Invertin vorgeschlagen, B. **8**, 795 (1875).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0238-8 DFG

die den vierziger und fünfziger Jahren angehören, neue Anschauungen über die Molekularformeln gewonnen waren. Deshalb ist es wohl gerechtfertigt, an dieser Stelle einen kurzen Überblick über die Aufstellung der Molekulartheorie und ihre Geschichte einzuschalten. Ausführlich hat der Verfasser dieses Buches dieselbe in einer Abhandlung[1]) „Der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie" geschildert.

Avogadro[2]) gelangte in seiner Abhandlung[3]) „Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons", zu der Hypothese: „que les nombres des molécules intégrantes dans les gaz quelconques est toujours le même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes." Die Bezeichnung molécules élémentaires entspricht in dieser Abhandlung unseren Atomen, dagegen molécules intégrantes dem, was wir Moleküle nennen. Das Neue und Geniale in seinen theoretischen Schlußfolgerungen ist wesentlich die Ansicht, daß die Moleküle der Elemente zusammengesetzt sind. Er nahm an, daß sie aus zwei Atomen bestehen, was auch den damals bekannten Dichten der gasförmigen Elemente entsprach. Seine Abhandlung wurde bei ihrem Erscheinen kaum beachtet und vergessen, bis im Jahre 1858 Cannizzaro auf dieselbe aufmerksam machte.

Drei Jahre nach obiger Abhandlung erschien Ampères[4]) Abhandlung: „Sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées[5])." Damals bezeichnete dieser Forscher noch die Moleküle als particules und die Atome als molécules. Erst in einer Abhandlung aus dem Jahre 1832 benutzte er die Ausdrücke molécules et atomes in demselben Sinne wie wir es jetzt tun. Ampère ist bei seinen Betrachtungen von Gay-Lussacs Volumgesetz ausgehend zu derselben Hypothese gelangt, wie Avogadro. Er gab ihr folgende Fassung: „Les

[1]) J. p. [2] **87**, 145—208 (1913).

[2]) Amadeo Avogadro di Quaregna (1776—1856), in Turin geboren, war anfangs Jurist, gab aber im Jahre 1800 diese Laufbahn auf und widmete sich dem Studium der Mathematik und Physik. 1809 wurde er Professor am Lyzeum in Vercelli und 1822 Professor der mathematischen Physik (Fisica Sublime) an der Universität von Turin.

[3]) Journal de physique par Delamétrie **73**, 58 (1811).

[4]) André Marie Ampère (1775—1822) war in Lyon geboren, und zwar ein Jahr vor Avogadro und drei Jahre vor Gay-Lussac, gehört also zu den Zeitgenossen von letzterem und von Berzelius. Wie Arago im zweiten Band seiner Oeuvres berichtet, hatte bei Ampère, ehe er schreiben konnte, sich schon die Fähigkeit entwickelt, arithmetische Rechnungen auszuführen. 1801 wurde dieser vielseitig begabte Forscher Professor der Physik in Bourg; 1805 Professor der Mathematik an der Ecole polytechnique in Paris und 1824 Professor der Physik am Collège de France.

[5]) A. ch. **90**, 43 (1814).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0239-7 DFG

particules de tous les gaz, soit simples, soit composés, sont placées à la même distance les unes des autres. Le nombre de particules est dans cette supposition, proportionnel au volume des gaz."

Da er von der auf geometrischen Betrachtungen fußenden Ansicht ausging, daß die Partikel mindestens aus vier Molekülen (d. h. Atomen) bestehen müssen, so nahm er an, daß bei Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff jene kleinsten Teilchen aus vier Atomen gebildet sind. Für das Chlor glaubte er sogar annehmen zu dürfen, daß dessen Partikel aus acht Atomen bestehen. Dadurch komplizierte er seine Darlegungen und schadete wohl auch deren Annahme. Obwohl er schon damals als Physiker und Mathematiker eine angesehene Stellung einnahm, so erlangten unter den Chemikern seine Hypothesen zunächst noch keine Anhänger. Vor dem Jahre 1826 wurde sie überhaupt von denselben nicht in Betracht gezogen.

Der erste Chemiker, der sie berücksichtigte, war Dumas in seiner 1826 erschienenen Abhandlung[1]) „Sur quelques points de la théorie atomique", die er unternommen hatte, um durch Dampfdichtebestimmungen das Atomgewicht einer größeren Zahl von Körpern zu bestimmen. In betreff der Dichten im Gaszustand sagte er: „Tous les physiciens sont d'accord à cet égard. Elle consiste à supposer que, dans tous les fluides élastiques sous les mêmes conditions, les molécules se trouvent placées à égale distance, c'est à dire qu'elles sont en même nombre. Le résultat le plus immédiat de cette manière d'envisager la question a été déjà savamment discuté par M. Ampère; mais il ne paraît avoir encore été admis dans la pratique par aucun chimiste, si ce n'est par M. Gay-Lussac. Il consiste à considérer les molécules des gaz simples comme étant susceptibles d'une division ultérieure."

Um nun auch Dampfdichten von Körpern bestimmen zu können, für die Gay-Lussacs Methode nicht brauchbar ist, wie für solche, die Quecksilber angreifen oder zu hoch sieden, gelang es Dumas, eine neue Methode aufzufinden, die dann als die Dumassche bezeichnet wurde und die in der Folge den Chemikern gute Dienste leistete. Er machte eine Reihe von Bestimmungen mittels anorganischer Verbindungen, wie Jod, Quecksilber, mehreren Chloriden usw., wandte aber bei der Diskussion der Resultate die Molekularhypothese nicht in konsequenter Weise an, sagte vielmehr am Ende seiner Abhandlung: „Nous sommes bien éloignés encore de l'époque où la chimie moléculaire pourra se diriger par des règles certaines, malgré les avantages immenses que cette partie de la philosophie naturelle a retirés des travaux de M. M. Gay-Lussac, Berzelius, Dulong et Petit, Mitscherlich, ainsi des vues théoriques de M. M. Ampère et Avogadro." Es ist

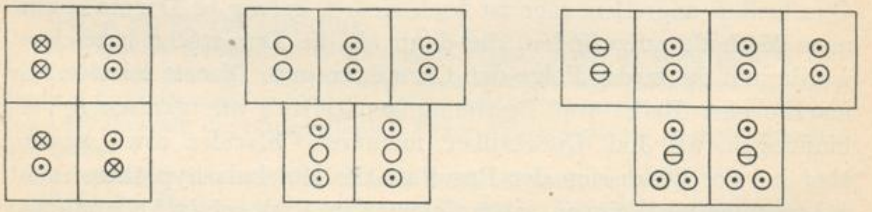
[1]) A. ch. [2] **33**, 337 (1826).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0240-8 DFG

dies das einzige Mal, daß in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts Avogadro in betreff der Molekulartheorie erwähnt ist.

Wie schon oben im Kapitel über die Ätherintheorie angegeben ist, hat Dumas bei seinen organischen Arbeiten, die Dampfdichten benutzt, um die Resultate der Analyse zu bestätigen oder zu kontrollieren, dieselben aber nicht in konsequenter Weise angewandt, um die Molekulargröße zu bestimmen. Einzelne seiner Formeln, wie die von Äther und Oxalsäureäther, entsprechen einem Rauminhalt von zwei Volumen, andere, wie Alkohol und die meisten Ester, aber vier Volumen. Nachdem er dann beobachtet hatte, daß die Dampfdichte der Essigsäure drei Volumen entspricht, sprach er sich folgendermaßen aus: „So drängt uns dieses Beispiel die Notwendigkeit auf, durch den Versuch dieses Element der physikalischen Charakteristik der Körper zu bestimmen, ohne sich auf Analogie zu verlassen.“ Daß bei Aufstellung der Äthyltheorie Liebig die Dampfdichte des Äthers nicht als einen Beweis gegen die von ihm vertretene Formel ansah, darauf ist schon oben hingewiesen worden.

Die von Dumas für die Dampfdichten von Quecksilber, Phosphor und Schwefel erhaltenen Zahlen veranlaßten Berzelius[1]) seine Ansicht, daß sich die spezifischen Gewichte der einfachen Gase wie die Atomgewichte verhalten, aufzugeben. Jene Beobachtungen hat dann Gaudin[2]) im gleichen Jahre als erster doch auf die Molekulartheorie zurückgeführt[3]). Ausgehend von Ampère entwickelte er in klarer Weise, wieviel Atome in den Molekülen anzunehmen sind, hat aber dessen Ansicht, daß die Moleküle nicht weniger als vier Atome enthalten können, nicht adoptiert. Für die gasförmigen Elemente sowie für Jod und Brom nahm er ebenso wie Avogadro zwei Atome an. Er veranschaulichte dann die der Bildung von Salzsäure, Wasser und Ammoniak entsprechenden Volumverhältnisse durch folgende schematische Figuren:



[1]) J. Berz. **13**, 63 (vorgelegt 1833).

[2]) Marc Antoine Gaudin (1804—1880), ein Schüler Ampères, war Rechner am Bureau des Longitudes. Er beschäftigte sich mit Vorliebe mit der Frage nach der Lagerung der Atome im Raum und, soweit es seine bescheidene Stellung erlaubte, auch mit experimentellen Studien. Er hat zuerst mittels des Knallgasgebläses künstliche Rubine dargestellt und gezeigt, daß der Quarz wie Glas geschmolzen, ausgezogen und geblasen werden kann.

[3]) A. ch. [2] **52**, 113 (1833).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0241-4 DFG

Als erster gab er auch an, daß in den Molekülen des Quecksilberdampfs nur ein Atom, in denen des Phosphors vier und des Schwefels sechs Atome anzunehmen sind. „La vapeur de mercure est monatomique, donc ses particules sont des atomes.“ Gay-Lussac und Becquerel, die der Akademie sehr ausführlich und anerkennend über Gaudins Abhandlung Bericht erstatteten, gaben zustimmend an, daß dieser gezeigt habe, „la vapeur de mercure est monatomique; le phosphore, à l'état de vapeur est tétratomique et le soufre hexatomique“. Auch Berzelius[1]) sagt von dieser Vorstellung, daß sie etwas Verlockendes habe, ohne ihr aber voll zuzustimmen.

In betreff organischer Verbindungen, hat Gaudin angegeben, daß der Alkohol aus zwei Atomen Kohlenstoff, sechs Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff, dagegen der Äther aus vier Kohlenstoff, zehn Wasserstoff und einem Sauerstoff bestehe. Diese Schlußfolgerung stand, wie auch zum Teil die Formeln, die er für anorganische Verbindungen aufstellte, im Gegensatz zu den Ansichten, die die Chemiker damals als richtig ansahen, daher wurde seine Abhandlung so gut wie nicht in Betracht gezogen und nicht als maßgebend für die Ermittlung der Atomgewichte der Elemente und der Verbindungen angesehen. Der Gegensatz der aus chemischen Beobachtungen abgeleiteten Formeln zu denen, die sich aus der Molekulartheorie ergaben, trat noch stärker hervor, nachdem die Chemiker an Stelle der Berzeliusschen Atomgewichte die Gmelinschen Äquivalente adoptiert hatten.

Dem Standpunkt, den die Chemiker meistens diesen Fragen gegenüber in den vierziger Jahren und auch noch später einnahmen, entsprechen folgende Sätze Gmelins aus seinem Handbuch der Chemie[2]): „Das Gesetz von Berzelius, daß einfache Stoffe im Gaszustand bei gleichem Volum eine gleiche Zahl von Atomen enthalten, ist bereits durch die Erfahrung widerlegt. — Daß eine Notwendigkeit für die Annahme, daß alle Gase bei gleichem Volum eine gleiche Anzahl Atome enthalten, nicht besteht, sieht man daraus, daß dieses Gesetz bei den zusammengesetzten Gasen bald paßt, bald nicht. — Das Atomgewicht der elastisch flüssigen Stoffe, sie seien permanente Gase oder Dämpfe, steht in einem einfachen Verhältnis zu ihrem spezifischen Gewicht.“ So wurden damals für die Atom- oder Molekulargewichte meist eine Raumerfüllung von ein, zwei oder vier Volumen angenommen. Das Gay-Lussacsche Volumgesetz wurde dieser Annahme zugrunde gelegt, die Avogadrosche Regel aber nicht berücksichtigt. Der Name von Avogadro sowie der von Gaudin sind in der in den Jahren 1843—47 erschienenen Geschichte der Chemie von H. Kopp nicht erwähnt; Ampères Ansichten über Ammonium und

[1]) J. B. **14**, 113 (1834).
[2]) Vierte Auflage I, S. 46, 47 und 53 (1843).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0242-9 DFG

die Wasserstoffsäuren sind besprochen, aber nicht die über die Moleküle.

Im Gegensatz zu den in den vierziger Jahren geltenden Ansichten betrat Gerhardt durch seine Reform den Weg, der im Laufe von zwei Jahrzehnten zur Anerkennung der Avogadroschen Theorie als einer der wichtigsten Grundlagen unserer theoretischen Ansichten führte. Wie schon im sechsundzwanzigsten Kapitel angegeben ist, war Gerhardt von chemischen Betrachtungen ausgehend zu einer Vereinfachung der Formeln vieler organischen Verbindungen und namentlich solcher gelangt, die bei der Aufstellung der Theorien von Wichtigkeit waren. In der für seine Ansichten grundlegenden Abhandlung[1]), „Considérations sur les équivalents de quelques corps simples et composés," war er von den Formeln HCl, H_2O, NH_3, CO_2, KHO, SO_4H_2 ausgegangen. Seine Atomgewichte entsprachen für die Metalloide denen von Berzelius, aber mit dem wichtigen Unterschied, daß er keine Doppelatome annahm, die der Metalle waren aber nur halb so groß. Anfangs ging er noch von Sauerstoff = 100 aus; in den späteren Veröffentlichungen aber von $H = 1$, $O = 16$ und $C = 12$. Indem er nun die für Gas- und Dampfdichten gefundenen Werte mit den seinen Formeln entsprechenden theoretischen Dichten einer Vergleichung unterzog, kam er zur Ansicht, daß bei allen organischen Verbindungen die Raumerfüllung ausnahmslos zwei Volumen entspricht. Er berechnete noch, wie es damals üblich war, die theoretischen Dichten aus der Summe der Dichten der einzelnen Elemente, wie z. B. für Alkohol = C_2H_6O [2]).

„2 fois la densité de la vapeur de carbone $= 2 \times 0{,}826 = 1{,}652$
6 fois la densité du gaz d'hydrogène $= 6 \times 0{,}068 = 0{,}408$
1 fois la densité du gaz oxygène $= 1 \times 1{,}105 = 1{,}105$
$3{,}165$

La somme $\frac{3{,}165}{2} = 1{,}582$ doit se confondre avec la somme obtenue directement pour la densité de la substance, si la formule adoptée est exacte."

Die einzige organische Verbindung, bei der dies nicht zutraf, war der Perchlormethyläther, dessen Dampfdichte nur halb so groß gefunden war, als der von Gerhardt angenommenen Formel C_2Cl_6O entspricht. Dieser nahm daher an, daß der Dampf desselben aus einem Gemenge zweier Körper bestehe, was er dann später genauer begründete und was 1893 durch Soney experimentell bewiesen wurde.

Auf die einfachen Körper hat Gerhardt seine Regel nicht ausgedehnt. Noch wandte er Atom und Volum als synonym an. Der

[1]) A. ch. [3] **7**, 129 und **8**, 238 (1843).
[2]) Précis I, 57 (1844).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0243-5 DFG

erste Chemiker, der diese Worte in dem Sinne adoptierte, wie sie Ampère und Gaudin 1833 benutzt hatten, und auch annahm, daß die Moleküle der Elemente zusammengesetzt sind, war Laurent. Dieser war aber hierbei von chemischen Tatsachen und speziell von der Einwirkung des Chlors auf organische Substanzen ausgegangen. Am Schluß einer Abhandlung über stickstoffhaltige organische Verbindungen[1]) sagte er: „Ma molécule représenterait la plus petite quantité d'un corps simple qu'il faut employer pour opérer une combinaison, quantité qui est divisible en deux par l'acte même de la combinaison. Ainsi, Cl peut entrer dans une combinaison; mais pour faire celle-ci, il faut employer Cl_2. J'admets donc, avec M. Ampère, la double décomposition du chlore par l'hydrogène." Auch hat er schon damals darauf hingewiesen, daß es wohl am besten sei, alle Körper auf ein Volum zu beziehen: „Si nous représentons tous les corps, tant simples que composés, par 1 volume nous aurons une notation beaucoup plus régulière. — On a alors:

	1 Molécule	
„Oxygène O_2	= 200	= 1 vol.
Hydrogène H_2	= 12,5	= 1 vol.
Eau H_2O	= 112,5	= 1 vol.
Acide chlorhydrique HCl	= 227,0	= 1 vol."

Laurent führte noch als eine weitere für diese Ansicht sprechende chemische Tatsache die sonst ganz unverständliche Wirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand an.

Wichtige Beobachtungen zugunsten der Gerhardtschen Formeln für Alkohol und Äther, die bei allen Diskussionen immer im Vordergrund standen, ergaben sich im Jahre 1850 aus Williamsons Arbeiten über Ätherbildung und daran anschließend aus Chancels Darstellung der zwei verschiedene Alkoholradikale enthaltenden Ester der Kohlensäure und Oxalsäure sowie aus Gerhardts Entdeckung der Säureanhydride.

Daß Laurent in seinem letzten Werk, Méthode de Chimie, nicht mehr an der vollkommen allgemein geltenden Regel, wie er sie 1843 angenommen hatte, festhielt, war eine Folge der von Bineau beobachteten Dampfdichten von Chlorammonium und von Schwefelsäure. In betreff der ersteren Verbindung hatte er zwar 1846 gesagt: „Quant aux très-rares composés anomaux que l'on rencontre, il faudrait les représenter ainsi: Chlorhydrate d'ammoniaque $\frac{ClH_4N}{2}$, voulant indiquer par là que la molécule est ClH_4N, mais que sous

[1]) A. ch. [3] **18**, 266 (1846).

l'influence de la chaleur, elle est divisée en deux en passant à l'état gazeux." Vermutlich unter dem Einfluß von Gerhardt, dem es vor allem darum zu tun war, zu beweisen, daß seine Formel SO_4H_2 richtig ist, gab er die Möglichkeit zu, daß es auch Verbindungen gibt, deren Formeln auf vier Volumen zu beziehen sind (Méthode p. 192).

Gerhardt hatte 1851, unter Festhalten an der gleichen Raumerfüllung für alle organischen Verbindungen aber gesagt: „Est-ce à dire que deux volumes sont toujours synonymes de molécule? Logiquement on ne conçoit pas la nécessité de cette synonymie. Il y a de molécules à 1, à 2, à 4 volumes." Er zitierte dann als Beleg die Dampfdichten von Phosphorchlorid, Chlorammonium und Schwefelsäure[1]).

Die Aufklärung, wie die sogenannten anormalen Dampfdichten aufzufassen sind, lieferten im Jahre 1857, also nach dem Tod von Laurent und Gerhardt, die Untersuchungen von H. Sainte-Claire Deville über Dissoziation. Sofort nach dem Erscheinen derselben sagte Cannizzaro[2]), daß die von Deville aufgefundenen Tatsachen ihn in dem schon länger gehegten Verdacht bestärkt hätten, daß die Zahlen, welche bei den Dampfdichtebestimmungen einiger Körper erhalten wurden, dem Gewicht ihrer Zersetzungsprodukte entsprechen. Dieselbe Ansicht entwickelten unabhängig von ihm und voneinander auch Kopp[3]) und Kekulé[4]).

Cannizzaro fügte in jener Notiz noch hinzu: „Ich glaube, daß es keine Ausnahme von dem allgemeinen Gesetz gibt, nach welchem gleiche Volumen gasförmiger Körper eine gleiche Anzahl Moleküle enthalten, und daß die scheinbaren Anomalien bei strenger Prüfung verschwinden werden." So war bestimmt von seiten eines Chemikers die Molekulartheorie als allgemeingültige Regel anerkannt. Im darauffolgenden Jahre hat er dann seine berühmte Abhandlung[5]): „Sunto di un corso di filosofia chimica fatto nella R. Università di Genova" veröffentlicht. In dem Sunto (Auszug) hat er in klarer und präziser Weise entwickelt, wie sich die Begriffe von Molekül und Atom geschichtlich entwickelt haben. Wie er angab, hat er in der ersten Vorlesung begonnen „zu zeigen, wie aus der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften der Gase und des Gay-Lussacschen Gesetzes über das Verhältnis des Volumens der Verbindungen und ihrer Bestandteile jene Hypothese fast von selbst entsprungen ist, welche zuerst von Avogadro und kurz nachher von Ampère verkündigt wurde".

[1]) C. r. ch. 1851. 129.
[2]) Nuovo Cimento **6**, 428 (1857).
[3]) A. **105**, 394 (1858).
[4]) A. **106**, 143 (1858).
[5]) Nuovo Cimento **7**, 321 (1858); Ostwalds Klassiker Nr. 30.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0245-7 DFG

In dieser Abhandlung wurde also bestimmt angegeben, daß jene Hypothese von Avogadro zuerst aufgestellt war. Cannizzaro hat auch darauf hingewiesen, daß sich die Molekulargewichte direkt aus den Dichten im Gaszustand ableiten lassen, wenn man sie auf das Molekül des Wasserstoffs gleich 2 bezieht, und die auf Luft als Einheit berechneten Dichten mit 28,87 multipliziert. In betreff der Atomgewichte bezeichnet er es als einen Irrtum, daß man sie aus den Dampfdichten der Elemente in freiem Zustand herleiten wollte, statt aus den Dampfdichten und der Zusammensetzung ihrer Verbindungen. Er verweist darauf, daß aus der Dampfdichte des Zinkäthyls sich die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn$ und für dieses Metall ein doppelt so hohes Atomgewicht ergibt, wie es Gerhardt annahm, und daß dasselbe gleichfalls bei dem Quecksilber der Fall ist.

Dann gelangte er zu dem wichtigen Ergebnis, daß auch das Dulong-Petitsche Gesetz in Übereinstimmung mit der Avogadroschen Hypothese steht, wenn man die Atomgewichte der Metalle so wählt, daß das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme den Wert 6 bis 6,6 und nicht, wie damals noch vielfach angenommen wurde, einem halb so großen entspricht.

Daß auf die Entwicklung seiner Ansichten Gerhardts Veröffentlichungen und dessen Reform einen großen Einfluß ausgeübt haben, hat Cannizzaro vollständig anerkannt und auch bei der Feier seines siebzigsten Geburtstages hervorgehoben. Auch Kekulé hat in betreff der Molekulartheorie an Gerhardt angeknüpft und in Übereinstimmung mit demselben in der 1859 erschienenen Lieferung seines Lehrbuchs die Bestimmung der chemischen Molekulargewichte zuerst abgehandelt und dann erst die physikalischen Gasgewichte. Auf S. 97 sagte er: „Um die Atomgröße und die Molekulargröße mit einiger Wahrscheinlichkeit herleiten zu können, ist es nötig, eine sehr große Anzahl von Verbindungen und eine sehr große Anzahl chemischer Metamorphosen der Betrachtung und der Vergleichung zu unterziehen.“ Indem er die Einwirkung von Chlor auf eine Reihe organischer Verbindungen durch Gleichungen veranschaulichte, kam er, wie schon Laurent, zu der Ansicht, daß diese Vorgänge beweisen, daß die Molekulargröße des Chlors $= Cl_2$ ist. Aus Bildung und Verhalten des Cyangases geht nach ihm hervor, daß für dasselbe die Formel C_2N_2 angenommen werden muß. In dem Kapitel über die Beziehungen zwischen den chemischen und den physikalischen Eigenschaften sagte er dann auf S. 233: „Wenn man die nach früher mitgeteilten Betrachtungen festgestellten chemischen Molekulargewichte vergleicht mit den spezifischen Gewichten in Dampfform, so findet man, daß beide für nahezu alle und namentlich für alle kohlen-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0246-3 DFG

stoffhaltigen Verbindungen identisch sind.“ So gelangt Kekulé zu dem Schluß: „daß die chemischen Moleküle identisch sind mit den physikalischen Gasmolekülen.“

Als diese Publikationen von Cannizzaro und von Kekulé erschienen, herrschte noch ein großer Wirrwarr in der chemischen Literatur. Die meisten Chemiker gingen von Äquivalenten aus und machten keine Unterscheidung zwischen Äquivalent, Atom und Molekül. Um zu einer Übereinstimmung über diese Grundbegriffe zu gelangen, fand auf Kekulés Initiative in Karlsruhe im September 1860 ein Kongreß statt, an dem eine große Zahl hervorragender Chemiker aus den verschiedensten Ländern teilnahm[1]). Obwohl der Antrag von Cannizzaro: „Ich schlage vor, das System Gerhardts anzunehmen und dabei die als notwendig erkannten Veränderungen der Atomgewichte einer Reihe von Metallen zu berücksichtigen“, keine Annahme fand, hat doch die Zusammenkunft sehr günstig auf die Klärung der Ansichten gewirkt. Am meisten wurde dieselbe dadurch gefördert, daß Cannizzaro[2]) am Schluß der Tagung Sonderabdrücke seines Sunto verteilen ließ.

Begeistert hat Lothar Meyer den Eindruck geschildert, den diese Schrift auf ihn machte[3]): „Ich las sie wiederholt und auch zu Hause und war erstaunt über die Klarheit, die das Schriftchen über die wichtigsten Streitpunkte verbreitete. Es fiel mir wie Schuppen von den Augen, die Zweifel schwanden und das Gefühl ruhigster Sicherheit trat an ihre Stelle. Wenn ich einige Jahre später etwas für die Klärung der Sachlage und der Beruhigung der erhitzten Gemüter habe beitragen können, so ist dies zu einem nicht unwesentlichen Teil der Schrift Cannizzaros zu verdanken.“

Den Namen Avogadro und dessen Hypothese, die später als Regel oder Theorie bezeichnet wurde, lernten viele Chemiker, wie auch der Verfasser dieses Buches, erst aus der 1864 erschienenen Schrift Lothar Meyers „Die modernen Theorien der Chemie“ kennen.

---

[1]) In der interessanten Schrift von Carl Engler: „Vier Jahrzehnte chemischer Forschung unter besonderer Rücksicht auf Baden als Heimstätte der Chemie“ (Karlsruhe 1892) ist Entstehung und Verlauf des Kongresses beschrieben.

[2]) Stanislao Cannizaro (1826—1912) gehört ungefähr zur Altersklasse von Kekulé. Er studierte in seiner Vaterstadt Palermo Medizin und dann Chemie in Pisa bei Piria. Da er 1847 an dem sizilianischen Aufstand teilnahm, mußte er 1849 flüchten und ging nach Paris, wo er in Chevreuls Laboratorium arbeitete. Er kehrte 1851 nach Italien zurück. Im Jahre 1855 wurde er Professor an der Universität Genua, 1861 nach Palermo und 1871 nach Rom berufen. In der italienischen Hauptstadt nahm er sowohl als Lehrer und Forscher wie als Senator eine hervorragende Stellung ein.

[3]) Ostwalds Klassiker Nr. 30, S. 59.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0247-8 DFG