

DOCTRINARUM

QUÆ NUNC DE CONSTITUTIONE

CONJUNCTIONUM ORGANICARUM

OBTINENT

BREVIS RECENSIO ET DIJUDICATIO CRITICA,

QUAM

**AUCTORITATE**

AMPLISSIMI PHILOSOPHORUM ORDINIS

IN

UNIVERSITATE LITERARUM TURICENSI

UT

SUMMOS IN PHILOSOPHIA HONORES

RITE ADIPISCATUR

**DIE IV. M. SEPTEMBRIS, H. X**

IN AULA ACADEMICA

PUBLICICE DEFENDET

**JOS. GASTELL,**

MOGUNTINUS.

---

**TURICI**

TYPIS FRIDERICI SCHULTHESSI.

MDCCCXLVII.



# Kritische Uebersicht

der

herrschenden Theorien

über die

## CONSTITUTION DER ORG. VERBINDUNGEN.

Von

**JOSEPH GASTEL.**

---

**Zürich,**

Druck von Friedrich Schulthess,

1847.

Kritische Uebersicht

der

herrschenden Theorien

über die

CONSTITUTION DER ORG. VERBINDUNGEN.

Von

JOSEPH GÄRTNER.

Nürnberg.

Verlag von Friedrich Schönböck.

1847

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

**CARL LÖWIG.**

Doktor der Medizin und Philosophie, ordentlichem Professor der Chemie  
an der Universität Zurich,

und

seinem lieben Schwager und Freunde

**THEODOR KIRNBERGER,**

Doktor der Medizin, Chirurgie und Geburtshülfe, praktischem  
Arzte in Mainz.

widmet

diese Schrift

aus Hochachtung und Dankbarkeit

**der Verfasser.**



Die organische Chemie umfasst eine Reihe von Verbindungen, die unter dem Einflusse jener, aus den Modifikationen der Molecularkräfte hervorgehenden Ursachen, deren Zusammenhang wir unter dem Namen Lebenskraft kennen, gebildet werden. Sie bestehen aus einer höchst beschränkten Anzahl von Elementen, meist nur aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, seltener geht Phosphor und Schwefel in die Verbindung mit ein. Alle diese Verbindungen glaubte man in der ersten Periode der organischen Chemie als Produkte einer eigenthümlichen organischen Kraft ansehen zu müssen, weil man ihre Bildung nach rein chemischen Gesetzen nicht erklären konnte. Man hielt nun in Folge dessen die Meinung fest, als seien darin die Atome der Elemente, aus welchen sie bestehen, gleichmässig an einander gelagert, ohne Verwandtschaftsausserungen nach gewissen Richtungen hin. Die Lebenskraft war hier der Deckmantel für alles Unklärliche und dem Forscherauge Unzugängliche, aber nur so lange, als man über das Wesen der Lebenskraft selbst noch ganz im Dunkeln war. Diese Ansicht hielt die freie Entwicklung der organischen Chemie lange auf, weil sie, indem sie eine anscheinend befriedigende Erklärung gab, jede weitere Forschung unnöthig machte; allein der menschliche Geist wusste auch diese Schranken niederzureissen und die diesem schönen Zweig der Naturwissenschaften angelegten Fesseln zu zerbrechen. Der Forscher findet Thatsachen, welche er mit der herrschenden Ansicht in Einklang zu setzen trachtet; stösst er aber auf Widersprüche, so wird er genöthigt, früher gehegten Ideen zu entsagen und neue Gesetze ausfindig zu machen, welche so lange anerkannt werden, als sich

die statthabenden Erscheinungen leicht nach ihnen erklären lassen. Auf diese Weise, wenn die Theorie mit der Erfahrung Hand in Hand geht, rückt man der Wahrheit immer näher und näher. Was ist Lebenskraft? hörte man fragen! Ist es eine eigene, von den Molecularkräften verschiedene Kraft, oder sind es nur modificirte Molecularkräfte? Wenn nun, wie alle Erscheinungen uns berechtigen anzunehmen, die letztere Ansicht wahrscheinlich die richtige ist, woher soll diese eminente Verschiedenheit zwischen unorganischen und organischen Verbindungen kommen. Berzelius, dem man in allen Zweigen der Chemie so viel zu danken hat, war der erste, der folgenden Grundsatz aussprach: »Die Anwendung dessen, was über die Verbindungsweise der Grundstoffe in der unorganischen Natur bekannt ist und noch bekannt werden wird, ist der Leitfaden, durch welchen wir hoffen können, zu einer richtigen und mit einander übereinstimmenden Vorstellung von der Zusammensetzung derjenigen Körper zu gelangen, welche unter dem Einflusse der Lebensprocesse hervorgebracht werden, so wie auch derjenigen, welche durch die Verwandlungen dieser Körper auf chemischem Wege entstehen.« Die Vergleichung mit den in der unorganischen Chemie geltenden Gesetzen rief die Ansicht hervor, dass auch bei den organischen Verbindungen nähere und entferntere Bestandtheile zu unterscheiden seien. Man musste diese Meinung um so mehr festhalten, als die Entdeckung von Verbindungen von gleicher procentischer Zusammensetzung und gleichem Atomgewichte, aber mit verschiedenen physicalischen und chemischen Eigenschaften, doch nur der einen Idee Raum gab, dass eine solche Verschiedenheit einzig in einer verschiedenen innern Constitution gesucht werden könne. Bei Aufsuchung dieser nähern Bestandtheile, Radicale im Allgemeinen, stiess man aber auf viele Schwierigkeiten. Eine der allgemeinsten Eigenschaften organischer Körper ist die, das,

sie mit sehr wenigen Ausnahmen nicht künstlich dargestellt werden können, man konnte daher nicht auf synthetische, sondern nur auf rein analytische Weise die Bestandtheile ergründen. Die Analyse organischer Körper besteht hauptsächlich aus der Elementaranalyse, behufs Ergründung des absoluten Verhältnisses der dieselben constituirenden Grundstoffe, der Bestimmung des Atomgewichtes, um die relative Anzahl der Atome kennen zu lernen, und endlich in der Art und Weise, die organischen Verbindungen zu zersetzen, um aus den entstehenden Zersetzungsprodukten die Radicale zu ermitteln. Was die Ausführung der Elementaranalyse und die Bestimmung des Atomgewichtes anbelangt, so kann, Dank den Hilfsmitteln, mit denen der Scharfsinn einiger ausgezeichneten Männer die Wissenschaft bereicherte, wohl eine Verschiedenheit in den Methoden, aber selten in den Resultaten stattfinden, und deshalb kann die elementare Zusammensetzung nur selten Gegenstand einer Meinungsverschiedenheit werden. Durch diese beiden Operationen gelangt man aber nur zu einer empirischen Formel; die rationelle Formel dagegen, die die innere Constitution vergegenwärtigen soll, kann meist nur aus den Zersetzungsprodukten abgeleitet werden.

Alle organischen Körper sind mit sehr wenigen Ausnahmen sehr leicht zerlegbar, denn einmal dem Einflusse der Lebensthätigkeit entzogen, reicht oft die geringste Störung im Gleichgewichte der Affinitäten hin, um die ursprünglichen Verwandtschaftsausserungen hervorzurufen und so eine Umsetzung der Atome zu veranlassen. Je nach der Art und Weise, wie man einen organischen Körper zersetzt, je nach den die Zersetzung bedingenden Umständen werden mannigfaltige dabei auftretende Produkte beobachtet. Es ist daher nicht zu verkennen, dass, wenn diese Zersetzungserscheinungen den Schlüssen über die Constitution der Körper zu Grunde gelegt werden,

eine Verschiedenheit der Ansichten stattfinden muss, und dass je nach dem Gesichtspunkte, unter welchem diese Produkte der Metamorphose organischer Körper betrachtet werden, verschiedene gleich wahrscheinliche Erklärungsarten versucht werden können. Und in der That kreuzen sich über diesen Theil der Chemie die widersprechendsten Ansichten, welche zum Theil dem freien Spiele der Phantasie ihren Ursprung verdanken, oder wie die Radicaltheorie durch ihre Verkettung mit der unorganischen Chemie sich auf etwas Bekanntes und richtig Befundenes stützen. Welche von diesen die richtige ist, lässt sich gegenwärtig nur annähernd bestimmen, und es muss uns in dieser Beziehung die reine Erfahrung die Richtung zeigen, die man einschlagen muss, um mit Sicherheit über die Constitution organischer Verbindungen ein Urtheil fällen zu können.

Die ersten in Folge dieser Betrachtungen unternommenen Untersuchungen können hier füglich übergangen werden, weil die auf sie basirten Ansichten doch nur für eine kleine Reihe von Verbindungen Geltung hatten; ich wende mich daher gleich zu der Periode, in welcher zuerst eine allgemeine Ansicht über die Constitution aller organischen Körper aufgestellt wurde.

Berzelius kann als der erste Begründer einer allgemeinen Theorie angesehen werden, denn er sprach in Folge der Untersuchungen von Gay-Lussac und Dumas über die Aetherarten die Ansicht aus: Die sauerstoffhaltigen organischen Stoffe seien Oxyde eines zusammengesetzten Radicals. Werde nun diese Betrachtungsweise auf den Aether angewandt, so sei dieser das Oxyd eines organischen Radicals, und als solches wie die unorganischen Oxyde mit Säuren verbindbar. Die daraus hervorgehende Analogie mit unorganischen Verbindungen berechtige ebenfalls zum Schlusse, dass auch Verbindungen dieses Radicals mit Selen, Tellur, Schwefel und Haloiden dargestellt

werden könnten. Liebig, hierdurch aufmerksam gemacht und von der Richtigkeit dieser Ansicht überzeugt, wandte diese Theorie sogleich auf die zusammengesetzten Aetherarten an und gab dem Radical  $C_4H_5$  im Aether den Namen Aethyl. Hierüber entspann sich ein wissenschaftlicher Streit mit Dumas, der den Aether als das Hydrat des Aetherins betrachtete, aber in Folge des bei diesem Anlasse stattgefundenen Austausches der Meinungen bewogen wurde, seine Ansicht fallen zu lassen und die Theorie der organischen Radicale als richtig anzuerkennen. In einer Note, die Dumas bald darauf in seinem und Liebig's Namen der Academie der Wissenschaften zu Paris vorlegte, erklärte er die schwierige Frage über die Zusammensetzung organischer Körper für gelöst und stellte die Radicaltheorie als die allein mögliche und richtige dar. Er erklärte ferner, dass von nun an der Gegenstand ihrer Untersuchungen einzig der sein werde, diese Radicale zu entdecken und zu studiren. Berzelius zeigte auch hier die Richtung, die man zur Verfolgung dieser Zwecke einschlagen müsse, indem er darauf aufmerksam machte, dass die Gesetze, nach welchen die organischen und unorganischen Zusammensetzungen erfolgen, sich am leichtesten aus den Produkten der Metamorphose organischer Körper zu erkennen geben, wenn diese ungleich hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Hierbei bilden sich ohne Einfluss dessen, was wir Lebenskraft nennen, neue Verbindungen, die nach Art der organischen Natur zusammengesetzt sind und von denen viele durch den Lebensprocess hervorgebracht werden. Berzelius erklärte die Idee von zusammengesetzten Radicalen nicht nur in Uebereinstimmung mit den unorganischen Zusammensetzungen, sondern auch durch die Existenz zusammengesetzter unorganischer Radicale unterstützt.

Die Theorie der organischen Radicale betrachtet die organischen Verbindungen als bestehend

aus zusammengesetzten Stoffen, welche ganz die Rolle von Elementen spielen, verbunden mit andern einfachen Körpern oder auch unter sich Doppelverbindungen bildend. Die Radicale sind fähig, sich mit Elementarstoffen nach den in der unorganischen Chemie geltenden Gesetzen zu verbinden und in diesen Verbindungen durch ein anderes Element ersetzt zu werden. Jedoch entsprechen nicht alle als Radicale erkannten zusammengesetzten Körper vollkommen diesen Bedingungen. Den besten Grund, eine Verbindung als Radical anzunehmen, findet man darin, dass sie sich unter angemessenen Umständen, wenn Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel oder Salzbildner bekannt sind, aus einer von diesen Verbindungen in die andere überführen lassen. Das Radical bildet wie in der unorganischen Chemie das Element, der Ausgangspunkt einer Reihe von Verbindungen unterscheidet sich aber ausser seiner Zusammensetzung dadurch, dass nur wenige im isolirten Zustande bekannt sind. Diess findet seinen Grund leicht darin, dass die das Radical constituirenden Elemente, dem Einflusse der Lebensthätigkeit entzogen, nur durch das mit ihnen als Ganzem verbundene Element, also nur durch den chemischen Gegensatz zusammengehalten werden. Wird dieser Gegensatz aufgehoben, so folgen die Elemente ihren ursprünglichen Affinitäten und das Radical zerfällt in einfachere Radicale mit oder ohne gleichzeitige Bildung von unorganischen Verbindungen.

Die Radicale sind also meist hypothetische Stoffe, die man nicht isoliren kann, von deren Vorhandensein man aber überzeugt wird, gerade wie in der unorganischen Chemie die Existenz des Fluor's unzweifelhaft war, ob schon es erst in neuester Zeit gelungen ist, dasselbe aus seinen Verbindungen isolirt abzuschneiden.

Gmelin hält die Radicale für blosse Fiktion und glaubt einen Grund der Nichtexistenz darin zu finden, dass sie

eine unpaare Atomzahl enthalten. Obgleich die von Laurent und Gerhardt aufgestellten Gesetze der paaren Atomzahl richtiger ihren Platz bei der Kerntheorie gefunden hätten, so ist es doch nöthig, sie jetzt zu erörtern, um zeigen zu können, auf welch' schwachen Füßen diese Gesetze ruhen, und dass es allen Grundes entbehrt, von ihnen auf die Nichtexistenz der Radicale zu schliessen.

Die erwähnten Gesetze lauten:

Wenn man das Atomgewicht einer organischen Verbindung so festsetzt, dass ein Atom in Dampfgestalt vier Volumen entspricht, so ist durch zwei theilbar:

- 1) die Zahl der in der Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome;
- 2) die Summe der Atome Wasserstoff, Jod, Brom, Chlor, Stickstoff und Metall; und endlich
- 3) die Summe der darin enthaltenen Atome Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur.

Diese Gesetze würden eine schöne und fruchtbringende Entdeckung für die Chemie sein, wenn sie auf Thatsachen sich stützten und wenn bei den Bemühungen, dieselben allgemein zu machen, nicht so viel Willkür stattgefunden hätte. Betrachtet man das Aethyloxyd, so berechnen seine Verbindungen mit Säuren und Basen, sein Siedpunkt und die Bestimmung des specifischen Gewichtes seines Dampfes zu der Formel  $C_2H_5O$ . Es findet also hier eine Ausnahme von obigem Gesetze statt. Gerhardt räumt alle Schwierigkeiten aus dem Wege, indem er sagt: das Atomgewicht einer Verbindung müsse dampfförmig vier Volumen entsprechen. Nun sind die bisher angenommenen gasförmigen Atomvolumen der Verbindungen eines zusammengesetzten Radicals mit 1, 2 oder 3 Atomen Sauerstoff oder Schwefel gleich dem Atomvolumen des Radicals bei correspondirenden Temperaturen. Es tritt nämlich eine Verdichtung ein, welche genau dem in die Verbindung eingegangenen Sauerstoff oder

Schwefelatom entspricht. Ein Atom eines zusammengesetzten Radicals ist = 2 Volumen; folglich das der Sauerstoff- oder Schwefelverbindung ebenfalls = 2 Volumen. Ein Atomvolumen Aethyloxyd entspricht daher zwei Volumen. Nach den Laurent'schen Gesetzen soll es aber vier Volumen entsprechen, man ist daher genöthigt, die Formel des Aethyloxydes zu verdoppeln.  $2 C_4 H_5 O = C_8 H_{10} O_2$ . Wir haben sodann allerdings eine paare Atomzahl, allein ein falsches Atomgewicht, dessen Annahme allen Erfahrungs- und Vernunftgründen widerspricht. Das Gleiche gilt von dem Methyloxyd, Schwefelmethyl, Schwefeläthyl u. s. w. Einige Säuren wie die Krokonsäure =  $C_5 H O_5$ ; die Rhodizonsäure =  $C_7 H O_7$  (?); Gallussäure =  $C_7 H_3 O_5$  oder =  $C_7 H O_3 + 2 H O$ ; gehören ebenfalls zu den Ausnahmen, indem sie nicht einmal eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen haben. Gerhardt verdoppelt nun ihr Atomgewicht, um auch hier seine Ansicht geltend zu machen. Die Gallussäure ist nach obiger Formel und in Verbindung mit Basen nach Liebig eine zweibasische Säure. Durch Verdoppelung des Atomgewichtes wird dieselbe nun zu einer vierbasischen gemacht! Nur das Cyan  $C_2 N$ , der wahre Repräsentant der organischen Radicale, das man für sich kennt und sich ganz wie ein einfacher Körper verhält, der seinen Eigenschaften nach sich den Salzbildnern anschliesst, auch sich wie diese mit Wasserstoff, Schwefel, mit andern Salzbildnern und mit Metallen verbindet, trotz allein bis jetzt allen Bemühungen, dasselbe unter die erwähnten Gesetze zu bringen. Gmelin selbst gesteht zu, dass diese Nichtachtung allen Erfahrungen und den Resultaten der sorgfältigsten Untersuchungen entgegen, einzig ihren Grund darin findet, der paaren Atomzahl zu Gefallen alle Ausnahmen verschwinden zu machen. Und diese Gesetze sollen dazu dienen, eine andere Ansicht für blosser Fiktion zu erklären!

Uebrigens sind nicht alle Radicale hypothetische Stoffe, ich brauche hier nur an das Cyan, Picramyl und Kakodyl zu erinnern. Verbindungen der Radicale mit Haloiden sind viele bekannt, und diese schliessen sich in mehrfacher Beziehung ganz den unorganischen Haloidverbindungen an. Aber auch sie sind seit der Entdeckung der Substitutionen Gegenstand des Zweifels geworden, indem man die Thatsache hervorhob, dass diese Verbindungen Silber-salze nicht fällen. Gmelin äusserte sich darüber folgendermassen: Das Chlor, Brom, Jod wird in diesen Verbindungen durch salpetersaures Silberoxyd nicht angezeigt, auch nicht nach Lösung der in Wasser unlöslichen Verbindungen in Weingeist; erst bei ihrer Zersetzung erfolgt die Reaction. Was hier unter Zersetzung verstanden ist, lässt sich nicht leicht errathen, denn im weitern Sinne kann keine chemische Reaction eintreten ohne Zersetzung, oder sollte damit Zerstörung des organischen Typus gemeint sein? Wird Jodäthyl in Weingeist gelöst und mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht bei starkem Schütteln sogleich ein Niederschlag von Jodsilber. Bei dieser Zersetzung zeigt das Aethyloxyd im Momente seiner Bildung, sowie die Salpetersäure eine grosse Affinität zum Wasser, es entsteht daher Salpetersäurehydrat und Aethyloxydhydrat und kein salpetersaures Aethyloxyd. Der organische Typus bleibt hier ganz unverändert und die Reaction ist nur von der gewöhnlich dabei stattfindenden Zersetzung begleitet. Setzt man Jodäthyl der Einwirkung von Chlorgas aus, so bildet sich unter Abscheidung von Jod, Chloräthyl, gerade wie bei der Zersetzung des Jodkaliums durch Chlor, Chlorkalium unter Freiwerden von Jod entsteht. Dieses Chloräthyl fällt aber unter ähnlichen Umständen wie das Jodäthyl, nicht sogleich die Silberlösung, jedoch immer nach längerer Einwirkung. Dass diese Reaction nicht alsobald eintritt, erklärt sich daraus, dass das Chlor in diesen Ver-

bindungen weit stärker verbunden ist, wodurch die Summe der ruhenden Verwandtschaften vergrößert wird. Hieraus kann man entnehmen, dass die Meinung der Gegner der Radicaltheorie, als seien in diesen Verbindungen die Haloide anders gebunden, als diese Theorie voraussetze, nicht richtig ist, denn bei Jodäthyl entsteht die Reaction auf Silbersalze sogleich, und wenn auch dieselbe bei Chloräthyl erst später eintritt, so ist man doch durch die Uebereinstimmung in den Eigenschaften beider Verbindungen genöthigt, anzunehmen, die Haloide seien darin auf gleiche Weise gebunden. Von den unorganischen Säuren ausgehend, betrachtet die Radicaltheorie die meisten organischen Säuren als Hydrate, weil sie bei der Verbindung mit Metalloxyden ein oder mehrere Atome Wasser verlieren. Diese Hydrate sind wahre Salze, deren Basis aber nicht die saure Reaction aufzuheben vermag. Im wasserfreien Zustande sind wenige dieser Säuren bekannt, und da man gewöhnlich Wärme anwenden muss, um das letzte Atom Wasser zu entfernen, so ist leicht erklärlich, warum einige als wasserfreie Säuren betrachtete Verbindungen eine Verschiedenheit in den allgemeinen Eigenschaften im Vergleich mit den Hydraten erkennen lassen. Diese wasserfreien Säuren der Radicaltheorie bezeichnet Laurent mit dem Namen Anhydrides. Die Anhänger der Kerntheorie betrachten diese Säurehydrate schon als wasserfrei, nach ihnen ist das bei der Verbindung mit Metalloxyden austretende Wasser nicht Edukt, sondern Produkt. Sie stützen sich hauptsächlich darauf, dass nur wenige wasserfreie Säuren im isolirten Zustande bekannt, die meisten also nur hypothetisch sind. Man könnte hier das Salpetersäurehydrat  $\text{NO}_5 + \text{aq}$  als Beispiel anführen, dass es auch in der unorganischen Chemie Säuren gibt, die nur in Verbindung mit Wasser oder Basen bekannt sind, allein die Kerntheorie, die ihre Zusammensetzungsphantasien auch in die unorganische Chemie einzuführen

sucht, betrachtet die möglichst concentrirte Salpetersäure schon als wasserfrei und stellt für sie die Formel  $\text{NHO}_6$  auf. Bei der Verbindung mit Metalloxyden wird das eine Atom Wasserstoff durch den Sauerstoff des Metalloxydes weggenommen, und an seine Stelle tritt das reducirte Metall. Die Formel für die wasserfreien salpetersauren Salze ist demnach  $\text{NMO}_6$ . Wenn man Salpetersäure auf Kupfer einwirken lässt, so findet folgender Vorgang statt: Das Kupfer oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs eines Theils der Salpetersäure, welche dadurch in die Verbindung  $\text{NHO}_3$  übergeführt wird. Diese letztere Verbindung zerfällt sogleich in Stickoxyd und Wasser. Das entstandene Kupferoxyd wirkt nun auf noch vorhandene Salpetersäure ein, wodurch es durch den Wasserstoff derselben wieder reducirt wird und die Stelle des Wasserstoffs in der Verbindung einnimmt. Der Process gestaltet sich also folgendermassen:  $\text{NHO}_6 + 3 \text{Cu} = \text{NHO}_3$   
 $(\text{NO}_2 + \text{HO}) + 3 \text{CuO}$ .  $3 \text{CuO} + 3 \text{NHO}_6 = 3 \text{NCuO}_6 + 3 \text{HO}$ . Es liegt hierin ein grosser Widerspruch, weil man genöthigt ist, anzunehmen, dass die Salpetersäure oxydirend auf Metalle und desoxydirend auf deren Oxyde einwirke, denn der Process kann unmöglich in der Art vor sich gehen, dass das Kupfer sogleich an die Stelle des Wasserstoffs in der Salpetersäure tritt, während der Wasserstoff in statu nascenti mit einem Theile Sauerstoff der Salpetersäure Wasser und Stickoxyd bildet. Die Salpetersäure oxydirt zuerst immer bei ihrer Einwirkung auf Metalle, was man am leichtesten an solchen Metallen beobachten kann, deren gebildete Oxyde sich mit der Säure nicht verbinden. So wird durch die Einwirkung von mässig concentrirter Salpetersäure auf Zinn Parazinnoxid und kein salpetersaures Zinnoxid gebildet. Es gibt daher für die Annahme der Kerntheorie keinen andern Grund als den der Willkür, denn dehnt man diese Betrachtungsweise auch auf die übrigen Säuren aus, so er-

hält das Schwefelsäurehydrat die Formel  $\text{SHO}_3$ . Wenn auch vielleicht wegen der indifferenten Eigenschaften der wasserfreien Milchsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$  behauptet wird, dass dieselbe in keiner unmittelbaren Beziehung zu dem stark-sauren Milchsäurehydrat stehe, so kann doch Niemand den nahen Zusammenhang zwischen wasserfreier Schwefelsäure und Schwefelsäurehydrat leugnen, oder kann man auch die Verbindung  $\text{SO}_3$  als Schwefelsäureanhydrid betrachten! Uebrigens ist sogar bei der wasserfreien Milchsäure kein triftiger Grund vorhanden, dieselbe als ein Anhydrid zu betrachten, trotzdem dass sie in Wasser schwer löslich ist und bitter schmeckt, und doch ist sie eine der Hauptstützen der Anhydridentheorie. Das Wasser ist das Mittel, das durch seine chemische Verbindung mit Oxyden zu Hydraten deren Löslichkeit in Wasser bedeutend vermehrt, desswegen sind manche wasserfreie Säuren im Wasser unlöslich, während deren Hydrate darin leicht löslich sind. Ganz das gleiche Verhältniss findet bei der Kieselsäure statt; diese ist in Wasser gänzlich unlöslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, während das Kieselsäurehydrat in dem Augenblicke, wo es niedergeschlagen wird, in ungefähr 100 Theilen Wasser löslich ist, und doch ist man genöthigt, die Kieselsäure als eine Säure anzusehen. Bei dem gegenwärtigen Stande der Chemie kann man den Begriff einer Säure nicht mehr in so engen Grenzen halten. Es sind noch mehrere Gründe vorhanden, in den von der Kerntheorie als wasserfrei betrachteten Säuren fertig gebildetes Wasser anzunehmen, auf diese werde ich später zurückkommen.

Sind auch die meisten Chemiker über die Betrachtungsweise der organischen Verbindungen einig, so gilt diess aber nicht in Bezug auf die Zusammensetzung der Radicale. Einige, wie Liebig und Wöhler, nehmen neben sauerstofffreien auch sauerstoffhaltige Radicale an, andere, wie Löwig, betrachten diese als Oxyde eines sauerstoff-

freien Radicals. Berzelius findet ebenfalls, sauerstoffhaltige Radicale seien nicht zulässig, dagegen nimmt er aber schwefelhaltige Radicale an, was im Grunde eben so wenig statthaft ist. Zu den sauerstoffhaltigen Radicalen rechnet Liebig das Benzoyl und die mit demselben nahe verwandten Radicale der Zimmtsäure und salicyligen Säure, das Cinnamyl und das Salicyl. Ferner Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff (Kohlenoxyde). Nach dieser Annahme lassen sich die Verbindungen dieser Radicale zum Theil sehr gut danach erklären; allein allen Anforderungen, dass sie nämlich alle an sie gestellte Fragen zu beantworten weiss, entspricht diese Ansicht doch nicht. Das Radical Benzoyl besitzt nach Liebig die Formel  $C_{14}H_5O_2$ . Die Wasserstoffverbindung dieses Radicals, das Bittermandelöl, erleidet aber nach neuern Untersuchungen Metamorphosen, die sich mit der Ansicht, als sei darin ein sauerstoffhaltiges ternäres Radical anzunehmen, nicht gut vereinbaren lassen. Reines Bittermandelöl,  $C_{14}H_5O_2 + H$ . (Liebig) zersetzt sich in Berührung mit Schwefelwasserstoff in Wasser und in eine Verbindung, welche aus  $C_{14}H_6S_2$  besteht.  $C_{14}H_5O_2 + H + 2 HS = C_{14}H_6S_2 + 2 H_2O$ . In diesem Falle ist also der ausserhalb des Radicals befindliche Wasserstoff und der Kohlenwasserstoff mit einander in Verbindung getreten, während der Sauerstoff des Radicals hinweggenommen wurde und dafür Schwefel in die Verbindung trat. Man kann aber keine Verbindung als Radical betrachten, der man ohne Zersetzung einen oder den andern Bestandtheil entziehen kann. Dass aber bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Bittermandelöl das eigentliche Radical nicht verändert wurde, beweist, dass die Schwefelverbindung mit einer weingeistigen Kalilösung, wenn auch langsam, wieder in Bittermandelöl und Schwefelkalium zerfällt.



Nimmt man an, das Bittermandelöl sei das Oxyd

eines binären Radicals  $C_{14}H_6$ , so erklären sich alle diese Erscheinungen leicht.

$C_{14}H_6$  Picramyl.

$C_{14}H_6O_2$  Picramyloxyd — Bittermandelöl.

$C_{14}H_6S_2$  Schwefelpicramyl.

Das Picramyl ist im isolirten Zustande bekannt und kann durch oxydirende Stoffe, wie eine concentrirte Lösung von Chromsäure, in Bittermandelöl übergeführt werden.

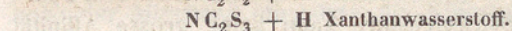
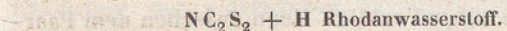
Die Kleesäure in ihrer Verbindung mit Bleioxyd besitzt bei  $100^\circ$  getrocknet die Formel  $C_2O_3$ . Bei Betrachtung dieser Verbindung als eine Oxydationsstufe des Kohlenoxydes  $2CO + O$ , tritt ausser der unzulänglichen Erklärung der starksauren Eigenschaften dieser Säure noch der Mifsstand ein, dass die Kleesäure so wie die hierher gehörende Rhodizonsäure, Krokonsäure und Melithsäure, welche alle doch offenbar organischen Ursprunges sind, zu den unorganischen Verbindungen gezählt werden müssen, denn Oxyde des Kohlenoxydes können doch keine organischen Stoffe sein. Löwig nimmt deshalb, um diesem Uebelstand abzuhelpfen, an, dass auch singuläre Radicale existiren, bestehend aus mehreren Atomen eines und desselben Elementes, welche durch polare Anziehung zu einem einzelnen, aber zusammengesetzten Atom verbunden sind. Die Kleesäure besteht nach Löwig aus dem Radical Oxatyl =  $C_2$  und 3 Atomen Sauerstoff, sie verhält sich, da das zusammengesetzte Kohlenstoffatom gleichsam ein Ganzes ausmacht, zur Kohlensäure wie die Schwefelsäure zur schwefligen Säure.

Gmelin verwirft die Idee von singulären Radicalen, weil die Kleesäure so leicht in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt, und vergleicht sie mit der Unterschwefelsäure, da sich diese ebenfalls sehr schnell in Schwefelsäure und schwefelige Säure zersetze. Eine Vergleichung mit Unterschwefelsäure ist ganz unstatthaft, denn die Kleesäure ist eine der beständigsten organischen Säuren, welche

an der Luft ganz unverändert bleibt, erhitzt sich unter Verlust des Hydratwassers zum Theil sublimiren lässt, in indifferenten Mitteln gelöst ohne Zersetzung gekocht werden kann und nur einzig durch starke Mineralsäuren sehr leicht zerlegt wird, während die Unterschwefelsäure im wasserfreien Zustande nicht bekannt ist und in der wässerigen Lösung beim gelindesten Erwärmen in schweflige Säure und Schwefelsäure zerfällt, oder in kurzer Zeit sich an der Luft zu Schwefelsäure oxydirt. Nach neuern Untersuchungen kann man die Unterschwefelsäure als eine gepaarte Säure betrachten, deren Paarling schweflige Säure ist. Die Formel wäre also:  $\text{HO} + (\text{SO}_2) \text{SO}_3$ . Durch diese Ansicht wird die leichte Zersetzbarkeit der Unterschwefelsäure genügend erklärt, denn zwischen dem Paarling und der Schwefelsäure kann keine grosse Affinität stattfinden. Würde man also bei Betrachtung der Kleesäure von der Formel der Unterschwefelsäure ausgehen, so wäre dieselbe eine gepaarte Säure, deren Paarling Kohlenoxyd ist. Kleesäurehydrat =  $\text{HO} + (\text{CO}) \text{CO}_2$ ; hiermit wäre freilich die leichte Zersetzbarkeit durch Säuren erklärt, allein im Widerspruch mit allen ihren Eigenschaften und ohne Berücksichtigung des organischen Typus. Wollte man annehmen, die organischen Stoffe seien unmittelbar aus ihren Zersetzungsprodukten zusammengesetzt, so würde man die organische Chemie in jene Zeit zurückversetzen, in der man die wasserfreie Essigsäure betrachtete als zusammengesetzt aus einem Atom Kohlensäure und einem Atom Aceton, weil sie in ihrer Verbindung mit Kalk erhitzt, in die genannten Stoffe zerfällt. Betrachtet man die Kleesäure als ein Oxyd des Oxatyl's, so steht dieselbe in keiner unmittelbaren Beziehung zur Kohlensäure und kann deshalb leicht den organischen Verbindungen eingereiht werden; denn zwei durch polare Anziehung mit einander verbundene Atome will nur ausdrücken, dass in diesen Atomen eine or-

ganische Kraft thätig war; diese Hypothese soll eben nur den organischen Zusammenhang erklären. Dass die Zersetzung bei den Oxyden singulärer Radicale so leicht ist, erklärt sich daraus, dass zwischen den einzelnen, durch polare Anziehung mit einander verbundenen Atomen nur ein unbedeutender chemischer Gegensatz stattfindet, und wie ich schon früher erwähnte, dieser es ist, der die Beständigkeit einer organischen Verbindung bedingt.

Berzelius betrachtet einige Verbindungen von der empirischen Formel  $\text{NC}_2\text{HS}_2$  und  $\text{NC}_2\text{HS}_3$ , als Wasserstoffsäuren eines ternären schwefelhaltigen Radicals und stellt folgende rationelle Formeln auf:



Der einzige Grund, der Berzelius zu dieser Annahme bewog, möchte der sein, dass er eine genügende Erklärung folgender Zersetzungserscheinungen zu geben suchte. Setzt man nämlich eine Metallverbindung dieser Radicale der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus, so zerfällt sie in Schwefelmetall und die entsprechende Wasserstoffsäure. In dieser Thatsache fand er eine Widerlegung der Ansicht, als seien diese Körper Verbindungen einer Sulfobase mit einer Sulfosäure, denn diese können durch Schwefelwasserstoff nicht in der Art zersetzt werden. Allein fasst man ihre Bildungsweise so wie die Zersetzungserscheinungen richtig in's Auge, so muss man doch unbedingt die Meinung festhalten, es sei in diesen Verbindungen Cyan auf irgend eine Weise gebunden enthalten. Es wird also die Ansicht den Vorzug verdienen, welche zugleich die Stellung dieses Cyans in der Verbindung vergegenwärtigt. Dieses letztere ist der Fall, wenn man diese Körper, ähnlich wie es von Löwig bei der Hydroplatinacyansäure und der Hydroferrocycansäure geschieht, als gepaarte Verbindungen betrachtet, in denen

Schwefelcyan als Paarling auftritt. Die rationellen Formeln wären dann:

Hydrosulfocycansäure  $H + (CyS) S$  Rhodanwasserstoff Berz.

Hydrobisulfocycansäure  $H + (CyS) S_2$  Xanthanwasserstoff Berz.

In diesen Verbindungen ist das Stammradical Cyan, während nach der Berzelius'schen Ansicht die ganze Summe der Atome, welche mit dem Wasserstoff verbunden sind, als Radical betrachtet werden muss. Die Theorie von gepaarten Verbindungen steht mit der Radicaltheorie in keinerlei Widerspruch, sie schliesst sich vielmehr der letztern in vielen Beziehungen an, indem sie strenge genommen nur ein rationeller Ausdruck für einige irrthümliche, als Radicale betrachtete Verbindungen ist. Berzelius, der diese Betrachtungsweise hauptsächlich entwickelte, glaubte hier ihre Anwendung nicht geltend machen zu können und beging so die Inconsequenz, dass er schwefelhaltige Radicale zulässig fand, während er die Existenz von sauerstoffhaltigen leugnete.

Die Radicaltheorie wurde von Liebig wenig mehr erweitert, sie wurde von ihm in den engen Grenzen gehalten, die er ihr anfangs bestimmt hatte; dagegen führte Berzelius diese Theorie weiter aus, bis er, durch die Entdeckung gepaarter Verbindungen veranlasst, eine neue Ansicht entwickelte, wonach er die Anzahl der möglichen zusammengesetzten Radicale als nicht sehr gross annimmt und die scheinbare Endlosigkeit in den Verbindungsverhältnissen von einer grossen Mannigfaltigkeit in den Paarungsverhältnissen ableitet. Löwig hielt allein die Radicaltheorie in ihrer ursprünglichen Fassung fest, insofern er die Summe von Atomen, die in einer Reihe von Verbindungen einen integrierenden Bestandtheil ausmachen, als Radical, im weitesten Sinne, betrachtet, obschon auch diese Radicale wieder gepaarte Verbindungen sein können. Er stellte Gruppen auf, die in ihrem natürlichen Zusammenhange und den Analogien in den Verbindungs-

verhältnissen, die die einzelnen Glieder dieser Gruppen verbinden, einen schönen Ueberblick über die ganze organische Chemie gewähren.

Dumas, der die Radicaltheorie anfangs mit so viel Eifer vertheidigte, trat später mit einer neuen Betrachtungsweise hervor, die in ihrer ursprünglichen Form den Namen Substitutionstheorie erhielt. Er fand nämlich bei der Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf organische Körper eine schon früher von Gay-Lussac gemachte Beobachtung bestätigt, dass eben so viele Atome Chlor in die Verbindung treten, als Wasserstoff in Form von Chlorwasserstoff entweicht. Er stellte in dieser Beziehung den allgemeinen Satz auf, dass, wenn ein wasserstoffhaltiger organischer Körper der Einwirkung eines Salzbildners oder des Sauerstoffs ausgesetzt wird, so tritt, wenn dadurch der Wasserstoff weggenommen wird, für jedes weggenommene Atom Wasserstoff ein Atom des Salzbildners oder ein halbes Atom Sauerstoff in die Verbindung ein. Man legte zuerst diese Theorie so aus, als nehme sie an, dass das Chlor in diesen Verbindungen dieselbe Rolle spiele als wie der Wasserstoff, allein Dumas erklärte sich anfangs bestimmt gegen eine solche Auslegung. Er nannte diesen Satz nur eine empirische Regel, die die Relation ausdrückt zwischen dem Wasserstoff, welcher weggeht, und dem Chlor, welches an seine Stelle tritt, was nach gleichen Volumen von beiden geschieht. Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand bewogen Dumas, diesen Satz in einer etwas andern Gestaltung festzuhalten und daraus eine neue Ansicht über die Constitution organischer Körper zu entwickeln. Wie jeder andere Chemiker von der Nothwendigkeit einer natürlichen Classification durchdrungen, glaubte er in seiner Substitutionstheorie den rechten Anhaltspunkt zu einer solchen Eintheilung gefunden zu haben und versuchte deshalb, von dieser ausgehend, natürliche Gruppen auf-

zustellen, deren Charakter er auf folgende Weise definirte: Es gehören zu einer Gattung oder demselben chemischen Typen alle Körper, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten auf dieselbe Weise verbunden enthalten und welche mit den nämlichen chemischen Haupteigenschaften begabt sind. So wie die Radicaltheorie durch alle möglichen Anknüpfungspunkte die unorganische Chemie mit der organischen zu verbinden trachtet, so erstrebt die Lehre von den Typen gerade das Gegentheil. Für sie gibt es keinen chemischen Gegensatz oder keine Gesetze der Polarität. Für sie kommt nicht die Natur der Elemente, sondern lediglich die Stelle, die dieselben in den Verbindungen einnehmen, in Betracht. So spielt das negative Chlor dieselbe Rolle wie der positive Wasserstoff, wenn er an seine Stelle tritt. Diese Meinung, die, wie ich erwähnte, Dumas im Anfange selbst nicht anerkennen wollte, wurde von ihm nach Entdeckung der Chloressigsäure als die Basis, worauf seine ganze neue Theorie beruht, mit grosser Vorliebe entwickelt.

Die Lehre von den Typen verwirft schlechterdings die Ansicht, als sei in den organischen Körpern, in welchen die Substitutionen vor sich gehen, schon fertig gebildetes Wasser enthalten. Dass dieses aber dennoch der Fall ist, lässt sich aus der Bildung der Chloressigsäure entnehmen. Wenn man concentrirteste Essigsäure  $C_4H_4O_4$  der Einwirkung von Chlor unter Mitwirkung des Lichtes aussetzt, so erhält man eine Verbindung, in welcher drei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind. Das vierte Atom Wasserstoff wird selbst bei noch so lange fortgesetzter Einwirkung des Chlors nicht substituirt. Es ist also evident, dass dieses eine Atom Wasserstoff anders gebunden ist, als die andern durch Chlor ersetzten. In Beantwortung dieser Frage nun weichen die Chemiker sehr von einander ab. Die Anhänger der Binärtheorie betrachten die Verbindung  $C_4H_3O_4$  als das Hydrat der hypothetisch trocknen

Essigsäure =  $C_4H_3O_3 + HO$  und geben somit eine eben so einfache als richtige Erklärung, denn hiernach ist es das Hydratwasser der Säure, welche durch Chlor keine Veränderung erleidet, nur der Wasserstoff des Radicals erleidet eine Substitution; dagegen sehen die Anhänger der Typenlehre diesen nicht ersetzbaren Wasserstoff als denjenigen an, der in den essigsauren Salzen durch ein Metall vertreten ist.  $C_4H_3M(H)O_4$ . Allein es ist doch klar, dass der Wasserstoff, der so leicht durch ein Metall vertreten werden kann, wohl doch zuerst vom Chlor weggenommen werden sollte. Ein Chemiker, der dieser letztern Ansicht huldigt, hat in neuerer Zeit die Idee ausgesprochen, es sei der Wasserstoff in einer als wasserfrei betrachteten Verbindung in zwei wohl unterscheidbare Gruppen getheilt. Die eine Gruppe könne nur durch Haloide oder Sauerstoff, die andere nur durch Metalle ersetzt werden, und führt zu diesem Zwecke an, dass, wenn man essigsaures Kali  $C_4H_3KO_4$  mit frischer Kalilösung zur Trockne abdampft, kein Wasser mehr gebildet oder eliminirt wird und das Kali, welches auf ein Atom Essigsäure mehr als ein Atom beträgt, völlig ungeändert bleibt. Warum, fragt er nun, ist das Kalium im Stande, bloss ein Atom Wasserstoff und nicht die übrigen drei zu ersetzen? Die Anhänger der Typenlehre würden ihm antworten, weil die drei Atome nur durch saure Elemente ersetzt werden können. Aber wie will man die Ansicht rechtfertigen, dass von vier Atomen Wasserstoff, die neben einander gelagert sind, — und in der Wirklichkeit kann keine solche Unterbrechung stattfinden wie in der Formel von dem einen Buchstaben H zum andern — drei mit sauren und eins mit basischen Eigenschaften begabt sein sollen. Die Hydrattheorie scheint bis jetzt der Wahrheit am nächsten zu kommen.

In den Typen von Dumas kann nun jedes Element, Atom für Atom, durch ein anderes Element ersetzt werden,

ohne dass die relative Lagerung derselben eine Aenderung erleidet, dadurch entsteht eine neue Verbindung, aber desselben chemischen Typen.

Eine Vertretung der Elemente im Sinne von Dumas gehört nicht nur zu den Unmöglichkeiten, sondern sie wurde auch, wie sie es verdiente, vielfach Gegenstand des Spottes. Denn wenn man die Verbindung  $C_{14}H_5O_3 + C_2H_3O$ , das benzoësaure Methyloxyd total zersetzen könnte, so müsste die Verbindung  $Cl_{14}Cl_5Cl_3 + Cl_2Cl_3Cl$  entstehen, und diese sollte in den Haupteigenschaften mit dem benzoësauren Methyloxyd übereinstimmen! Der Kohlenstoff ist in einer organischen Verbindung das wesentliche Prinzip, mit der Entfernung desselben verschwindet der organische Charakter gänzlich, und aus diesem Grunde muss der Kohlenstoff von einer Substitution durch andere Körper ausgeschlossen sein. Der Aether ist nach der Ansicht von Dumas eine Type, in welchem man den Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff oder Amid substituiren kann, ohne dass derselbe verändert wird. Wird das Aethyl der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, so wird eine Verbindung erhalten, in welcher aller Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, allein es entsteht die Frage: Besitzen auch die Atome in dieser neuen Verbindung dieselbe Lagerung, die sie in dem Typen, aus dem sie entstanden ist, inne hatten? Nach der Theorie der Typen müsste diess der Fall sein, allein nach neuern Untersuchungen kann der Ueberchloräther nicht als eine Verbindung von  $C_4Cl_5O$  betrachtet werden, sondern ist das Chlorid der Chlorethase  $C_4Cl_3O, Cl_2$ . Dagegen soll bei der Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten und der Methyloxydverbindungen durch Chlor eine wahre Substitution stattfinden. Diess ist aber nicht der Fall, denn wenn man die zwei metameren Verbindungen, das ameisen-saure Aethyloxyd und das essigsäure Methyloxyd, durch Chlor vollständig zersetzt, so werden nicht die entsprechenden

Verbindungen  $C_4Cl_5O + C_2ClO_3$  und  $C_2Cl_3O + C_4Cl_3O_3$  erhalten, sondern genau dieselben Produkte, was nicht der Fall sein könnte, wenn dieselben den Grundtypus der Verbindungen behalten hätten, aus denen sie entstanden sind. Die Substitutionstheorie ist strenge genommen nur der allgemeine Ausdruck dessen, was bei der Einwirkung der Haloide auf wasserstoffhaltige organische Stoffe eintreten wird, sie gibt aber keine Rechenschaft über die rationelle Zusammensetzung dieser Körper, und wenn sie es versucht, vermehrt sie nur die Unsicherheit in diesem schwierigen Theile der Chemie.

Wenn man Bittermandelöl  $C_{14}H_6O_2$  der Einwirkung des Chlors aussetzt, so wird unter Entziehung von einem Atom Wasserstoff eine Verbindung  $C_{14}H_5ClO_2$  erhalten. Die Typenlehre nimmt nun hier an, das Chlor habe die Stelle des Wasserstoffs eingenommen, folglich gehöre die neue Verbindung zu demselben chemischen Typen, dagegen betrachtet sie die Binärtheorie als ein Oxychlorid des Benzoyls, indem dem Kohlenwasserstoff  $C_{14}H_6$  ein Atom Wasserstoff ohne Ersatz entzogen wurde, wodurch Benzoyl  $C_{14}H_5$  gebildet wurde. Dass diese Ansicht die richtige ist, beweist die Bildung der Benzoësäure, wenn man dieses Oxychlorbenzoyl mit warmem Wasser in Berührung bringt. Dumas zählt Bittermandelöl und Oxychlorbenzoyl zu demselben chemischen Typen, weil sie dieselbe Anzahl von Atomen enthalten, ohne zu untersuchen, ob sie auch in ihren Haupteigenschaften übereinkommen. Dieses ist hier nicht der Fall, denn bringt man Bittermandelöl bei abgehaltener Luft mit wässerigen Alkalien zusammen, so entsteht Benzoyn  $C_{28}H_{12}O_4$ , während bei gleicher Behandlung das Oxychlorbenzoyl in Chlormetall und benzoësaures Salz zerfällt. Um diese Inconsequenzen zu vermeiden, ging nun Dumas von einem ganz mechanischen Gesichtspunkte aus, indem er sagte: Wenn sich ein Körper nach dem Gesetz der Typenlehre verändert, so kann

man annehmen, dass sein Molecul immer ungeändert bleibt, sie reihen sich daher ganz einfach demselben moleculären Typen an. Hier ist also auf die chemischen Eigenschaften der Körper weiter keine Rücksicht genommen, und wie es scheint glaubte Dumas selbst nicht mehr an die Ausführbarkeit seiner natürlichen Classification, denn durch eine solche Eintheilung nach molecularen Typen, ohne die chemischen Eigenschaften in Berücksichtigung zu ziehen, würde der Begriff eines natürlichen Systemes ganz verwirrt. Die Dumas'sche Typenlehre hat übrigens bis jetzt eine strenge Eintheilung organischer Verbindungen weder versucht, noch möglich gemacht, dagegen trat Laurent mit einer neuen, auf die Dumas'schen Speculationen gegründeten Ansicht, der Kerntheorie, hervor und versuchte die organischen Verbindungen in Reihen zu bringen, deren Glieder die Typen von Dumas sind. Sie fand hauptsächlich in Frankreich Anklang, dagegen wurde sie in Deutschland bis auf die neuste Zeit, wo sie Gmelin adoptirte, nicht anerkannt.

Die organischen Verbindungen sind nach Laurent theils Kerne, theils Verbindungen dieser Kerne mit andern Stoffen. Kerne sind Zusammenhäufungen von Kohlenstoffatomen mit den Atomen einiger anderer Elemente nach einer für jeden Kern bestimmten Zahl und Ordnung zu mathematischen Figuren. Ist nun diese Ordnung der Elemente zu mathematischen Figuren für einen Kern wesentlich, oder ist diese Eigenschaft nur accessorisch, und kommt desshalb nur einzelnen Kernen zu? Wesentlich muss sie sein, denn sonst wäre die Laurent'sche Definition zu unbestimmt, als dass man einen Anhaltspunkt hätte, zu bestimmen, welche Verbindungen als Kerne zu betrachten sind oder nicht! Die Kerntheorie, die sich rühmt, dass sie alles Hypothetische, was die Radicaltheorie in ihren Augen so unannehmbar macht, ausser Acht lässt, ist nichtsdestoweniger gezwungen gewesen, als Grundstein

zu ihrem Lehrgebäude eine Hypothese aufzustellen, und zwar räumt sie diesen hypothetischen Speculationen ein weit grösseres Feld ein, als es je die Radicaltheorie that, denn diese suchte nur Unbekanntes durch Bekanntes zu erklären. Wer hat denn schon die zur Kenntniss der Kerne so unumgänglich nothwendigen mathematischen Figuren bestimmt? Wenn man schon nicht leugnen kann, dass man sich, von der Atomtheorie ausgehend, eine bildliche Vorstellung machen kann, wie die heterogenen Elemente zusammengelagert sein können, so ist es doch offenbar zu weit gegangen, von diesen Bildern der Phantasie rückwärts einen Schluss auf die Constitution der Körper zu machen oder selbst die Gesetze der unorganischen Chemie desswegen umzustossen. Und doch geschieht dieses mit einem Eifer, mit einer Consequenz, dass man zu der Ansicht gelangen muss, es sei dieses Streben ein trauriger Beleg von dem Stande der organischen Chemie, denn nach dem Material, nach der Masse von Thatsachen, die vorliegen, sollte diesen Traumbildern kein so weites Feld mehr eingeräumt werden können. Um ein Bild von dieser neuen Methode, die Zusammensetzung organischer Körper kennen zu lernen, geben zu können, will ich die Essigsäure anführen. Die Kerntheorie folgert also: Der Stammkern in der Essigsäure ist das Aethen  $C_4H_4$ . Es hat vielleicht die Gestalt eines Würfels. Vier Ecken bestehen aus Kohlenstoffatomen, und die vier entgegengesetzten aus Wasserstoffatomen. In dem abgeleiteten Kern  $C_4H_3O$  ist eine Wasserstoffecke durch Sauerstoff eingenommen. An diesen Sauerstoffpol lagert sich nun ein Atom Wasserstoff, und an den entgegengesetzten Kohlenstoffpol drei Atome Sauerstoff an, so dass nun die Formel für das Essigsäurehydrat sein würde  $O_3, C_4 H_3 O, H$ . Wer erinnert sich hier nicht mit Schmerz an die Mangelhaftigkeit unserer optischen Instrumente und sucht nicht darin einen Trost, dass es wohl der Nachwelt vergönnt sein wird, diese

Thatsachen mit dem Microscope in der Hand zu bestätigen und zu zeigen, in welcher Ecke das Kohlenstoffatom und in welcher das Wasserstoffatom liegt; alsdann bedarf es keiner Theorien mehr.

Enthalten die Kerne neben Kohlenstoff bloss Wasserstoff, so heissen sie Stammkerne; ist aber der Wasserstoff durch andere Elemente oder Verbindungen vertreten, so sind sie abgeleitete Kerne. Solche vertretende Elemente oder Verbindungen sind: Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Stickstoff, Imid, Amid, Ammoniak, Arsid und Cyan. Tritt an die Stelle des Wasserstoffs einer dieser Körper in den Kern, so kommt an die Stelle von je einem Atom Wasserstoff ein Atom dieser Körper. Sie füllen den durch das Austreten des Wasserstoffs leer gewordenen Platz aus und spielen in der neuen Verbindung die Rolle, welche in der ursprünglichen dem Wasserstoffatom zukommt. Gmelin zeigt sich hiermit ganz einverstanden, indem er sagt: Es darf nicht auffallen, dass in einem Raume, welcher von einem Atom Wasserstoff eingenommen war, nicht nur ein 36 Mal schwereres Chloratom, sondern auch die fünf Atome in der Untersalpetersäure, deren Gewicht 46 Mal grösser ist als das des Wasserstoffs, Platz finden. Daraus folgt, dass die Atome der verschiedenen Elemente gleich gross sind und alle Verbindungen, welche als abgeleitete Kerne eines und desselben Stammkernes betrachtet werden, dasselbe Atomvolumen haben. Dass dieses aber unrichtig ist, lässt sich aus den Atomvolumenverhältnissen einiger dieser Verbindungen berechnen.

Das specifische Gewicht des Chloräthyls ist nach Thénard  $6^{\circ}$  unter dem Siedpunkte  $= 0,874$ , und daraus berechnet das Atomvolumen  $= 924$ . Durch die Einwirkung von Chlor auf dieses Chloräthyl werden nun verschiedene Verbindungen erhalten, deren Atomvolumen sich folgendermaassen bei gleichen Temperaturunterschieden berechnen:

$C_4H_4Cl_2$	Spec. Gew. = 1,174.	Atomvolumen = 1056.
$C_4H_3Cl_3$	» » = 1,372.	» = 1117.
$C_4H_2Cl_4$	» » = 1,53.	» = 1370.

Wäre nun die Ansicht der Kerntheorie wahr, so könnte unmöglich eine solche regelmässige Zunahme des Atomvolumens beobachtet werden. Es hat sich hier in der That das Volumen der Verbindung jedesmal vergrössert, denn die Differenzen zwischen den einzelnen Berechnungen können doch sicher nicht auf einem blossen Beobachtungsfehler beruhen. Ich habe hier die Volumentheorie in ihrer einfachsten Gestalt genommen, weil die Anhänger der Kerntheorie dieselbe in der Ausdehnung, die ihr von Löwig, Kopp und andern Chemikern gegeben wurde, nicht anerkennen wollen. Geht man aber einen Schritt weiter, so kann man aus den Raumeinheiten berechnen, dass in allen diesen Verbindungen, sowie in den hierher gehörenden Jod- und Bromverbindungen, das Chlor ungefähr einen 10,5 Mal; das Jod einen 16,5 Mal und das Brom einen 13,5 Mal so grossen Raum einnimmt als ein Atom Wasserstoff, wonach man wohl die Annahme der Kerntheorie als nicht begründet verwerfen muss.

Alle abgeleiteten Kerne gehören zu der Reihe des Stammkerns. Sie haben alle denselben Typus, d. i. es ist in allen dieselbe Zahl von Kohlenstoffatomen mit derselben Zahl anderer Atome auf dieselbe Weise zu denselben mathematischen Figuren zusammengefügt. Hier spielen die mathematischen Figuren unzweifelhaft wieder eine Hauptrolle! An diese Kerne nun lagern sich ausserhalb die Atome verschiedener Elemente an, und so entstehen mehrere zu derselben Reihe gehörende Typen, die je nach der Zahl und der Natur dieser Elemente verschieden sind.

Bei weiterer Verfolgung dieser Hauptlehren der Kerntheorie und der Anwendung derselben stösst man beinahe mit jedem Schritte auf Schwierigkeiten, denn diese Be-

trachtungsweise ist gänzlich im Widerspruch mit den Grundwahrheiten der organischen Chemie. Laurent hatte bei Aufstellung dieser Theorie die Häüy'schen Grundgestalten vor Augen und glaubte, die bei der Krystallisation thätige Molecularkraft, die Cohäsionskraft, bedinge auch das Zusammenhalten heterogener Atome und sei die Ursache aller jener Erscheinungen, die wir einer eigenthümlichen chemischen Kraft, der sogenannten chemischen Verwandtschaft zuschreiben. Wer kann aber den chemischen Gegensatz leugnen wollen, und diess muss man unbedingt, wenn man Cohäsionskraft und chemische Kraft als identisch betrachtet. Bei der Leichtigkeit, mit der man alte Gesetze, die einem hinderlich sind, abschaffen und neue an deren Stelle setzen kann, konnte es nicht fehlen, dass man versuchen würde, die unorganischen Gesetze den organischen unterzuordnen und von diesen ausgehend, jene zu entwerfen. Dieses that hauptsächlich Laurent und Gerhardt, und diese beiden Chemiker könnten füglich im Gegensatze zu Berzelius sagen: Die Anwendung dessen, was uns von der Verbindungsweise der organischen Natur als richtig erscheint oder erscheinen wird, ist der Leitfaden, durch welchen wir hoffen können, zu einer richtigen Vorstellung von der Gruppierung der Grundstoffe in der unorganischen Natur zu gelangen.

Diese Phantasiespiele haben gegenwärtig in die organische Chemie eine grosse Verwirrung gebracht und den Zeitpunkt zur Aufstellung einer natürlichen Classification noch weit hinaus gerückt. Die Radicaltheorie bietet uns für jetzt noch immer die schönsten Anhaltspunkte dar, sie steht mit keinem bis jetzt bekannten Gesetze im Widerspruch, sowie auch keine einzige Thatsache bekannt ist, die sich nicht mit Leichtigkeit nach ihr erklären lässt, und wenn auch die auf sie basirte Eintheilung nur künstlich ist, so werden doch dadurch Gruppen erhalten, die in allen ihren Beziehungen natürlich genannt zu werden

verdienen. Diese Gruppen, von denen ich nur die Aethyl-, Methyl- und Amylgruppe, die Benzin-, Tolin- und Cumin-Gruppe, die Gruppe des Picramyls, Benzoyls, Cinnamyls, des Spiroyls, Anisyls und Coumaryls zu erwähnen brauche, werden immer bleiben, welche Ansicht auch die herrschende sein wird. Bedenkt man, dass die Radicaltheorie noch immer in ihrer Entwicklung begriffen ist, so fühlt man sich sonder Zweifel zu der Hoffnung berechtigt, dass sie einmal später überall als die richtigere und der Wahrheit am nächsten kommende Ansicht betrachtet wird.

Wenn auch, was wahrscheinlich ist, in der gegenwärtigen Zeit, die man füglich die Periode der Hypothesen nennen könnte, noch viele neue Lehren auftauchen, so wird denn doch einmal der Zeitpunkt kommen, wo das Wahre von dem Falschen geschieden wird, und dann wird der Theorie der organischen Radicale die allgemeine Anerkennung nicht fehlen.

## Thesen.

---

1. Die Entdeckung des Proteins war von der grössten Wichtigkeit für die physiologische Chemie.
  2. Die Ansicht von mehrbasischen organischen Säuren ist begründet.
  3. Die Annahme der katalytischen Kraft ist zur Erklärung vieler Erscheinungen unumgänglich nothwendig.
  4. Metallhaltige zusammengesetzte Radicale sind unbedingt zu verwerfen.
  5. Eine Haupteintheilung der Pflanzen nach der Anzahl der Cotyledonarblätter ist strenge genommen nicht statthaft.
  6. Die Lehre von einer Urzeugung ist gänzlich zu verwerfen.
  7. Die Pflanzen beurkunden bei Aufnahme ihrer Nahrung kein Wahlvermögen.
  8. Die Ansicht Schleiden's über das Geschlecht der Pflanzen hält keine gründliche Prüfung aus.
-

## Thesen

1. Die Bedeutung des Pöbeln war von der größten Wichtigkeit für die politische Chemie.
2. Die Ansicht von mehrfachen organischen Säuren ist begründet.
3. Die Annahme der katalytischen Kraft ist zur Erklärung vieler Erscheinungen unumgänglich notwendig.
4. Metallhaltige zusammengesetzte Körper sind unbedingt zu verwerfen.
5. Eine Unterscheidung der Thesen nach der Anzahl der Hydrogenselemente ist streng genommen nicht statthaft.
6. Die Lehre von einer Lösung ist vollständig zu verwerfen.
7. Die Thesen bezüglich der Schwärze, ihrer Natur und ihrer Wirkung sind zu verwerfen.
8. Die Ansicht Schönböms über die Geschichte der Thesen hat keine gründliche Erläuterung zu.