

Ueber die Ausbildung der organischen Chemie im Allgemeinen.

Mit Recht betrachtet man das Studium und die Erkenntniß der organischen Verbindungen als vorzugsweise der neuesten Zeit angehörig; während längerer Zeit wurde die Mineralchemie mit Vorliebe betrieben, und in Beziehung auf die hierher gehörigen Substanzen zuverlässigere Beobachtungen gesammelt, während über die organischen Verbindungen nur unsichere Wahrnehmungen gemacht und schwankende Ansichten aufgestellt wurden. Oft beschäftigten sich die Chemiker hauptsächlich mit Untersuchungen über unorganische Substanzen; doch würde man sehr irren, wollte man behaupten, stets habe früher dies Verhältniß zwischen organischer und unorganischer Chemie bestanden. Zu mehr als einer Zeit war früher die organische Chemie der hauptsächlich bearbeitete Theil unserer Wissenschaft, und öfters schon waren Untersuchungen, die diesem Theile angehören, maßgebend für die Richtung und die Ansichten der Chemiker überhaupt.

Die chemischen Kenntnisse der Alten, wenn wir die unzusammenhängenden einzelnen Wahrnehmungen derselben so nennen wollen, waren sicher in Beziehung auf die organischen Verbindungen nicht unvollkommener als in Beziehung auf die unorganischen; im Gegentheil knüpfen sich die Beobachtungen, welche Thatsachen von allgemeinerer Bedeutung betreffen, vorzugsweise an Gegenstände der organischen Chemie. Die einzige Säure, welche die Alten kannten, war eine organische Säure, der Essig; eine organische Substanz, der Galläpfelfaft, war das erste Reagens, dessen man sich bediente; an einem organischen Körper, dem Terpenthin, übte man sich am frühesten in unvollkommenen Destillationsversuchen. Die erste künstliche Darstellung von Salzen geschah mittelst einer organischen Säure; der Proceß,

Einleitung.

Einführung.

dessen genauere Untersuchung später auf einen großen Theil der organischen Chemie ein so helles Licht verbreitet hat, der Verseifungsproceß, wurde schon in alter Zeit ausgeübt. Eine Menge einzelner organischer Körper, welche in der neueren Zeit zu Ausgangspunkten wichtiger Untersuchungen wurden, waren den Alten bekannt: Fette, Oele, Harze, Gummi, Stärkemehl, Zucker, Essig, Farbestoffe verschiedener Art; von den wichtigeren chemischen Vorgängen, welche die Bildung neuer organischer Körper bedingen, die Weingährung und die Essiggährung, die Destillation für sich (namentlich die Darstellung des Terpenhins), die Behandlung fetter Körper mittelst Alkalien.

Während des Zeitalters der Alchemie gewinnt das Studium der unorganischen Verbindungen einen Vorsprung vor dem der organischen. Die Verbesserung von Darstellungsmethoden, namentlich der Destillation, führt zwar auch zur Auffindung neuer organischer Substanzen (der Weingeist wird isolirt, mehrere ätherische Oele dargestellt, die trockne Destillation organischer Verbindungen, des Weinstein z. B., zuerst versucht), und auch die Bereitung neuer unorganischer Körper leitet zu der Untersuchung ihres Verhaltens mit organischen (die Einwirkung von Säuren auf Weingeist ist schon im 13. Jahrhundert der Gegenstand von Versuchen), aber im Allgemeinen ließ der Endzweck, welcher die chemischen Arbeiten vom 4. bis zum 16. Jahrhundert dominirte — das Streben, den Stein der Weisen darzustellen — die Alchemisten vorzugsweise mit mineralischen Substanzen arbeiten. — Die Pharmacie, so weit sie bis zu dem Ende des 15. Jahrhunderts ausgebildet war, förderte die organische Chemie ebenso wenig als die unorganische.

In dem 16. Jahrhundert bemächtigten sich vorzugsweise zwei Richtungen der Chemie: die medicinische und die metallurgische. Erstere übt einen größeren Einfluß auf unsere Wissenschaft aus, indem die auf sie bezüglichen Ansichten heftiger discutirt werden, öfters wechseln, mehr Kräfte in Bewegung setzen und in weiterem Kreise die Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Die metallurgische Chemie kommt früher zu bestimmten Resultaten, ihre Erkenntniß schließt sich früher ab. Während in der metallurgischen Chemie der erste ausgezeichnete Repräsentant (Agricola) auch der ist, dessen Kenntnisse und Ansichten lange auch in den Einzelheiten fast unverändert fortgepflanzt werden, weichen die Führer der iatrochemischen Richtung (Paracelsus, van Helmont, Sylvius u. A.) bei weitem mehr in ihren Ansichten von einander ab, so weit diese den chemischen Proceß in dem lebenden Körper betreffen. Aus der metallurgischen Chemie gehen in jener Zeit

vorzugsweise die positiven Erfahrungen hervor, bestimmte Beobachtungen über das Verhalten von unorganischen Körpern zu einander. Aus der Iatrochemie gehen vorzugsweise theoretische Ansichten hervor, und die allgemeinen theoretischen Lehren jener Zeit stützen sich hauptsächlich auf Untersuchungen von organischen Substanzen und auf die Betrachtungen des chemischen Processes in dem Thiere und in der Pflanze. Die Einwirkung der Hitze auf organische Substanzen dient als Ausgangspunkt für die Aufstellung von Ansichten über die chemischen Elemente; auf die Betrachtung, wie Thiere und Pflanzen wachsen, stützt van Helmont seine Idee, daß das Wasser der eigentliche Urstoff aller Dinge sei (vergl. Theil I, Seite 120 und Theil II, Seite 273); im Zusammenhang mit der (unrichtigen) Betrachtung der Lebensvorgänge im Thierkörper bildet sich die Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien aus. — Die pharmaceutische Chemie, welche durch die iatrochemischen Bestrebungen geschaffen wurde, macht sichrere Beobachtungen, welche als Vorarbeiten zu einer wissenschaftlichen Chemie dienen konnten, gleichfalls hauptsächlich an den unorganischen Substanzen, namentlich an den Metallen. Bei weitem sparsamer waren solche Beobachtungen (das Auffinden eigenthümlicher Substanzen z. B.) in Beziehung auf die organischen Körper; das Bestreben, aus diesen die eigentlich wirksamen Bestandtheile zu gewinnen, leitete nicht zu solchen Resultaten, wie man wohl erwarten könnte, weil man diese Bestandtheile nicht ganz isolirt, sondern in einer passenden arzneilichen Form zu erhalten suchte. Doch ging aus diesem Streben die Auffindung einzelner wichtiger organischer Körper hervor; durch trockne Destillation stellte man aus der Benzoë die Benzoësäure, aus dem Bernstein die Bernsteinsäure, aus dem Holz den Holzessig dar; das Aceton scheint man schon damals erhalten zu haben; die Versüßung von Säuren durch Behandlung mit Weingeist wird bearbeitet, und der Schwefeläther gewonnen, der Milchzucker isolirt, u. a. Aber dies war immer nur wenig gegen die Zahl von Entdeckungen, welche man in Beziehung auf die mineralischen Substanzen machte.

Während des Zeitalters der medicinischen Chemie arbeitet also die iatrochemische Richtung vorzugsweise in der Aufstellung allgemeinerer Ansichten, und berücksichtigt hierbei hauptsächlich das Verhalten organischer Substanzen zu einander; die metallurgisch-chemische arbeitet hingegen vorzugsweise in der Constatirung einzelner Thatfachen, und beobachtet fast ausschließlich an unorganischen Körpern. Mit dem Beginne des Zeitalters der phlogistischen

Einleitung.

Theorie, mit der Erkenntniß, welches Ziel der Chemie eigentlich vorgesteckt ist, sieht man auch die Unhaltbarkeit der iatrochemischen Theorien ein, und es trägt dieses wesentlich dazu bei, das Interesse an der Untersuchung der organischen Körper, deren Betrachtung die Iatrochemiker zu so irrigen Resultaten geleitet hatte, zu schwächen. Dagegen erkennt man, welchen Schatz von sichereren Beobachtungen die Chemie den metallurgischen Scheidekünstlern verdankt, und dieses leitet zu der vorzugswaisen Bearbeitung der mineralischen Substanzen. Man strebt jetzt, das Verhalten der verschiedenen Körper zu einander genauer kennen zu lernen, zu untersuchen, aus welchen Bestandtheilen die Verbindungen zusammengesetzt sind; es ist natürlich, daß man sich hauptsächlich mit denjenigen Körpern beschäftigte, welche weniger leicht veränderlich sind, mit denjenigen Verbindungen, deren Analyse durch die Synthese bestätigt werden kann. So gewann das Studium der unorganischen Substanzen ein Uebergewicht über das der organischen, und wo man sich mit der Untersuchung der letzteren noch beschäftigte, bediente man sich der Methoden, welche sich bei den unorganischen Verbindungen am besten bewährt hatten. Die organischen Substanzen wurden jetzt hauptsächlich aus dem pharmaceutischen, weniger aus dem wissenschaftlich chemischen Standpunkt (und dann nur nach dem Muster der Mineralkörper) untersucht. Das Studium der unorganischen Substanzen ließ Verbindungen oder Zerlegungen erkennen, von denen jede einzelne, genau untersucht, die ganze wissenschaftliche Chemie Fortschritte machen ließ; bei dem Studium der organischen Substanzen hatte man immer noch hauptsächlich die Zubereitung pharmaceutischer Mittel im Auge, manchmal auch die Erklärung und Ausbildung technischer Proceße, wie z. B. bei den Untersuchungen über Farbstoffe u. a. Selten nur sind die rein wissenschaftlichen Arbeiten über solche Gegenstände, bis gegen das Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie. Zu dem letzteren Zeitpunkte aber beginnt die organische Chemie raschere Fortschritte zu machen; Scheele's und Bergman's Untersuchungen brechen hier die Bahn. Viele organische Säuren werden als eigenthümliche unterschieden, und ihre Eigenschaften und Verschiedenheiten genauer untersucht; man lernt natürlich vorkommende organische Säuren aus anderen Körpern durch Kunst darstellen, wie z. B. die Kleefäure; die Einwirkung von Salpetersäure auf noch andere organische Körper, die Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf einige derselben wird untersucht; ein Zweig der organischen Chemie, welcher seit den Mißgriffen der Iatrochemiker nur

sparsam bearbeitet worden war, die Thierchemie, gewinnt an H. M. Rouelle Einführung.
einen genaueren Bearbeiter.

Das Interesse, welches die organischen Verbindungen durch diese Arbeiten erhielten, ließ sie auch von den Antiphlogistikern sogleich und fortwährend untersucht werden, obgleich Lavoisier's Reform der Chemie sich zunächst an die genauere Beachtung der Gewichtsverhältnisse bei unorganischen Substanzen knüpfte. Lavoisier selbst suchte — nachdem er erkannt hatte, welche unzerlegbare Substanzen hauptsächlich in die Zusammensetzung organischer Verbindungen eingehen — auch zuerst die quantitative Zusammensetzung für mehrere derselben zu ermitteln; seine Resultate wandte er an zur Erklärung mehrerer der wichtigsten Veränderungen, welche einzelne organische Substanzen erleiden, wie z. B. der Wein- und Essiggährung. Unter den ihm zunächst stehenden Chemikern waren es vorzüglich Fourcroy und Wauquelin, welche der organischen Chemie ihre Kräfte zuwandten, und organisch-chemische Prozesse (den der Aetherbereitung z. B.) zu erklären suchten. Die Analyse einzelner organischer Substanzen wurde bald durch Gay-Lussac und Thénard, Berzelius u. A. genauer ausgeführt. Der letztere der genannten Chemiker bewies 1814, daß auch für die organischen Verbindungen die stöchiometrischen Gesetze gültig sind. Gay-Lussac zeigte 1815, daß sich ein zusammengesetzter Körper, das Cyan, wie ein einfacher verhalten kann. Ein Muster einer vollständigeren und erschöpfenden Untersuchung in der organischen Chemie wurde durch Chevreul's Arbeiten über die Fette gegeben; es wurde hier der Nutzen der Untersuchungsweise gezeigt, die Veränderungen, welche ein Körper durch chemische Behandlung mit andern Substanzen erleiden kann, genau zu studiren, den Körper selbst und seine Veränderungsproducte zu analysiren, das Quantitätsverhältniß der Veränderungsproducte zu bestimmen, und so Controlen für die Analysen und Anhaltspunkte für die Beurtheilung zu gewinnen, was bei der Einwirkung anderer Substanzen auf jenen Körper vorgeht, und welche Constitution man demselben beizulegen habe. Es war diese Untersuchungsweise, die Vergleichung der Veränderungsproducte eines Körpers mit diesem und unter einander, durch welche Liebig und Wöhler in ihren zahlreichen Arbeiten (vergl. Theil I, Seite 438 ff.) zeigten, wie die schwierigsten Gegenstände der organischen Chemie zu bearbeiten seien; es war diese Untersuchungsweise, welche erkennen ließ, daß in organischen Verbindungen ein Theil der Elemente unter sich in einer innigeren Verbindung stehen könne, als mit

Einleitung.

den anderen, und welche so die rationelle Constitution der organischen Verbindungen beurtheilen und die Existenz organischer Radicale annehmen ließ. — Das Gebiet der organischen Chemie wird nach allen Richtungen durchforst; den wenigen Beispielen, die man schon früher über die künstliche Erzeugung natürlich vorkommender organischer Substanzen kannte, reiht sich bald eine größere Zahl an; es mögen von diesen hier nur Kirchhoff's Umwandlung des Stärkemehls in Zucker (1811), Döbereiner's Darstellung der künstlichen Ameisensäure (1822), Wöhler's Bereitung des künstlichen Harnstoffs (1828) hervorgehoben werden. — Mit dem genaueren Studium einer größeren Zahl von organischen Verbindungen lernt man Analogien kennen, welche die Betrachtung verschiedener Substanzen und ihrer Veränderungsproducte erleichtern; es ist in dieser Beziehung namentlich an die Arbeiten zu erinnern, welche Dumas 1827 und 1828 gemeinschaftlich mit Boullay über den Weingeist, und 1834 gemeinschaftlich mit Peligot über den Holzgeist publicirte. — Die Untersuchungsweise, welche sich bei der Erforschung der einfacher zusammengesetzten organischen Körper bewährte, wurde endlich auch auf die complicirteren animalischen Substanzen anzuwenden versucht; Mulder's *) Forschungen, und die Unter-

*) Gerard Johannes Mulder ist 1802 zu Utrecht geboren. In den Schulen seiner Vaterstadt erhielt er den ersten Unterricht; durch seinen Vater einen praktischen Arzt zu Utrecht, wurde er zu dem Studium der Medicin und Chirurgie hingeleitet. 1819 bezog Mulder die Universität zu Utrecht, wo er sich neben der Medicin hauptsächlich mit dem Studium der Naturwissenschaften und der Mathematik beschäftigte. 1825 promovirte er als Doctor der Medicin und Pharmacie, und ließ sich als praktischer Arzt in Amsterdam nieder. 1826 verließ er diese Stadt wieder, um in Rotterdam eine Stelle als Lector der Physik bei der batavischen Gesellschaft anzutreten; außerdem wurde er hier auch mit dem botanischen Unterrichte im Apothekerverein beauftragt. 1827 wurde in Rotterdam eine klinische Schule errichtet, an welcher Mulder als Lector der Botanik und bald auch als Lector der Chemie angestellt wurde; außerdem lehrte er hier noch Pharmacie und Pharmacologie; neben der Botanik noch Zoologie und Arzneimittellehre. Von einer ausgedehnten Praxis als Arzt gebrängt, legte er letztere Lehrfächer 1830 nieder. Einem Rufe als Professor der Chemie nach Amsterdam (1832) folgte Mulder nicht; Professor der Chemie in Utrecht wurde er 1841. Von seinen Schriften heben wir hervor: Leerboek der scheikundige werktuigkunde (1832 — 33, 2 Theile), und Proeve eener algemeene physiologische Scheikunde (seit 1843; deutsche Uebersetzungen seit 1844). Selbstständig erschienen auch mehrere einzelne Vorlesungen von ihm (so 1844 Het streven der stof naar harmonie; in demselben Jahre De elementen; 1845 De stoffelyke wereld, een middel tot

suchungen, welche sich hieran knüpfen, sind hier hervorzuheben, aber weiter auf die Entwicklung einzugehen, in welcher auch dieser Theil der Chemie jetzt begriffen ist, würde über die Grenzen dieser Berichterstattung hinausführen.

Unsere Zeit sieht noch zu, wie sich das Gebiet der organischen Chemie immer mehr erweitert, wie die Untersuchungen in diesem Gebiete immer allgemeinere Wichtigkeit erhalten, wie für die Discussionen über chemische Classification u. a., für die Beantwortung von Fragen, die für die allgemeine Chemie fundamentale sind, den Resultaten, welche bei den Forschungen über organische Körper erlangt wurden, ein immer ausgedehnteres Stimmrecht vindicirt wird, und wie die organische Chemie eine immer größere Wichtigkeit für andere Wissenschaften erhält. Aus dem historischen Standpunkte läßt sich somit über diese Ausbreitung des Einflusses der organischen Chemie auf die Chemie im Allgemeinen noch nicht urtheilen; nur über die früheren Forschungen und Ansichten ist hier Genaueres mitzutheilen. Wir wollen hier zunächst untersuchen, nach welchen Ansichten man die organischen Substanzen von den unorganischen unterschied; wir haben die früheren Versuche durchzugehen, welche man anstellte, um die Zusammensetzung der organischen Verbindungen zu ermitteln, und welche Behauptungen hinsichtlich der rationellen Constitution (der näheren Bestandtheile) dieser Körper auf die Resultate gestützt wurden, die man bezüglich ihrer empirischen Constitution (der entfernteren Bestandtheile) erlangt zu haben glaubte.

Eine Unterscheidung der organischen Verbindungen von den unorganischen konnte in der Chemie zu jener Zeit nicht stattfinden, wo die Ausübung derselben lediglich die Darstellung des Steins der Weisen zum Zweck hatte, und wo keine Eintheilung der Scheidekunst nur auf der Unterscheidung der verschiedenen

Unterscheidung
der organischen
und der
unorganischen
Verbindungen.

hoogere ontwikkeling), welche zum Theil durch Uebersetzung auch bei uns verbreiteter geworden sind. Mulder ist noch der Verfasser zahlreicher einzelner Abhandlungen, welche in verschiedenen Zeitschriften zerstreut sind. Mit van Hall und Vrolik redigirte er 1826—1832 die *Bydragen tot de natuurkundige wetenschappen*; allein von 1833 bis 1836 und mit Wendebach von 1836 bis 1838 das *Natuur- en scheikundig archief*; mit Miquel und Wendebach das *Bulletin des sciences physiques et naturelles en Neerlande*; seit 1842 die *Scheikundige onderzoekingen gedaan in het laboratorium der Utrechtsche Hoogeschoel*.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Operationen beruhte. In den Schriften der Alchemisten wird der Essig von den Mineralsäuren nicht anders unterschieden, als diese unter sich; die Darstellung des Steins der Weisen versuchte man in der Bearbeitung mineralischer, vegetabilischer und animalischer Substanzen (vergl. Theil II, Seite 224 — 233); man hielt also die letzteren für nicht wesentlich verschieden von den ersteren, da doch die Hervorbringung eines mineralischen Körpers, die Verwandlung der unedlen Metalle in Gold, als das Ziel der ganzen Arbeiten angesehen wurde. — Die systematischen Schriftsteller aus dem Zeitalter der Alchemie bekümmerten sich ebenso wenig um den Unterschied der organischen Körper von den unorganischen; die ganze Chemie zerfällt z. B. nach Ripley (1471; vergl. Theil II, Seite 9) in die Ausübung der Calcination, Putrefaction, Exaltation u. s. f. Solche Operationen konnte man mit mineralischen und mit vegetabilischen oder animalischen Substanzen vornehmen; es war von diesem Standpunkte aus kein Grund vorhanden, die letzteren abgefordert von den ersteren zu betrachten.

In dem Zeitalter der medicinischen Chemie ließ man die gesammte Chemie zerfallen in die Lehre von den chemischen Operationen und in die Lehre von der Darstellung der chemisch eigenthümlichen Substanzen; so geschah dies z. B. von Libavius in dessen Alchymia (1595; vergl. Theil II, Seite 11). In dem ersteren Abschnitte war keine Rücksicht auf den Unterschied zwischen organischen und unorganischen Substanzen zu nehmen; in dem zweiten bot sich ebenso wenig Anlaß dazu, da man die verschiedenen chemischen Präparate, ohne Rücksicht auf ihre Herkunft, nach der Art ihrer Darstellung und nach ihren äußeren Eigenschaften classificirte. Unter den Extracten stehen die Quintessenz aus dem Arsenik (welche durch Bearbeitung desselben mit Kochsalz, Kollothar, Eisenfeile u. a. dargestellt werden sollte) und die Quintessenz der Vegetabilien, z. B. der Weingeist; unter den Deles stehen die Dele aus den Vegetabilien, aus den Thieren und aus den Metallen (die Dele aus den Metallen waren z. B. die Destillationsproducte von Salzen derselben mit organischen Säuren [Essig] oder leicht zerfließliche Präparate; oleum arsenici wurde z. B. durch starkes Erhitzen von Salpeter mit Arsenik und durch Zerfließenlassen bereitet), obgleich Libavius selbst bemerkte, den dickflüssigen metallischen Präparaten komme die Bezeichnung Del eigentlich nicht zu.

Eine systematische Eintheilung der Chemie in mineralische, vegetabilische und animalische findet sich erst in dem Zeitalter der phlogistischen Theorie;

so B. gleich im Anfange desselben in N. Lémery's Cours de chymie (1675). Als Aufgabe der Chemie betrachtete dieser, die verschiedenen Substanzen kennen zu lernen, qui se rencontrent dans un mixte. Unter mixte versteht er die Naturproducte im Allgemeinen, und zwar unterscheidet er die Metalle, Mineralien, Erden und Steine als mineralische, die Pflanzen, Gummi- und Harzarten, Schwämme, die Früchte, Samen, Säfte, Blumen, Moose, die Manna und den Honig als vegetabilische, und die Thiere, ihre einzelnen Theile und Excremente als animalische mixtes. Um die verschiedenen chemisch eigenthümlichen Körper und die chemisch darzustellenden Arzneien zu classificiren, beachtet er also nur den Ursprung derselben, nicht die Zusammensetzung. Seine Classification ist oft, mit der jetzigen verglichen, fehlerhaft wegen zu großer Consequenz; die Destillationsproducte des Bernsteins, als eines Minerals, stehen in der Mineralchemie, alle Zersetzungsproducte des Weinstein, das Weinsteinöl (zerflüssenes kohlensaures Kali) und der vitriolisirte Weinstein (schwefelsaures Kali) in der Pflanzenchemie. Die Essigsäure steht unter den vegetabilischen Substanzen, aber von den essigsauren Salzen handelt er, inconsequent, in der Mineralchemie; ebenso von dem Destillationsproducten derselben. In der Thierchemie spricht er nur vom der Destillation der Vipern, des Urins, von dem Honig (ob er gleich im Anfang seines Werkes ihn zu den vegetabilischen Substanzen rechnet), und von der Destillation des Waxes.

Diese Art der Unterscheidung der chemischen Verbindungen, lediglich nach ihrem Ursprunge, blieb zunächst die herrschende. Die Begründer der phlogistischen Theorie, Becher und Stahl, suchten indeß bereits für die Substanzen, welche in den verschiedenen Naturreichen entstehen, auch einen Unterschied in der Zusammensetzung nachzuweisen; so meinte Becher in der Physica subterranea (1669), die Elemente seien zwar in allen Naturreichen dieselben, aber in den vegetabilischen und animalischen Substanzen auf eine verwickelte, in den mineralischen hingegen auf eine sehr einfache Art zusammengefügt. Stahl meinte in dem Specimen Becherianum (1702), in der Zusammensetzung der vegetabilischen und der animalischen Substanzen herrsche das wässerige und das brennbare Element vor. Daß diese beiden Elemente in den organischen Substanzen enthalten sind, wies man dadurch nach, daß sich aus ihnen bei der trocknen Destillation Wasser bildet und Asche zurückbleibt. Was in den ersten Lehrbüchern der phlogistischen Theorie als brennbare Körper im engeren Sinne zusammengefaßt wird, begreift

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

vorzugsweise solche Substanzen, die jetzt als organische bezeichnet werden; in Juncker's *Conspectus chemiae* (1730) werden als solche Substanzen neben dem Schwefel die Erdharze, die Pflanzenharze, die vegetabilischen Oele, der Kampher, das thierische Fett, die verschiedenen Arten Kohle u. s. w. zusammengestellt. — Auch Boerhave giebt in seinen *Elementis chemiae* (1732) für die Substanzen, welche die Chemie zu untersuchen habe, nur eine Eintheilung nach dem Ursprung, ohne die mineralischen, vegetabilischen und animalischen Substanzen nach einer allgemeinen Verschiedenheit in der Zusammensetzung zu trennen. Die vegetabilischen Säuren findet er nur insofern von den Mineralsäuren unterschieden, als diese letzteren Metalle auflösen können, welche von den ersteren nicht angegriffen werden (Gold, Silber und Quecksilber nämlich), und als die vegetabilischen Säuren durch den thierischen Organismus gänzlich umgeändert werden können, die mineralischen aber nicht. Macquer unterschied in seinem *Dictionnaire de chimie* (1778) die mineralischen Substanzen von den organisirten, vegetabilischen oder animalischen, nach der Zusammensetzung; in allen organischen Substanzen sei das Phlogiston in der Verbindung zu Del als näherer Bestandtheil enthalten, in den unorganischen nie. Auch die vegetabilischen Säuren verdanken nach ihm ihre auszeichnenden Eigenschaften einem Gehalt an olartigen Bestandtheilen, und er hielt es für wahrscheinlich, daß die vegetabilischen Säuren in mineralische übergehen würden, wenn man ihnen alles Phlogiston, was als Del in ihnen enthalten sei, entziehen könne. Diese Unterscheidung wurde indeß nicht allgemein anerkannt; sie behauptete namentlich Bergman in seiner *Sciagraphia regni mineralis* (1782), auch in den Mineralien komme das Phlogiston in olartiger Verbindung vor.

Lavoisier unterschied zuerst die organischen Verbindungen der Zusammensetzung nach richtiger von den unorganischen. In seinem *Traité élémentaire de chimie* (1789) gab er als Charakter der vegetabilischen Substanzen an, daß sie aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Er machte im Allgemeinen, und namentlich noch in Beziehung auf die vegetabilischen Säuren, darauf aufmerksam, daß diese drei Elemente in den vegetabilischen Körpern nicht zu denjenigen Substanzen als näheren Bestandtheilen vereinigt seien, welche man durch Einwirkung chemischer Agentien daraus darstellen könne; in den vegetabilischen Verbindungen sei weder Wasser, noch Kohlensäure, noch Del vorhanden, sondern nur die Elemente

derselben. In den animalischen Verbindungen seien außerdem noch Stickstoff und Phosphor als Elemente enthalten.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Mit der Erkenntniß der eben genannten Bestandtheile der organischen Substanzen wurde auch eine bessere Eintheilung derselben vorbereitet. Früher war diese ohne leitende Regel bald nach den chemischen, bald nach den physikalischen Eigenschaften gemacht worden; man hatte Säuren, Fette, Oele, Harze, Balsame, Zucker unterschieden, ohne einem bestimmten Eintheilungsprincipie zu folgen. Lavoisier versuchte zuerst, ein solches aufzustellen, wenn er auch noch in der Ausführung mancherlei Unrichtigkeiten beging, die in der Mangelhaftigkeit der damaligen Analyse und in einem allzu großen Vertrauen darauf, daß Körper von ähnlicher Herkunft auch dieselben Bestandtheile enthalten mögen, begründet waren. Lavoisier unterschied die organischen Substanzen, welche Sauerstoff enthalten, nach den chemischen Eigenschaften in Säuren und Dryde; die Unterabtheilungen machte er, namentlich für die Säuren, nach der Herkunft, weil mit ungleichem Ursprunge auch verschiedene Zusammensetzung verbunden sei; vegetabilische Säuren enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, animalische auch Stickstoff. Diese Eintheilung war mangelhaft, insofern zu den animalischen Säuren Körper gerechnet wurden (Milchsäure, Schleimsäure, Ameisensäure u. a.), in welchen bei genauerer Untersuchung kein Stickstoff nachzuweisen war; für mehrere vegetabilische Säuren wurde im Gegensatz hierzu behauptet, sie seien stickstoffhaltig, so von Hassenfranz für die Weinsäure, von Proust für die Essigsäure. Diese Widersprüche führten allmählig dahin, für die organischen Substanzen die Hauptabtheilungen nur nach dem chemischen Charakter anzunehmen (alle in stickstofffreie und stickstoffhaltige zu theilen, diese wieder in saure und nichtsaure u. s. w.) und erst in den Unterabtheilungen den Ursprung zu berücksichtigen.

Lavoisier's Definition der organischen Substanzen, als Verbindungen aus wenigen bestimmten Elementen, war bei weitem richtiger, als die seiner Vorgänger, aber sie war nicht erschöpfend; nach ihr könnte man unter die organischen Verbindungen Substanzen zählen, welche Lavoisier nicht dahin gehörig betrachtete, oder man müßte Substanzen der unorganischen Chemie zurechnen, die offenbar nicht dahin gehören. Nahm er an, ein organischer Körper müsse mindestens die drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, so mußte er Del und Wachs, als deren Bestandtheile er nur Kohlenstoff und Wasserstoff betrachtete, davon aus-

Unterscheidung der organischen und unorganischen Verbindungen.

schließen; nahm er jenes nicht an, so war kein Grund vorhanden, das Kohlenhaltige Wasserstoffgas oder andere solche Körper, selbst die Kohlensäure, als unorganische Verbindungen anzusehen. Mit der ersten Erkenntniß der wahren Zusammensetzung der organischen Verbindungen war also auch schon die Unsicherheit vorhanden, wie sie genügend zu definiren, und von den unorganischen zu unterscheiden seien. Das Bedürfniß einer solchen Eintheilung des Gebietes der Chemie, als eines Hilfsmittels für die Darstellung und Erlernung der Wissenschaft, war von jener Zeit an gefühlt und man versuchte ihm zu genügen; aber so oft man eine sichere Grundlage für eine solche Unterscheidung gewonnen zu haben glaubte, kam eine neue Entdeckung, welche ihre Unhaltbarkeit erwies. Mit dem Fortschreiten der organischen Analyse wies man in solchen organischen Körpern drei Bestandtheile nach, in welchem Lavoisier nur zwei angenommen hatte (z. B. für Del und Wachs); es bildete sich die Ansicht aus, alle organischen Verbindungen seien mindestens ternäre, während sich alle unorganischen als binäre betrachten lassen. Sie wurde von 1815 an durch Dulong's und Döbereiner's Untersuchungen der Kleefäure, durch Gay-Lussac's Untersuchung des Cyanäthylens, durch Th. v. Saussure's Analyse des Erdöls, Houtou-Labillardière's Analyse des Terpenthinöls u. a. widerlegt. — Die dann vorzüglich beachtete Unterscheidung, daß sich die unorganischen Verbindungen aus ihren Elementen darstellen lassen, die organischen aber nicht, wurde durch Wöhler's Entdeckung der Darstellung des Harnstoffs aus Cyansäure und Ammoniak als nichtig dargelegt. Die spätere Unterscheidung beider Arten von Verbindungen beruht auf den neueren Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Substanzen; der Betrachtung, wie sich diese Ansichten entwickelten, müssen wir einige Angaben über die qualitative und quantitative Bestimmung der Elemente der organischen Substanzen vorausgehen lassen.

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Weitere Ansichten.

Die Veränderung organischer Körper durch die Hitze war Jahrhunderte hindurch der Ausgangspunkt zu den Betrachtungen über die Elemente jener Körper und aller Materie überhaupt. Die Anhänger des Aristoteles sahen in den Verbrennungsproducten des Holzes, in der Flamme, dem zum Vorschein kommenden Wasser, dem aufsteigenden Rauch und der zurückbleibenden Asche

die vier Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde, und glaubten, daraus sei das Holz zusammengesetzt gewesen. Die Alchemisten unterschieden das bei der Verbrennung sich Verändernde von dem dabei sich unverändert Verflüchtigen als Schwefel von Quecksilber, und später auch noch das unverändert Feuerbeständige als Salz, und betrachteten alle Substanzen als aus diesen drei Principien bestehend. So meint Libavius in dem ersten Theile seiner *Commentariorum Alchemiae* (um 1600) namentlich in Beziehung auf organische Substanzen: *Principia sunt Sal, Sulphur, Mercurius, ex quibus fiunt spiritus, liquoresque, olea, aquae essentiales.*

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Aeltere Ansichten.

Andere Chemiker stimmten zwar insofern mit den früheren überein, als auch sie die Hitze für das wirksamste Agens hielten, einen organischen Körper in seine Elementarbestandtheile zu zerlegen, aber sie glaubten, diese Zerlegung geschehe vollständiger durch das Erhitzen bei abgehaltener Luft. Beobachtungen über die Producte der trocknen Destillation organischer Substanzen lagen der Annahme von fünf Urbestandtheilen zu Grunde, für welche Le Fèvre in seinem *Traité de chymie* (1660), N. Lemeroy in seinem *Cours de chymie* (1675) und andere Chemiker jener Zeit sich erklärten. In dem Wasser, in der sauren flüchtigen Flüssigkeit, in dem brennbaren Öle, in dem auflösblichen und in dem unauflösblichen Theile des Rückstandes nahmen sie die von ihnen angenommenen Elemente: das wässerige oder phlegmatische, das geistige oder mercurialische, das ölige oder schweflige, das salzige und das erdige. N. Lemeroy sagt ausdrücklich, diese Elemente lassen sich leicht in den vegetabilischen und in den animalischen Substanzen nachweisen, schwieriger in den mineralischen; den Alkohol, den Rosmaringeist u. a. Substanzen betrachtete er als vorzüglich aus geistigem und schwefligem Princip zusammengesetzt. An dem Guajakholze zeigte er speciell, wie es durch die trockne Destillation in die fünf Principien zerlegt werde, und er sagt, man könne dieselben auf diese Weise aus allen Vegetabilien darstellen *).

Gegen diese unrichtigen Meinungen wirkte nur wenig die Aufstellung anderer Ansichten um die Mitte des 17. Jahrhunderts, welche schwieriger

*) Als ein Muster einer Analyse von einer organische Materien enthaltenden Substanz aus jener Zeit kann man die Untersuchung von N. Lemeroy (in den Pariser Memoiren für 1707) über den Kuhharn betrachten. Diese Flüssigkeit war damals in Frankreich als Arzneimittel gebräuchlich; um ihre chemische Natur zu erforschen, destillirte Lemeroy sie zur Trockne, und glühte und wog er den Rückstand. Das war die ganze Analyse.

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Aeltere Ansichten.

zu verstehen, und nicht richtiger waren. Einfach in ihrem Fundamentalsatz und unzureichend in den Anwendungen war van Helmont's Lehre, alle organischen Substanzen bestehen aus Wasser, welches sich in alle andere Körper, die sich aus jenen Substanzen ziehen lassen, verwandeln könne (vergl. Theil I, Seite 120 und Theil II, Seite 273). Wenn er aber auch annahm, aus Wasser bilden sich alle organischen Körper, so scheint er doch auch geglaubt zu haben, in den schon gebildeten derartigen Körpern seien andere näher Bestandtheile, vielleicht Wasser in umgeänderter Form, enthalten. Dem Vorurtheil seiner Vorgänger, daß die Bestandtheile durch die Einwirkung der Hitze isolirt werden, sich anschließend meinte er z. B., die Eichenkohle, welche bei dem Verbrennen ein Gas und Asche liefert, bestehe aus diesem Gas und aus Asche, und er suchte sogar das Verhältniß dieser näheren Bestandtheile quantitativ zu ermitteln (vergl. Theil III, Seite 280).

Zerlegung der zusammengesetzten organischen Körper in ihre näheren Bestandtheile.

Die Unrichtigkeit der Ansicht, das Feuer zerlege jeden organischen Körper in seine Bestandtheile, wurde besonders durch Boyle, in dessen *Chymista scepticus* (1661), dargethan; er zeigte hauptsächlich, daß das Feuer auf diese Körper anders bei Luftzutritt, als bei abgeschlossener Luft wirkt, und daß auf diese Art sich verschiedenartige Producte erhalten lassen, welche auf den Namen des mercurialischen oder schwefligen Principis Anspruch machen könnten, und von denen keines diese Bezeichnung wirklich verdient.

Die Erkenntniß dieser Wahrheit drang allmählig durch. L. Lemeroy machte in den Abhandlungen der Pariser Akademie für 1719 darauf aufmerksam, daß die Wärme die organischen Körper mehr verändere, als zerlege, und aus heilsamen und aus giftigen Pflanzen ganz dieselben Substanzen hervorbringe; in den animalischen Stoffen sei Säure enthalten, aber die Zerlegung durch das Feuer zeige dieselbe nicht an. Er rieth, die organischen Körper mittelst Auflösungs mittel zu zerlegen, und erst diese gewonnenen gleichartigen Substanzen werde man mit Nutzen der chemischen Analyse (durch das Feuer) unterwerfen können. In den zwei folgenden Jahren veröffentlichte er noch mehrere Abhandlungen, worin er diese Ansicht weiter ausführte. Während früher die Untersuchung der organischen Stoffe nur in dem Versuche, eine Art Elementaranalyse der ganzen Pflanzen oder Thiere anzustellen, bestanden hatte, suchte man jetzt, die schon vor der Zerlegung in diesen Körpern fertig gebildeten Bestandtheile abzuschneiden.

Diese Art analytischer Untersuchung war für die Vegetabilien schon

durch die Bestrebungen mehrerer Iatrochemiker vorbereitet worden; Paracelsus war bereits bemüht gewesen, aus den Pflanzen die arzneilich besonders wirksamen Bestandtheile, oder die Quintessenz, auszuziehen, Lachennius hatte vielfach über die Gewinnung des wesentlichen Salzes aus Gewürzkräutern gearbeitet. Diesen Versuchen, aus einer Pflanze einen Bestandtheil darzustellen, folgten nun im Anfange des 18. Jahrhunderts andere, mit dem Zweck, eine Pflanze in alle ihre näheren Bestandtheile zu zerlegen. Von den Chemikern des 18. Jahrhunderts wird namentlich Boerhave als derjenige genannt, welcher dazu anregte, nach der letzteren Art an der Zerlegung der Pflanzen zu arbeiten. Als nähere Bestandtheile, die man in dem Vegetabilien gefunden habe, werden von ihm in seinen *Elementis Chemicis* (1732) folgende Substanzen genannt: Spiritus Rector (das Aroma); oleum princeps hujus spiritus vera sedes; sal acidus; sal neuter; sal alcalinus fixus vel volatilis; oleum sali mistum saponis in modum; indeque ortus succus saponaceus; oleum tenacissime terrae inhaerens, neque inde temere separandum; terra denique sincera firma basis omnium; sunt haec, quae produxit de plantis, ostenditque, sana Chemia. Die Zahl der Pflanzenbestandtheile, welche man bei der Analyse als nähere unterschied, vergrößerte sich bald; 1797 betrachteten Deyeux und Baumelin als solche den Extractivstoff, den Schleim oder das Gummi, den Zucker, das wesentliche Salz oder die Säure, das fette oder fixe Del, das flüchtige oder wesentliche Del, den Kampher, das Harz, den Balsam, das Gummiharz, das elastische Gummi oder Harz, das Stärkemehl, den Kleber, das Holz oder den fibrösen Bestandtheil und den Gerbestoff. Wie die späteren Entdeckungen die Zahl solcher Bestandtheile noch größer werden ließen, ist bekannt.

Wir haben indeß hier weniger die Ansichten über die näheren Bestandtheile der Pflanzen, als diejenigen über die Elementarconstitution der organischen Stoffe überhaupt zu untersuchen. In letzterer Beziehung finden sich ziemlich bestimmte Begriffe bei den Begründern und Anhängern des phlogistischen Systems; um sie kennen zu lernen, müssen wir in das 17. Jahrhundert zurückgehen.

Becher, welcher die älteren Annahmen eines mercurialischen, eines schwefeligen und eines salzigen Elements in seiner Lehre von drei Elementararten, der mercurialischen, der brennbaren und der glasartigen, reproducirte,

Ansichten der Phlogistiker über die Elementarconstitution der organischen Körper.

Ansichten der Phlogistiker über die Elementarconstitution der organischen Körper.

nahm diese letzteren nebst dem elementaren Wasser in den mineralischen wie in den organischen Substanzen an. In den ersteren seien diese Elemente auf eine sehr einfache, in den letzteren auf verwickeltere Art zu verschiedenartigen näheren Bestandtheilen vereinigt, meint er in seiner *Physica subterranea* (1669). Auch Stahl ist in dem *Specimen Becherianum* (1702) der Ansicht, die organischen Substanzen müssen dieselben Elemente haben wie die unorganischen, denn die Pflanzen ziehen ihre Nahrung aus der Erde, also aus den Mineralien, und die Thiere aus den Pflanzen; nur walte in der Mischung der Substanzen, welche dem Pflanzen- und Thierreiche angehören, das wässerige Element und das Phlogiston vor; daß die hierher gehörigen Substanzen *materiam aqueo-phlogiston* enthalten, sei für sie charakteristisch. Die meisten organischen Substanzen betrachtete Stahl als aus salzigen (sauren) Theilchen, Phlogiston und Wasser bestehend, oder die beiden ersteren könnten zu Del vereinigt und so mit Wasser verbunden sein. Demgemäß galt in dem phlogistischen System der Weingeist als aus Del und Wasser, oder als aus Säure, Phlogiston und Wasser bestehend; das Del als aus Phlogiston, Säure, Wasser und vielleicht etwas Erde, oder nach Scheele als aus Phlogiston, Kohlensäure und Wasser bestehend u. s. f. Bei der speciellen Geschichte der einzelnen organischen Substanzen werden wir die Ansichten der Phlogistiker über die elementare Constitution derselben noch genauer untersuchen.

Entdeckung der wahren Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen.

Diese Ansichten wurden durch Lavoisier umgestürzt. Dieser benutzte die schon vor längerer Zeit gemachten Wahrnehmungen, daß bei der Verbrennung organischer Substanzen Kohlensäure und Wasser entstehen, und die von ihm oder zu seiner Zeit gemachten Entdeckungen, daß bei der Verbrennung der brennbare Körper sich mit Sauerstoff vereinigt, und daß Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff, und Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht; er kam zu dem Schlusse, daß die organischen Körper Kohlenstoff und Wasserstoff als elementare Bestandtheile enthalten.

Die Bildung der Kohlensäure bei der Verbrennung der Kohlen kannte schon van Helmont gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts und Black um die Mitte des 18. Jahrhunderts (vergl. Theil III, Seite 280 und 282). Priestley zeigte 1772, daß sich diese Lustart auch bei der Verbrennung von Lichtkerzen, von Weingeist, Aether u. a. bildet.

Das Entstehen von Wasser bei der Verbrennung von Del, Wachs

Holz, möglichst rectificirtem Weingeist u. a. hatte van Helmont gleichfalls schon bemerkt; die bei der Verbrennung von Weingeist sich zeigende Wasserbildung, welche auch Glauber gekannt zu haben scheint, war später durch Boyle in seinen *Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms* (1664) bestätigt worden; E. J. Geoffroy hatte ihrer 1718 in den *Pariser Memoiren* und Stahl in seinen *Experimentis, observationibus et animadversionibus CCC* (1731) erwähnt; Zunker hatte in seinem *Conspectus Chemiae* (1730) bereits angegeben, man könne diese Bildung von Wasser besonders dann wahrnehmen, wenn man den Weingeist in einer tubulirten Retorte verbrenne, so daß sich der entstehende Dunst nach der Vorlage hinziehe; Boerhave hatte in seinen *Elementis chemiae* (1732) über diesen Gegenstand weitläufig gehandelt (vergl. Theil III, Seite 274). Scheele gab in seiner *Abhandlung von Luft und Feuer* (1777) an, die Oele liefern bei der Verbrennung Kohlen- säure und Wasser, und er schloß, daß diese Substanzen nebst dem Phlogiston die Elementarbestandtheile der Oele seien.

Entdeckung der wahren Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen.

Nachdem Lavoisier von 1775 an nachgewiesen hatte, daß die Kohlen- säure aus Kohle und Sauerstoff bestehe, und Cavendish's Entdeckung, daß das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs Wasser sei, dem Ersteren 1783 bekannt geworden und von ihm bestätigt worden war, folgerte dieser noch 1783, in seiner (1784 in den *Schriften der Pariser Akademie* für 1781 publicirten) Arbeit über die Zerlegung des Wassers, der Weingeist müsse Kohlenstoff und Wasserstoff als Bestandtheile enthalten, da er bei der Ver- brennung Kohlen- säure und Wasser liefere. Zugleich gab er damals an, 16 Unzen (höchst rectificirten) Weingeistes geben bei der Verbrennung 18 $\frac{1}{2}$ Unzen Wasser.

Von nun an beschäftigte sich Lavoisier eifrig mit der Zerlegung von organischen Substanzen. Diese ersten Versuche in der Elementaranalyse der organischen Verbindungen haben ein um so größeres Interesse, da sie in der nächsten Zeit nach Lavoisier fast ganz vernachlässigt wurden; ich will hier Alles zusammenstellen, was mir aus den *Abhandlungen dieses Gelehrten* für diesen Gegenstand Wichtigkeit zu haben scheint.

Quantitative Analyse der organischen Verbindungen.

Lavoisier's Analysirmethode war fast immer folgende: Er bestimmte, wie viel Sauerstoff bei der Verbrennung einer bestimmten Quantität orga- nischer Substanz verbraucht wird, und außerdem, wie viel Kohlen- säure sich

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Lavoisier's
Analysen (1784 bis
1789).

dabei bildet. Von der Annahme ausgehend, es entstehe bei der Verbrennung nur Wasser und Kohlensäure, und das Gewicht der verbrannten Substanz und des verzehrten Sauerstoffs zusammengenommen müsse dem Gewicht der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers zusammengenommen gleich sein, ermittelte er, wie viel Wasser sich bildete, indem er das Gewicht der erzeugten Kohlensäure von der Summe der Gewichte der verbrannten Substanz und des verzehrten Sauerstoffs abzog. Aus den so gefundenen Quantitäten Wasser und Kohlensäure berechnete er dann den Gehalt der verbrannten Substanz an Wasserstoff und Kohlenstoff.

Dies Verfahren schlug er zuerst ein bei seiner (1784 in den Pariser Memoiren für 1781 veröffentlichten) Untersuchung über die Entstehung der Kohlensäure. Er ging hier von folgenden Annahmen aus, denen ich die jetzt für richtig gehaltenen Zahlen beisetze *). Bei 28'' Barometerstand und 10° R. wiege

1 Cubikzoll Sauerstoff	0,47317	Gran	(richtiger 0,5152)
1 " Wasserstoff	0,03745	"	(" 0,0329)
1 " Kohlensäure	0,6950	"	(" 0,7083)
100 Theile Wasser enthalten	13,1	(richtiger 11,1)	Procente Wasserstoff.

Auf diese Annahmen gestützt suchte nun Lavoisier in der angeführten Abhandlung die Zusammensetzung der Kohlensäure, die von vegetabilischer Kohle und von Wachs (welche Körper er als nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt betrachtete) zu ermitteln. In eine mit Quecksilber gesperrte und mit Sauerstoff gefüllte Glocke wurde eine gewogene Kapsel mit Kohlen oder ein gewogenes Wachslicht gebracht, und diese Körper mittelst etwas Zunder und Phosphor, die daran befestigt waren, durch ein heißes gekrümmtes Eisen, mit welchem man durch das Quecksilber unter die Glocke fahren konnte, entzündet. Bestimmt wurden bei jedem Versuch die anfänglich angewandte Menge Sauerstoff, die Quantität des verbrannten Körpers (durch Wägung der Kapsel mit Kohlen oder des Wachslichtes nach der Verbrennung), das Volum der Luft unter der Glocke nach der Verbrennung, die Quantität Kohlensäure, die sich gebildet hatte (durch die Volumsverringerung auf Zusatz von kauftischem Alkali) und die Quantität

*) Ein Pariser Cubikzoll entspricht 19,84 Cubiccentimetern. Das von Lavoisier in diesen Arbeiten gebrauchte Gewicht ist das alte französische Markgewicht, in welchem 1 Pfund = 16 Unzen, 1 Unze = 8 Drachmen (gros) 1 Drachme = 72 Gran (grains) ist; 18,83 grains sind = 1 Gramm.

unverändert gebliebenen Sauerstoffs. Hier die Einzelheiten von zwei ^{Lavoisier's} ^{Analysen (1784 bis} ^{1789).} Versuchen, nebst Lavoisier's (in den Decimalstellen abgekürzter) Berechnung.

Verbrennung von Kohle.

Ursprünglich angewandter Sauerstoff:	202,35	Cubikzoll
Volum der Luft nach der Verbrennung:	170,59	»
Volumverminderung der Luft durch kaust. Alf.:	96,66	»
Rückständiger Sauerstoff:	73,93	»
Verbrannte Kohle:	17,2	Gran.

Vor dem Versuche hatte man also:

Angewandten Sauerstoff:	202,35	Cubikzoll =	95,75	Gran
Angewandte Kohle:			17,2	»
Summe der Gewichte vor dem Verbrennen	<hr/> 112,95 Gran.			

Nach dem Versuche hatte man:

Rückständigen Sauerstoff:	73,93	Cubikzoll =	34,76	Gran
Erzeugte Kohlensäure:	96,66	» =	67,18	»
Also erzeugtes Wasser:			11,01	»
Summe der Gewichte nach dem Verbrennen	<hr/> 112,95 Gran.			

Es bestehen	11,01	Gran Wasser aus
	9,56	» Sauerstoff
und	1,45	» Wasserstoff.

In der angewandten Kohle sind also:	1,45	Gran Wasserstoff
	15,75	» Kohlenstoff
	<hr/> 17,2 Gran Kohle.	

Es bestehen	67,18	Gran Kohlensäure aus
	15,75	» Kohlenstoff
	51,43	» Sauerstoff.

(Es ist nämlich $95,75 - 34,76 - 9,56 = 51,43$)

Oder es bestehen 100 Kohle aus	91,6	Kohlenstoff
	8,4	Wasserstoff.

100 Kohlensäure aus	23,5	Kohlenstoff (richtiger ist 27,3)
	76,5	Sauerstoff (» » 72,7)

Verbrennung von Wachs.

Ursprünglich angewandter Sauerstoff:	194,797	Cubikzoll
Volum der Luft nach der Verbrennung:	150,300	»
Volumverminderung durch kaust. Alf.:	96,438	»
Rückständiger Sauerstoff:	53,512	»
Verbranntes Wachs:	21,75	Gran.

Lavoisier's
Analysen (1784 bis
1789).

Es vereinigten sich also 141,285 Cubikzoll Sauerstoff = 66,85 Gran
Wachs = 21,75 »
Summe der Gewichte vor dem Verbrennen 88,60 Gran.

Es bildeten sich 96,438 Cubikzoll Kohlenensäure = 67,08 Gran
mithin an Wasser 21,52 »
Summe der Gewichte nach dem Verbrennen 88,60 Gran.

21,52 Gran Wasser bestehen aus 18,696 Sauerstoff
2,824 Wasserstoff.

21,75 Gran Wachs enthalten also 2,824 Wasserstoff
18,926 Kohlenstoff

und 18,926 Gran Kohlenstoff müssen sich mit 66,85 — 18,696 = 48,154 Gran Sauerstoff zu Kohlenensäure vereinigt haben.

Es bestehen also 100 Wachs aus 87,035 Kohlenstoff (richtiger ist 81 Kohlenstoff
und 12,965 Wasserstoff 14 Wasserstoff
5 Sauerstoff)

100 Kohlenensäure aus 28,22 Kohlenstoff (richtiger ist 27,3)
und 71,78 Sauerstoff (» » 72,7).

Weitläufiger noch behandelte Lavoisier diesen Gegenstand in einer Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Weingeist, dem Del und anderen brennbaren Körpern, welche in den (1787 publicirten) Schriften der Pariser Akademie für 1784 enthalten ist. Die Analysen, welche er hier mittheilt, wurden auf die eben angegebene Weise angestellt; die Berechnung weicht etwas ab, indem Lavoisier hier das Gewicht von 1 Cubikzoll Sauerstoffgas = 0,5 Gran setzt (richtiger ist 0,5152), und annimmt, im Wasser seien 15 Procent (richtiger ist 11,1) Wasserstoff und in der Kohlenensäure 28 (richtiger 27,3) Kohlenstoff enthalten.

Die erste Analyse betrifft den Weingeist; zur Zerlegung dieses Körpers eignete sich, wie Lavoisier auch richtig selbst bemerkt, die angewandte Methode am wenigsten, weil Verdampfung der Substanz dabei nicht zu vermeiden ist. Er glaubte, der Weingeist enthalte ungefähr 28,5 Procent Kohlenstoff auf 8 Wasserstoff und 63,5 darin enthaltenes Wasser. Obgleich nicht angegeben ist, von welchem specifischen Gewichte der angewandte Weingeist war, so ließe sich doch mit Lavoisier's Angabe vergleichen, wie viel Wasserstoff und wie viel seinen Elementen nach darin vorhandenes unfertig gebildetes Wasser in 100 Theilen eines Weingeistes enthalten ist, welcher 28,5 Procent Kohlenstoff enthält. Da jedoch die Analyse ungenau sein mußte, abgesehen von der irrthümlichen Berechnung wegen der zu gro

ßen Annahme des Wasserstoffgehaltes des gebildeten Wassers, so scheint mir eine solche Vergleichung unnöthig zu sein. Lavoisier's
Analysen (1784 bis
1789).

Anders ist es mit Lavoisier's Analysen des Baumöls und des Wachses; die unmittelbaren Resultate, welche er hier erlangte, sind ein glänzender Beweis seiner Geschicklichkeit im Experimentiren; ganz richtige Folgerungen aus ihnen zu ziehen, verhinderte ihn nur seine unrichtige Annahme über die Zusammensetzung des Wassers.

In zwei Versuchen über die Verbrennung des Wachses erhielt Lavoisier folgende Zahlen, denen ich hier seine Berechnung beifüge.

	I.	II.
Menge des verzehrten Sauerstoffs in Cubizollen	133,10	141,29
in Granen	66,55	70,64
Menge der erzeugten Kohlensäure in Cubizollen	90,046	96,48
in Granen	62,58	67,08
Gewicht des verbrannten Wachses in Granen	21,90	21,75
Also Gewicht des erzeugten Wassers	25,87	25,31
	(66,55 + 21,90)	(70,64 + 21,75)
	— 62,58	— 67,08
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Menge Kohlensäure	17,52	18,78
Wasserstoffgehalt der erzeugten Menge Wasser	3,88	3,80
	21,40	22,58

Die Summe der so berechneten Quantitäten Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt nahe überein mit dem Gewicht des verbrannten Wachses; sie ist einmal größer, einmal kleiner. Lavoisier scheint hierdurch in der Idee bestärkt worden zu sein, das Wachs enthalte nur Kohlenstoff und Wasserstoff. Die größere Uebereinstimmung der Resultate in Betreff des Wasserstoffs scheint ihn verleitet zu haben, die Bestimmung dieses Elementes für sicherer zu halten, als die des Kohlenstoffs; er zog vor, den letzteren aus der Differenz zu ermitteln, und er nahm an, es bestehen

21,90 Gran Wachs	21,75 Wachs
aus 3,88 Wasserstoff	aus 3,80 Wasserstoff
und 18,02 Kohlenstoff	und 17,95 Kohlenstoff

oder für 100 Theile sei die Zusammensetzung des Wachses

82,3 Kohlenstoff	82,5 Kohlenstoff
17,7 Wasserstoff	17,5 Wasserstoff.

Berechnet man Lavoisier's unmittelbare Data ganz nach seiner Art, aber mit Zugrundelegung der jetzt angenommenen Bestimmungen über

Lavoisier's
Analysen (1784 bis
1789).

die Schwere der Gase (alle Messungen gehen, wie schon bemerkt, auf 10⁰ R.) und die Zusammensetzung der Kohlensäure und des Wassers, so findet man Folgendes:

	I.	II.
Gewicht des verbrannten Wachses	21,90	21,75
Gewicht des verzehrten Sauerstoffs	68,57	72,79
Gewicht der erzeugten Kohlensäure	63,78	68,34
Gewicht des erzeugten Wassers	26,69	26,20
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure	17,39	18,64
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers	2,97	2,91
Das Deficit als Sauerstoff berechnet	1,54	0,20
Procentische Zusammensetzung des Wachses	$\left. \begin{array}{l} 79,4 \\ 13,6 \\ 7,0 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 85,7 \text{ Kohlenstoff} \\ 13,4 \text{ Wasserstoff} \\ 0,9 \text{ Sauerstoff} \end{array} \right\}$

Nach den neueren Untersuchungen sind in dem Wachs etwa 81 Procente Kohlenstoff, 14 Wasserstoff und 5 Sauerstoff enthalten.

Folgende Zahlen erhielt Lavoisier bei der Verbrennung des Baumöls und bei seiner Berechnung dieser Resultate:

Menge des verzehrten Sauerstoffs: 124 Cubitzoll =	62,00 Gran
Menge der erzeugten Kohlensäure 79,5 » =	54,25 »
Menge des verbrannten Baumöls	19,25 »
Also Menge des erzeugten Wassers	27,00 »
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure . . .	15,20 »
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers . . .	4,05 »
	19,25 Gran.

Hier stimmt die Summe der nach Lavoisier's Berechnung gefundenen Quantitäten Kohlenstoff und Wasserstoff genau mit der angewandten Menge Baumöl überein. Lavoisier schloß aus dieser Analyse, das Baumöl enthalte 78,9 Procente Kohlenstoff auf 21,1 Procente Wasserstoff.

Berechnet man die von Lavoisier bei dem Versuch unmittelbar erhaltenen Resultate mit Zugrundelegung der jetzt angenommenen Bestimmungen, so findet man:

Gewicht des verzehrten Sauerstoffs	63,88 Gran
Gewicht des verbrannten Baumöls	19,25 »
Gewicht der erzeugten Kohlensäure	56,31 »
Also Gewicht des erzeugten Wassers	26,78 »
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure . .	15,36 »
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers . . .	2,97 »
Das Deficit, als Sauerstoff berechnet	0,92 »
Die procentische Zusammensetzung des Baumöls	$\left. \begin{array}{l} 79,8 \text{ Kohlenstoff (77,2)} \\ 15,4 \text{ Wasserstoff (13,4)} \\ 4,8 \text{ Sauerstoff (9,4)} \end{array} \right\}$

Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die, welche Gay-Lussac Lavoisier's
Analysen (1784 bis
1789). und Thénard 1809 für die Zusammensetzung des Baumöls fanden.

Lavoisier's Analysen waren also in ihren unmittelbaren Ergebnissen so genau, daß man sie den Versuchen aller anderen während der folgenden 20 Jahre über denselben Gegenstand arbeitenden Chemiker mindestens an die Seite stellen kann. Die Berechnung dieser Ergebnisse gab ein approximativ richtiges Resultat nur für den Kohlenstoffgehalt der untersuchten Substanz, ein ganz irriges gab sie für den Wasserstoffgehalt, der nach dem irrthümlich viel zu groß angenommenen Wasserstoffgehalt des Wassers zu hoch ausfallen mußte. Lavoisier fand also nach seiner Berechnungsweise zu viel Wasserstoff, und in Folge dessen zu wenig Sauerstoff; daß der letztere in dem Wachs und dem Baumöl enthalten sei, entging ihm sogar gänzlich.

Im Allgemeinen jedoch betrachtete Lavoisier die vegetabilischen Substanzen als aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, und die Erkenntniß dieser Zusammensetzung befähigte ihn, in den (1788 publicirten) Memoiren der Pariser Akademie für 1786 die Entstehung der Producte bei der trocknen Destillation organischer Körper zu erklären. Die Abhandlung handelt der Ueberschrift nach von der Zerlegung des Wassers durch vegetabilische und animalische Substanzen. Lavoisier verfolgt hier dasselbe Ziel, welches sich Boyle, über hundert Jahre früher, vorgesetzt hatte: zu beweisen, daß die Körper, welche bei der trocknen Destillation der organischen Verbindungen auftreten, nicht als nähere Bestandtheile schon gebildet in diesen Verbindungen vorhanden seien. Ein organischer Körper, welcher eine dreifache Verbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sei und noch etwas schon gebildetes Wasser enthalte, gebe bei dem Erhitzen Kohlen säure und brennbares Gas, indem das Wasser zerlegt werde, indem überhaupt bei der Erhitzung aller vorhandene Sauerstoff sich mit Kohlenstoff zu Kohlen säure vereinige, und der so frei werdende Wasserstoff, noch etwas Kohle aufnehmend, als Gas entweiche. Del entstehe, indem sich Wasserstoff mit mehr Kohlenstoff verbinde. So entwickelte Lavoisier dann später stets anerkannten Satz, daß die bei der trocknen Destillation organischer Verbindungen sich bildenden Producte nicht die näheren Bestandtheile jenen sind, sondern nur aus denselben, aber in verschiedenen Proportionen zu verschiedenen Körpern vereinigten, Elementen wie jene bestehen.

In welcher Weise Lavoisier solche Substanzen analysirte, die weniger trennbar als die oben genannten sind, weiß ich nicht. Doch muß er es

Lavoisier's
Analysen (1784 bis
1789).

versucht haben, denn in seinem *Traité élémentaire de chimie* (1789) giebt er die Resultate von einer Analyse des Zuckers. Diese sind in jeder Beziehung irrig, wie eine Vergleichung mit den beigegebenen richtigen Zahlen zeigt. 100 Zucker sollen nach Lavoisier bestehen aus

28 Kohlenstoff (42,1)

8 Wasserstoff (6,4)

64 Sauerstoff (51,5)

In dieser Schrift nennt er auch bereits den Stickstoff als einen elementaren Bestandtheil der animalischen Substanzen, ebenso den Phosphor.

Lavoisier war nicht allein der Begründer der Elementaranalyse der organischen Verbindungen, er entdeckte nicht allein eine Analysemethode, welche im Wesentlichen noch lange nach ihm befolgt wurde, sondern sein Scharfsinn ließ ihn bereits Vieles beachten und versuchen, dessen Ausführung in neuerer Zeit die Elementaranalyse sicherer und leichter gemacht hat. Er bereits erkannte, von welcher Wichtigkeit es sei, die Menge des bei der Analyse sich bildenden Wassers direct zu bestimmen; er bereits erhitzte verbrennliche Materien mit Metalloxyden, um aus der Quantität der gebildeten Kohlensäure den Kohlenstoffgehalt der ersteren zu ermitteln. Bei der Berichterstattung über die verschiedenen Analysemethoden, wo diese Verbesserungen in Anwendung kamen, werde ich genauer angeben, wie schon Lavoisier auf sie hingewiesen hatte.

Nach Lavoisier's Tode war unter den ihn überlebenden Chemikern keiner, welcher sich so wie jener mit diesem Gegenstande beschäftigt hätte. In Deutschland war zu jener Zeit das Lavoisier'sche System überhaupt noch lebhaft bestritten. Viele Chemiker hielten hier die auf genaue Versuche gestützten Ansichten dieses Gelehrten über die Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen für unwahrscheinlicher, als die unbestimmte Behauptung Westrumb's (1789), die Resultate der völligen Zerlegung der vegetabilischen Säuren seien Phosphorsäure und Luftsäure (Kohlensäure). Die wenigen Anhänger Lavoisier's in Deutschland waren beschäftigt mit der Vertheidigung des ganzen Systems, und fanden nicht Zeit, an der Ausbildung eines unentwickelten einzelnen Theiles desselben zu arbeiten. — Auch in Frankreich bekümmerte man sich wenig mehr um die Elementaranalyse; man führte die von Lavoisier gewonnenen Resultate an, ohne sich viel um ihre Berichtigung oder um ihre Vielfältigung zu bemühen. Fourcroy gab in seinem *Système des connaissances chimiques* (1802) 27

nach Versuchen von ihm und Bauquelin bestehen 100 Gummi aus 23,08 Kohlenstoff, 11,54 Wasserstoff und 65,38 Sauerstoff; 100 Kleesäure aus 13 Kohlenstoff, 10 Wasserstoff und 77 Sauerstoff. Beide Analysen sind ganz unrichtig; die Genauigkeit der letzteren bezweifelte schon Berthollet in seiner *Statique chimique* (1803), welcher hier auch meinte, in dem Zucker sei mehr Kohlenstoff enthalten, als Lavoisier angegeben habe; wohl gegen 33 Procent, welche Zahl er aber auch nicht für sicher hielt.

Um das Jahr 1806 fingen erst wieder einige Chemiker an, sich mit der Elementaranalyse organischer Verbindungen zu beschäftigen. Das Verfahren, was sie einschlugen, bestand im Allgemeinen darin, die Substanzen in Dampfgestalt mit Sauerstoffgas zu mischen und das Gemenge wie eine Gas Mischung zu analysiren, oder darin, die Substanzen durch ein glühendes Rohr zu leiten, in Kohle und permanente Gase zu verwandeln und diese zu analysiren. Th. v. Saussure legte 1807 der Pariser Akademie seine Versuche über die Zerlegung des Alkohols und des Aethers vor. Zur Zerlegung des Alkohols wandte er drei Methoden an: 1) Die von Lavoisier schon versuchte, Weingeist in Sauerstoff in einer Lampe zu verbrennen. 2) Eine bestimmte Quantität Sauerstoffgas, welcher eine bekannte Menge Weingeistdampf beigemischt war, mit einem bekannten Volum Wasserstoff detoniren zu lassen; er bestimmte, wie viel Kohlen Säure sich bildet, und wie viel Sauerstoff zur Verbrennung der vorhandenen Menge Alkohol nöthig ist (das letztere durch Subtraction des zur Verbrennung des zugesetzten Wasserstoffs nöthigen Sauerstoffs von der ganzen Menge Sauerstoff, die bei der Detonation sich zu Kohlen Säure und Wasser verband). 3) Indem er Alkohol durch ein glühendes Porzellanrohr streichen ließ, wo sich Wasser, ein brennbares Gas, Kohlenstoff und sehr wenig Del bildeten, deren Quantitäten bestimmt wurden. Der Kohlenstoff des gebildeten Deles wurde durch Schätzung bestimmt, das brennbare Gas nach gewöhnlicher Weise analysirt. — Die nach 1) erhaltenen Resultate erklärte Saussure selbst für ungenau; wie nach 3) erhaltenen hielt er für die richtigsten; er glaubte noch, daß in dem Alkohol auch Stickstoff enthalten sei, und behauptete auch, es seien darin unorganische Körper (Kalz und Kali) vorhanden. — Den Aether analysirte er nur nach den zwei letzteren Methoden, hielt aber die auf Zerlegung des Aethers in einer glühenden Röhre beruhende hier für ungenau, weil sich vieles Del von unbekannter Zusammensetzung bilde. — Seine Resultate waren, verglichen mit den (in Klammern eingeschlossenen) richtigen Zahlen:

Th. v. Saussure's Analysen
(1807).

	nach 1.	nach 2.	nach 3.	
für den Alkohol	Kohlenstoff	36,9	42,8	43,65 (52,2)
	Wasserstoff	15,8	15,8	14,94 (13,0)
	Sauerstoff	47,3	41,4	37,85 (34,8)
	Stickstoff			3,52
	Aische			0,04
für den Aether	Kohlenstoff		58,2	(64,9)
	Wasserstoff		22,1	(13,5)
	Sauerstoff		19,7	(21,6)

In solcher Weise mittelst des Eudiometers wurden zu jener Zeit noch mehrere Analysen ausgeführt; so z. B. 1807 von Thénard über verschiedene Aetherarten. Berthollet suchte 1810 die quantitative Zusammensetzung vegetabilischer Substanzen dadurch genau zu ermitteln, daß er sie möglichst getrocknet der Destillation unterwarf und die Zersetzungsproucte durch eine glühende Porzellanröhre streichen ließ, um sie ganz in Kohle und Gase zu verwandeln, welche letzteren er dann eudiometrisch analysirte; er gab darnach die Zusammensetzung des Zuckers und der (an Kalk gebundenen) Dralsäure, und gelangte zu ziemlich annähernd richtigen Resultaten. Wichtiger indes, als die specielle Aufzählung aller dieser Vorarbeiten für die Erkenntniß der Zusammensetzung organischer Substanzen, ist die Angabe der Analysemethode von Gay-Lussac und Thénard, durch welche jene Erkenntniß unglaublich bedeutendere Fortschritte machte.

Berthollet's
Analysen (1810).

Gay-Lussac's
und Thénard's
Analysen (1810).

Gay-Lussac und Thénard führten zuerst die Idee aus, die zu analysirende organische Substanz mit einem Körper zu erhizen, welcher Sauerstoff chemisch gebunden enthält, und ihn bei dem Erhizen abgiebt, so daß dadurch der Kohlenstoff und der Wasserstoff der zu analysirenden Substanz oxydirt werden. Sie wählten dazu chloresaurer Kali an, von welchem sie ein bestimmtes Gewicht mit einer gewissen Menge der zu untersuchenden Substanz mischten, und in die Form von kleinen Kugeln brachten. Diese Mischung verbrannten sie in einer aufrecht stehenden, unten glühenden Röhre, welche an ihrem oberen Ende mit einem Hahn verschlossen war, der nicht durchbohrt, sondern nur mit einer Grube versehen war; so konnten sie mittelst dieses Hahns ein Kügelchen nach dem anderen in die Röhre bringen und verbrennen lassen, ohne daß die atmosphärische Luft sich mit den Verbrennungsproducten mengen konnte. An die Verbrennungsröhre war seitwärts eine dünnere Röhre angebracht, durch welche die entweichenden Gase unter Glocken, die mit Quecksilber gefüllt waren, geleitet wurden. Nachdem

in dem Apparat einige Kugeln der Mischung aus chloresurem Kali und organischer Substanz verbrannt worden waren, um die atmosphärische Luft aus der Verbrennungsröhre zu entfernen, wurde eine gewogene Menge der Mischung verbrannt, und das hier sich entwickelnde Gas aufgefangen. Von der Mischung war bekannt, wie viel chloresures Kali und wie viel organische Substanz darin enthalten waren, also auch, wie viel Sauerstoffgas das erstere für sich bei der Zersetzung hätte geben müssen; es wurde bestimmt, wie viel Sauerstoffgas in dem erhaltenen Gas enthalten war, und so ermittelt, wie viel Sauerstoff sich bei der Verbrennung mit der organischen Substanz verbunden hatte; es wurde untersucht, wie viel Kohlensäure in dem erhaltenen Gas enthalten war, und das Gewicht derselben von der Summe der Gewichte des verzehrten Sauerstoffs und der angewandten organischen Substanz abgezogen, gab an, wie viel Wasser sich gebildet hatte. Daraus, wie viel Wasser und wie viel Kohlensäure eine gewisse Menge der organischen Substanz bei der Verbrennung gab, ließ sich ihr Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt berechnen. War die Substanz stickstoffhaltig, so wurde sie mit möglichst wenig chloresurem Kali verbrannt, um die Drydation des Stickstoffs zu vermeiden, und es wurde gesucht, wie viel Stickstoff in dem sich entwickelnden Gas enthalten war.

Die Resultate, welche Gay-Lussac und Thénard auf diese Weise erhalten hatten, legten sie im Anfang des Jahres 1810 der Pariser Akademie vor. Sie hatten 15 stickstofffreie Körper (Rohrzucker, arabisches Gummi, Stärkemehl, Milchsucker, Eichenholz, Buchenholz, Terpenthinharz, Copal, Wachs, Baumöl, Schleimsäure, Kleesäure, Weinsäure, Citronensäure und Essigsäure; die Säuren in ihrer Verbindung mit Kalk oder Baryt) und 4 stickstoffhaltige Körper (Fibrin, Albumin, Casein und Gelatine) untersucht. Viele von diesen Analysen sind sehr genau; einige wurden mit Substanzen angestellt, welche noch Wasser enthielten (so die der Kleesäure mit kleeurem Kalk, der bei 100° getrocknet noch 1 Atom Wasser enthielt).

Einen weiteren bedeutenden Fortschritt machte die Elementaranalyse organischer Verbindungen durch Berzelius' Arbeiten. Während man bisher immer auf den Wasserstoffgehalt der zu untersuchenden Substanz aus dem Gewichte des nur indirect bestimmten, bei dem Verbrennen sich bildenden Wassers geschlossen, und die erzeugte Kohlensäure immer nur dem Volumen nach bestimmt und dann auf Gewicht reducirt hatte, zeigte Berzelius (1814), wie man beide Verbrennungsproducte, das Wasser und die Kohlen-

Gay-Lussac's
und Thénard's
Analysen (1810).

Berzelius'
Analysen (1814).

Berzelius' Analyse (1814).

säure, direct dem Gewichte nach bestimmen könne. Schon Lavoisier hatte in seiner Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit Weingeist, Del und anderen Körpern (1787) darauf aufmerksam gemacht, von welchem Vortheil es sein müsse, wenn man das bei der Verbrennung entstehende Wasser geradezu wägen könne, statt es durch den Verlust zu bestimmen; aber bis zu Berzelius hatte kein Chemiker jenes ausgeführt. Berzelius' Analysemethode bestand damals darin, die zu analysirende Substanz mit einer Mischung aus chloresaurem Kali und Chlornatrium innig zu mengen, das Gemenge in einer Glasröhre zu erhitzen, das entstehende Wasser für sich und in einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre aufzufangen, das sich entwickelnde Gas unter einer mit Quecksilber gefüllten Glocke zu sammeln, und ein gewogenes, mit Kali gefülltes Gefäß hineinzubringen, um die Kohlensäure zu binden und wägen zu können. Die Gewichtszunahme dieses Gefäßes und der zur Auffammlung des Wassers bestimmten Apparate ließen ihn erkennen, wie viel Kohlensäure und wie viel Wasser sich bei der Verbrennung gebildet hatten, oder wie viel Kohlenstoff und wie viel Wasserstoff in der analysirten Substanz enthalten waren. Auf diese Weise analysirte er damals 14 stickstofffreie Substanzen (Citronensäure, Weinstein säure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Gallussäure, Schleimsäure, Benzoesäure, Tannin, Rohrzucker, Milchsücker, arabisches Gummi, Stärkemehl).

Th. v. Saussure's Analyse (1814).

Gay-Lussac's und Thénard's Methode sowohl, als die durch Berzelius befolgte, eignete sich nicht zur Analyse von flüchtigen Körpern; für diese wandte man immer noch die früher versuchten an. Th. von Saussure legte der Pariser Akademie 1814 neue Versuche über die Zusammensetzung des Alkohols und des Aethers vor; den ersteren hatte er jetzt nur durch Zersetzung in glühenden Röhren und Untersuchung der Zusammensetzung der Zersetzungsproducte analysirt, den Aether durch Detonation von Aetherdampf mit Sauerstoffgas. Er fand so die Zusammensetzung von

	Alkohol.	Aether.
Kohlenstoff	52,0 (52,2)	68,0 (64,9)
Wasserstoff	13,7 (13,0)	14,4 (13,5)
Sauerstoff	34,3 (34,8)	17,6 (21,6)

welche Zahlen den beigefügten richtigen schon sehr nahe kommen.

Auch Gay-Lussac zerlegte 1815 die Blausäure, indem er den Dampf derselben mit Sauerstoff detoniren ließ. Doch gebrauchte er auch schon zu

Analyse jener Säure das Kupferoxyd; mit der Anwendung dieses Körpers an die Stelle des chlorsauren Kali's war ein weiterer Schritt gethan, die Elementaranalyse ihrer Vervollkommnung entgegenzuführen.

Schon Lavoisier hatte organische Substanzen mit solchen Metall-Anwendung des Kupferoxyds zur Elementaranalyse.oxyden, die ihren Sauerstoff bei erhöhter Temperatur leicht an verbrennliche Körper abgeben, erhitzt, um die Zusammensetzung jener Substanzen zu ermitteln. In seiner Abhandlung über die Entstehung der Kohlensäure (1784) beschrieb er, wie er Kohlenpulver mit Quecksilberoxyd oder mit Mennige gemischt erhitzte, und aus der Quantität der erzeugten Kohlensäure und der verbrannten Kohle oder des verzehrten Sauerstoffs die Zusammensetzung der Kohlensäure bestimmte. Bei der Verbrennung mit Mennige bestimmte er das Gewicht derselben und das der zugesetzten Kohle, das Gewicht des bei der Verbrennung reducirten Bleies und das der unverbrannt gebliebenen Kohle, und die Menge der sich entwickelnden Kohlensäure; er konnte so darauf schließen, wie viel Wasser sich gebildet habe, und er gab auch an, wie viel Kohlenstoff und wie viel Wasserstoff die analysirte Kohle enthalte. Lavoisier hatte so die noch jetzt hauptsächlich befolgte Methode, organische Substanzen zu analysiren, angebahnt, aber weder er, noch die zunächst nach ihm sich mit diesem Gegenstande beschäftigenden Chemiker gingen auf diesem Wege weiter fort. Gay-Lussac und Thénard sagten 1810 bei der Darlegung ihres analytischen Verfahrens, daß die vollständige Verbrennung organischer Substanzen auf zwei Arten zu erreichen sei, durch Erhitzen mit Metalloxyden, die ihren Sauerstoff leicht abgeben, oder mit chlorsaurem Kali; durch wenige Versuche seien sie überzeugt worden, daß das letztere Hülfsmittel das vorzüglichere sei. Berzelius hatte 1811 versucht, die Salze organischer Säuren durch Erhitzen mit braunem Bleioxyd zu zerlegen, und die Zersetzungproducte durch Chlorcalcium und durch Kalkwasser aufzufangen; die Resultate einiger solcher Analysen publicirte er 1812, nachher zog er den Gebrauch des chlorsauren Kali's dem des Bleisuperoxyds vor.

Bald jedoch fand man das Kupferoxyd noch anwendbarer, zunächst für stickstoffhaltige Substanzen. Gay-Lussac wandte es 1815 an, um die Blausäure und das Cyan zu analysiren. Die Blausäure zerlegte er, indem er den Dampf derselben über glühendes Kupferoxyd leitete und für das entstehende Gas das Verhältniß des Stickstoffs zur Kohlensäure ermittelte. Noch mehr näherte sich dem heutigen Verfahren seine Analyse des Cyans; in eine Glasröhre gab er Cyanquecksilber, darauf Kupferoxyd, darauf metal-

Anwendung des
Kupferoxyds zur
Elementaranalyse.

liches Kupfer, um eine etwa gebildete Drydationsstufe des Stickstoffs wieder zu zerlegen; er erhitzte erst das Kupfer und das Kupferoxyd, dann das Cyanquecksilber; für das sich entwickelnde Gas bestimmte er das Verhältniß des Kohlen säure- zum Stickstoffgehalt. Auf ähnliche Weise suchte er noch 1815 das Verhältniß des Kohlenstoffs zum Stickstoff in der Harnsäure zu ermitteln; er gab damals auch an, wenigstens schon zwei Jahre früher Chevreul mit dem Gebrauche des Kupferoxyds zur Zerlegung vegetabilischer und animalischer Substanzen bekannt gemacht zu haben.

Von 1815 an wurde das Kupferoxyd als das gewöhnliche Mittel zur Analyse der organischen Verbindungen angewandt; seine Vorzüglichkeit zur Zerlegung auch solcher Substanzen, die keinen Stickstoff enthalten, zeigt hauptsächlich Döbereiner. Die Zerlegung durch Erhitzen mit Kupferoxyd ließ Saussure's Versuch, auch die schwer verbrennlichen Körper durch Erhitzen in reinem Sauerstoffgas zu analysiren, nicht in allgemeineren Gebrauch kommen. Wir können hier nicht auf eine Beschreibung der verschiedenen Apparate und Verfahrensweisen zur Anwendung des Kupferoxyds eingehen, welche von jener Zeit bis dahin, wo Liebig der organischen Analyse den möglichsten Grad von Einfachheit und Sicherheit gab (vergl. Seite 430 f. des I. Theils), vorgeschlagen und versucht wurden. Hier sollte nur gezeigt werden, wie die organische Analyse begründet wurde, und welcher Art die ersten Bestrebungen waren, die den späteren Analysemethoden als Vorarbeiten dienen.

Benutzung der
Stöchiometrischen
Gesetze zur Con-
trolle der Elementar-
analyse.

Einen wichtigen Anhaltspunkt für die organische Analyse gab die Beweisführung, daß auch die organischen Verbindungen den stöchiometrischen Gesetzen unterworfen sind. Die Anwendung der Stöchiometrie auf die organische Chemie verdanken wir Berzelius. Zwar hatte schon Richter (vergl. Theil II, Seite 359 — 366) bewiesen, daß die organischen Säuren bei der Bildung von neutralen Salzen dieselben Gesetze befolgen, wie die unorganischen, und auch für mehrere der ersteren das Äquivalentgewicht zu bestimmen gesucht, und auch Dalton hatte schon in seinem *New System of Chemical Philosophy* (1808) angenommen, die organischen Verbindungen seien nach einfachen Multiplern der Atomgewichte der Bestandtheile zusammengesetzt, aber von keiner einzigen solchen Verbindung war die atomistische Zusammensetzung genau bekannt. Berzelius zeigte von 1812 an, daß die organischen Verbindungen wirklich nach stöchiometrischen Gesetzen

zusammengesetzt sind, daß in den neutralen Salzen der organischen Säuren der Sauerstoffgehalt der Säure ein einfaches Multiplum von dem Sauerstoffgehalt der Basis ist u. s. f. Er zuerst zeigte die Wichtigkeit der Bestimmung des Atomgewichtes jeder organischen Verbindung; er zuerst ermittelte die atomistische Zusammensetzung von vielen derselben.

Anwendung der
stöchiometrischen
Gesetze zur Con-
trolle der Elementar-
analyse.

Bald darauf wurde auch das spezifische Gewicht des Dampfes als Controlle für die Analyse organischer Verbindungen in Anwendung gebracht. So bestätigte Gay-Lussac 1815 seine Zerlegung der Blausäure und des Cyans dadurch, daß er zeigte, die durch den Versuch erhaltene Dampfdichtigkeit stimme mit der aus dem spezifischen Gewichte der Elemente und den Gesetzen für die Verbindungsverhältnisse der Gase berechneten überein. Th. von Saussure hatte 1814 geglaubt, von seinen Analysen des Alkohols und des Aethers (vergl. Seite 260) sei die letztere die richtigere, die erstere könne sich auf Alkohol beziehen, der noch Wasser enthalte. Gay-Lussac zeigte 1815, daß gerade die Analyse für Alkohol sehr genau sei, weil sie auf Volumen berechnet nachweise, daß gleiche Volume ölbildendes Gas und Wasserdampf vereinigt seien, und weil die Summe der spezifischen Gewichte dieser Bestandtheile genau das spezifische Gewicht des Alkoholdampfes gebe; gestützt auf seine Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Aetherdampfes zeigte er, daß 1 Volum desselben 2 Volume ölbildendes Gas und 1 Volum Wasserdampf enthalte, und er berichtigte so Saussure's Analyse.

Vor der Begründung der phlogistischen Theorie durch Stahl machte man keinen Unterschied zwischen den entfernteren und den näheren Bestandtheilen der einfacheren organischen Verbindungen. Was man durch chemische Agentien, namentlich durch die Wärme, aus ihnen erhalten konnte, hielt man für ihre constituirenden und zugleich auch für ihre letzten Bestandtheile. Wir sahen oben, wie während des 17. Jahrhunderts als solche Bestandtheile vier organischen Körper ein wässeriges, ein geistiges, ein öliges, ein salziges und ein erdiges Element angenommen wurden. Diese Elemente, deren Annahme zunächst einen Ausdruck für die Producte der trocknen Destillation abgeben sollte, glaubte man aber auch durch andere chemische Mittel aus organischen Substanzen darstellen zu können; so glaubte Willis in seiner Pharmaceutice rationalis (1675), das in dem Weingeist enthaltene

Ansichten über
die rationelle
Constitution
der organischen
Verbindungen

Ansichten über die
rationelle Constitu-
tion der organischen
Verbindungen.

blige Element könne man von dem damit verbundenen geistigen durch die
Einwirkung der Schwefelsäure trennen (vergl. unten die Geschichte des
Aethers).

Mit der Anerkennung der Lehre Stahl's, daß die organischen Verbindungen als letzte Bestandtheile das salzige (saure), das wässerige und das brennbare Element enthalten, zeigte sich zugleich auch eine Spaltung in den Ansichten der Chemiker, welche sich lange erhielt. Einige behaupteten, jene Elemente seien, unter sich zu näheren Bestandtheilen vereinigt, in den organischen Verbindungen enthalten; Andere leugneten die Existenz von solchen näheren Bestandtheilen. Namentlich in Beziehung auf den Weingeist (der überhaupt den Anhaltspunkt zur Aufstellung von Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen vorzugsweise abgab) wurden diese entgegengesetzten Behauptungen schon um 1730 geltend zu machen gesucht (vergl. unten die Ansichten über die Constitution des Weingeistes und die Entstehung des Aethers). Stahl schien sich der ersteren Meinung anzuschließen, insofern er z. B. als nähere Bestandtheile des Weingeistes ein subtile Del, also einen zusammengesetzten Körper, nebst Säure und Wasser annahm. Ebenso meinte Fr Hoffmann, der Weingeist bestehe aus Del und Wasser, und die Entziehung des letzteren durch Schwefelsäure lasse das erstere als Aether frei werden. In ähnlicher Weise glaubte er von den Harzen, Säuren und ätherisches Del, also ein zusammengesetzter Körper, seien ihre näheren Bestandtheile, weil ätherische Oele durch die Einwirkung von Säuren in harzartige Substanzen übergeführt werden. Juncker dagegen nannte damals nur Säure, Phlogiston und Wasser als die Bestandtheile des Weingeistes, ohne anzunehmen, zwei von diesen Elementen seien unter sich zu einer Substanz verbunden, die als näherer Bestandtheil in dem Weingeist enthalten sei. Von den letzten Anhängern der phlogistischen Theorie galten mehrere dieser Betrachtungsweise den Vorzug, und nahmen also an, in den einfacheren organischen Verbindungen seien keine näheren Bestandtheile als die letzten Elemente enthalten. Andere erklärten sich für die entgegengesetzte Ansicht, indem sie z. B. diejenigen Körper, welche durch Salpetersäure in eine besondere Säure verwandelt werden, als aus dieser Säure und Phlogiston zusammengesetzt betrachteten, und glaubten, die Salpetersäure wirkte in der Art ein, daß sie das Phlogiston anziehe und die damit verbundene Säure in Freiheit setze (vergl. Keesäure, Schleimsäure u. a.); Bergmann hielt, an Fr. Hoffmann's Ansicht über die Harze erinnernd, die Bernsteinsäure

Säure und einen äartigen (verbrennlichen) Körper für die näheren Bestandtheile des Bernsteins.

Ansichten über die rationale Constitution der organischen Verbindungen.

Was eigentlich Lavoisier's Ansicht über die rationale Constitution der vegetabilischen Verbindungen war, deren entfernteste Bestandtheile er zuerst richtig ermittelte, ist mir nicht ganz klar. In seinem *Traité élémentaire de chimie* (1789) sagt er von den vegetabilischen Säuren, daß für sie bei der gewöhnlichen Temperatur die Affinität aller drei Elemente, die sie enthalten, im Gleichgewichte sei; es sei in ihnen weder Wasser, noch Kohlensäure, noch Del (Kohlenwasserstoff) enthalten; wenn man sie aber etwas über 80° R. erhitze, so vereinigen sich Sauerstoff und Wasserstoff, um Wasser zu bilden. Hiernach würde Lavoisier in den vegetabilischen Säuren keine näheren Bestandtheile annehmen, und nicht einmal das Wasser, welches einige von ihnen bei dem Trocknen verlieren, als präexistierend betrachten. Wenn Lavoisier hier für die organischen Säuren rationale Benennungen vorschlug, die er dann für anwendbar hielt, wenn die quantitative Zusammensetzung dieser Körper genauer ermittelt sein würde, wenn er Benennungen vorschlug, wie *acide hydro-carboneux*, *acide hydro-carbonique*, *acide hydro-carbonique oxygéné*, *acide carbone-hydreux*, *acide carbone-hydrique* und *acide carbone-hydrique oxygéné*, — so sollten diese Benennungen nur die quantitative Zusammensetzung der Säuren im Vergleich zu der des Wassers und der Kohlensäure ausdrücken, nicht aber hypothetische nähere Bestandtheile andeuten. Wo er von der Zersetzung der organischen Substanzen durch das Feuer spricht, sagt er noch einmal ganz bestimmt, in den vegetabilischen Verbindungen sei der Wasserstoff weder mit Kohlenstoff noch mit Sauerstoff verbunden, noch umgekehrt, sondern die drei Elemente bilden eine ternäre Verbindung. — Andererseits legte Lavoisier so viel Gewicht auf den Sauerstoffgehalt der Körper, daß er sich nicht enthalten konnte, manchmal die vegetabilischen Verbindungen aus einem anderen Gesichtspunkte zu betrachten, den Sauerstoff einerseits als mit einem Kohlenwasserstoff andererseits verbunden hinzustellen, die vegetabilischen Säuren so den unorganischen zu vergleichen und die ersteren als die Sauerstoffverbindungen eines zusammengesetzten Radicals, als binaire Verbindungen, anzusehen. So glaubten damals mehrere Chemiker, einen Unterschied zwischen essichter Säure und Essigsäure (*acide aceteux* und *acide acetique*; vergl. unten bei der speciellen Geschichte dieser Säure) machen zu müssen, und in Beziehung hierauf meint Lavoisier in seinem *Traité*, daß,

Ansichten über die rationale Constitution der organischen Verbindungen.

wenn diese Unterscheidung Grund habe, die Essigsäure eine Verbindung von Sauerstoff im Maximum, die essichte Säure eine Verbindung von wenig Sauerstoff mit der hydro-carbonisirten Basis sei, welche beiden Säuren zu Grunde liege. Er spricht häufig von der Basis der organischen Säuren, er hebt hervor, daß die Basen der animalischen Säuren zusammengesetzter seien, als die der vegetabilischen, sofern fast alle ersteren Stickstoff, Phosphor, Kohlen- und Wasserstoff zur Basis haben. Hier werden offenbar die organischen Säuren mit den unorganischen in Parallele gestellt, auch die ersteren werden als binäre Verbindungen betrachtet, als Sauerstoffverbindungen zusammengesetzter Körper. — In den Abhandlungen über die Reform der chemischen Nomenclatur (1787), an welchen Guyton de Morveau, Lavoisier, Fourcroy und Berthollet gemeinsamen Theil haben, sind die organischen Säuren bestimmt als binäre Verbindungen behandelt; der Sauerstoff wird als der eine nähere Bestandtheil, die anderen Elemente als zusammen den anderen näheren Bestandtheil (das Radical der Säure, wie man schon damals sich ausdrückte) bildend betrachtet. Es wurde selbst angenommen, ein Radical könne sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden; man nannte das Radical der Weinstein säure radical tartarique, mit dem Bemerkn, die Weinstein säure sei eine Verbindung von nur wenig Sauerstoff mit diesem Radical, sie sei nicht acide tartarique, sondern acide tartareux. Jene Chemiker publicirten damals ein Synonymenlexikon für die älteren und neueren Benennungen, welches Fourcroy durch eine Abhandlung einleitete; hier wird gesagt, man habe für die vegetabilischen Säuren den Sauerstoff von den anderen Elementen in Gedanken zu trennen, und sich die letzteren als zu Verbindungen vereinigt zu denken, welche die Chemie wohl noch isolirt darstellen werde; diese hypothetischen Verbindungen seien die Radicale der organischen Säuren.

Die Nachfolger Lavoisier's schlossen sich meist der letzteren Auffassungsweise an. Fourcroy betrachtet zwar in seinen Elements d'histoire naturelle et de chimie (1794) die vegetabilischen Säuren im Allgemeinen als ternäre Verbindungen, aber wo er von der Analogie dieser Säuren unter sich spricht, hält er es für wahrscheinlich, mehrere derselben könnten wohl verschiedenene Drydationsstufen einer und derselben zusammengesetzten Basis sein. Girtanner wiederholt zwar in seinen »Anfangsgründen der antiphlogistischen Chemie« (1795) Lavoisier's Ausspruch, die vegetabilischen Säuren enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und

war nicht etwa zu Wasser, Del und Kohlensäure, sondern zu einer ternären Verbindung vereinigt, aber seine ganze Behandlung des Gegenstandes entspricht der entgegengesetzten Ansicht. Er theilt die Säuren überhaupt in Säuren mit einfacher und mit zusammengesetzter Grundlage, ähnlich wie später die unorganischen Säuren von den organischen als Säuren mit einfachem Radical von solchen mit zusammengesetztem Radical unterschieden wurden. (Zu den Säuren mit zusammengesetzter Grundlage rechnete Citronener provisorisch auch die mit unbekannter Grundlage, wie die Boraxsäure und die Flußspathsäure.) Nach ihm sind die Säuren mit zusammengesetzter Grundlage verschieden je nach der Zusammensetzung der Grundlage (noch dem Verhältniß des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in den organischen), und je nach dem Grade der Säuerung durch Sauerstoff. Er nimmt sogar an, es gebe Säuren mit sauerstoffhaltiger (also aus drei Elementen bestehender) Grundlage; Oxalsäure erhalte man am reinsten durch die Dryoxidation des Zuckers, „welcher die wahre Grundlage jener Säure zu sein scheint“. In diesen Behauptungen liegt viel, was neueren Ansichten ganz entspricht, denn in der That verstand man damals unter Grundlage das, was später allgemein als Radical bezeichnet wurde. — Ganz bestimmt sprach sich Berthollet in seiner *Statique chimique* (1803) dahin aus, es seien die organischen Säuren nicht als ternäre Verbindungen zu betrachten, sondern als Verbindungen des Sauerstoffs einerseits mit einer zusammengesetzten Substanz andererseits, welche letztere nach dem Verhältniß der constituirenden Elemente und nach der Condensation derselben verschieden sein könne; er sagt allgemein, diese zusammengesetzte Substanz, das Radical der Säure, enthalte Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und weicht darin von seinen Vorgängern ab, welche als den gewöhnlicheren Fall den betrachtet zu haben scheinen, daß in den vegetabilischen Säuren aller Sauerstoff den einen, und nur Kohlenstoff und Wasserstoff den anderen näheren Bestandtheil bilden. Von der Bernsteinssäure und der Benzoesäure vermuthete Berthollet, daß sie einen harzartigen Körper oder ein flüchtiges Del zur Basis haben.

In mehreren Lehrbüchern aus den ersten Jahren dieses Jahrhunderts findet man alle Säuren nach einander abgehandelt, alle als binäre Verbindungen betrachtet, die unorganischen als Säuren mit einfacher, die organischen als Säuren mit zusammengesetzter Grundlage. — In Beziehung auf die anderen organischen Verbindungen wurden seltener Betrachtungen

Ansichten über die rationale Constitution der organischen Verbindungen.

Ansichten über die rationale Constitution der organischen Verbindungen.

über die rationale Constitution angestellt. Doch scheint auch schon Lavoisier sich manchmal dem Gedanken hingegeben zu haben, die sauerstoffhaltigen seien als binäre Verbindungen, als Dryde eines Kohlenwasserstoffes zu betrachten. Die sauerstoffhaltigen organischen Substanzen, welche nicht sauer sind, werden von ihm als Dryde bezeichnet; in seinem *Traité de chimie* sagt er von dem Zucker, er sei ein wahres Dryd mit zwei Grundlagen. Ziemlich bestimmt drückt sich Girtanner aus, welcher die antiphlogistischen Ansichten in Deutschland hauptsächlich verbreitete; in der angeführten Schrift sagt er, vegetabilische Dryde mit zwei Grundlagen seien der Zucker, die verschiedenen Arten von Gummi, und das Stärkemehl; ihre beiden Grundlagen seien der Kohlenstoff und der Wasserstoff, welche unter einander genau verbunden und durch eine geringe Menge Sauerstoff in ein Dryd verwandelt seien. Hier ist das Hinneigen zu der Ansicht nicht zu verkennen, in diesen Körpern sei der Kohlenwasserstoff der eine, der Sauerstoff der andere nähere Bestandtheil.

Sofern die Aufstellung von Ansichten über die rationale Constitution hauptsächlich deshalb versucht wurde, um gewisse Analogien in den Eigenschaften und den Reactionen durch die Annahme gleichartiger Constitution zu erklären, ist hier auch der Ansichten Gay-Lussac's und Thénard's zu erwähnen, welche diese Chemiker 1810 auf ihre Resultate über die quantitative Zusammensetzung mehrerer organischer Verbindungen stützten; nenngleich diese Behauptungen nicht die Art, wie die Elemente in den Verbindungen zu näheren Bestandtheilen vereinigt sind, sondern die Abhängigkeit der Eigenschaften von dem Mischungsverhältniß der Elemente zum Gegenstande hatten. Gay-Lussac und Thénard schlossen aus ihren Versuchen: jede vegetabilische Substanz, die mehr Sauerstoff enthalte, als hinreiche, um mit dem vorhandenen Wasserstoff Wasser zu bilden, sei eine Säure; jede solche Substanz, welche mehr Wasserstoff enthalte, als hinreiche, um mit dem vorhandenen Sauerstoff Wasser zu bilden, sei harziger, oder ölig, oder alkoholischer Natur; jede solche Substanz, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß wie im Wasser enthalten, sei weder saurer noch harziger Natur, sondern von der Art, wie Zucker, Gummi, Stärkemehl, Holzfaser u. dergl. Wollte man annehmen, — was für wahr zu halten sie indeß weit entfernt seien — Wasserstoff und Sauerstoff seien in den vegetabilischen Substanzen zu Wasser als näherem Bestandtheil vereinigt, so könne man die Pflanzensäuren als aus Kohlenstoff, Wasser und Sauerstoff, die

harze, Oele, den Alkohol und den Aether als aus Kohlenstoff, Wasser und Wasserstoff, und endlich Zucker, Gummi, Stärkemehl, Holzfaser u. dergl. als nur aus Kohlenstoff und Wasser bestehend ansehen.

Ansichten über die rationale Constitution der organischen Verbindungen.

Bald nach dieser Zeit wandten sich einige Chemiker ganz von dem Streben ab, die rationelle Constitution der organischen Verbindungen zu untersuchen. Dieses Streben konnte kaum anders verfolgt werden, als nach dem Principe, die organischen Verbindungen ähnlich wie die unorganischen, als binäre, zu betrachten. In der Verschiedenheit der organischen und der unorganischen Substanzen glaubten einige Chemiker indeß einen Beweis zu sehen, daß den organischen Verbindungen eine solche binäre Zusammensetzung nicht zukomme. Die Ansicht bildete sich aus, alle organischen Verbindungen seien wenigstens ternäre, und die Elemente seien in ihnen unmittelbar verbunden, ohne sich vorher zu binären Verbindungen vereinigt zu haben; in einer organischen Substanz, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalte, seien alle Elemente — der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff wie mit dem Wasserstoff, der Sauerstoff mit dem Wasserstoff wie mit dem Kohlenstoff, der Wasserstoff mit dem Kohlenstoff wie mit dem Sauerstoff — in gleich naher Verbindung. Berzelius sprach diese Ansicht 1814 aus, und Wenzel folgten ihm, da in der That dem Bedürfniß, einen bestimmten Unterschied und eine feste Grenze zwischen organischen und unorganischen Verbindungen zu haben, damit abgeholfen zu sein schien. Doch stimmten einzelne Chemiker nicht bei; Gay-Lussac betrachtete 1815 als die näheren Bestandtheile des Alkohols und des Aethers ölbildendes Gas und Wasser; Döbereiner 1816 als die näheren Bestandtheile der Klee säure (die stets für eine organische Verbindung gehalten wurde, ungeachtet seit 1815 erwiesen war, daß die in den wasserfreien Salzen enthaltene Säure nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff besteht) Kohlenoxyd und Kohlen säure, und der Letztere dehnte diese Betrachtungsweise, die organischen Substanzen als aus einfacheren Kohlenstoffverbindungen (Kohlen säure, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd) und Wasser zusammengesetzt anzusehen, auch auf andere Körper, Aether, Zucker, Ameisensäure u. a., aus.

Von größerem Einflusse dafür, daß die organischen Verbindungen wieder allgemeiner als binäre angesehen wurden, waren Gay-Lussac's Untersuchungen über das Cyan (1815). Hier wurde zuerst nachgewiesen, daß sich ein zusammengesetzter Körper gerade so verhalten kann, wie ein einfacher; die Existenz eines zusammengesetzten Radicals wurde außer Zweifel gesetzt.

Ansichten über die
rationelle Constitu-
tion der organischen
Verbindungen.

Doch wurde diese Erkenntniß nicht unmittelbar zur Aufklärung der rationellen Constitution anderer organischer Verbindungen angewandt; im Gegentheil verwies man jetzt das Cyan und seine Verbindungen, ungeachtet bisher die Blausäure und ihre Salze immer als organische Verbindungen betrachtet worden waren, aus der organischen in die unorganische Chemie. — Bald darauf wurde auch auf die Existenz eines anderen zusammengesetzten Radicals aus Gründen der Analogie geschlossen; Ampère zeigte 1816, daß man für die Ammoniaksalze eine ganz ähnliche Constitution wie für die Salze von Kali u. s. w. annehmen kann, sobald man zugiebt, daß eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff (Ammoniak und Wasserstoff) sich wie ein Metall verhalte.

Berzelius selbst ging von seiner früheren Ansicht bald wieder ab. Mit der Ueberzeugung, daß die elektrochemische Theorie die beste Erklärung für die chemischen Thatsachen biete, mit der Anwendung dieser Theorie, welche alle Verbindungen nothwendig als binäre betrachten muß, auf alle chemischen Thatsachen, mußte er auch die Constitution der organischen Verbindungen anders auffassen, als dies 1814 geschehen war. Schon in seinem »Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen« (1819) sprach er von den organischen Säuren als von Sauerstoffverbindungen zusammengesetzter Radicale. Von nun an suchte er die Ansicht geltend zu machen, daß die einfacheren organischen Verbindungen (die organischen Atome erster Ordnung) Dryde von zusammengesetzten Radicalen seien, welche aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen; die einfacheren organischen Verbindungen seien anzusehen als elektrochemisch theilbar in einen elektropositiven und in einen elektronegativen Bestandtheil, und wenn Sauerstoff darin enthalten sei, so bilde dieser wohl ganz den einen näheren Bestandtheil, während alle anderen Elemente zu dem anderen Bestandtheil vereinigt seien. Dieser Ansicht blieb Berzelius lang treu; sie war es, die ihn z. B. noch 1833 Alkohol und Aether als die Dryde zweier verschiedenen Radicale betrachten ließ.

So wurden also wieder die sauerstoffhaltigen organischen Substanzen ähnlich wie sauerstoffhaltige unorganische Verbindungen, wie Dryde, betrachtet. Das Streben, für organische Substanzen die rationelle Constitution dadurch ausfindig zu machen, daß man sie mit analogen unorganischen Verbindungen verglich, führte auch endlich dahin, daß ein großer Theil der organischen Chemie systematischer und verständlicher dargelegt werden konnte. Es g

geschah dies durch die Annahme zusammengesetzter Radicale, welche sich wie einfache unorganische Substanzen verhalten, also durch die Parallelsirung zusammengesetzter organischer Körper mit einfachen unorganischen; verbessert wurde dieses durch die Parallelsirung zusammengesetzter organischer Körper mit zusammengesetzten unorganischen.

Ansichten über die rationale Constitution der organischen Verbindungen.

Das letztere geschah namentlich in Beziehung auf die zusammengesetzten Aetherarten. Diese Körper waren schon früher als den Salzen ähnlich betrachtet worden; eine genaue Parallele zwischen ihnen und den Salzen eines bestimmten Alkali's zogen jedoch zuerst Dumas und Boullay d. J. 1828. Diese Chemiker nahmen die von Gay-Lussac schon 1815 geäußerte Ansicht wieder auf, Alkohol und Aether seien Verbindungen von ölbildendem Gas und Wasser; sie ermittelten zuerst die richtige Zusammensetzung der Aetherarten, welche Sauerstoffsäuren enthalten, und fanden, daß diese Körper betrachtet werden können als Verbindungen von Säure und Aether, oder von Säure, ölbildendem Gas und Wasser; ebenso wie die Ammoniaksalze aus Säure, Ammoniak und Wasser bestehen. Sie führten die Vergleichung zwischen den Aetherarten und den Ammoniakverbindungen erschöpfend durch, und zeigten, welcher Klarheit die Betrachtung von organischen Verbindungen fähig ist, wenn man für sie eine ähnliche Constitution wie für unorganische annimmt.

Diese Betrachtungsweise (welche Dumas und Boullay auch auf andere organische Verbindungen ausdehnten, sofern man Rohrzucker, Traubenzucker u. a. als aus ölbildendem Gas, Wasser und Kohlensäure zusammengesetzt ansehen könne) schloß sich also den früheren Ansichten Gay-Lussac's und Döbereiner's insofern an, als einfachere, und für sich darstellbare, unorganische Substanzen als die näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen betrachtet wurden; es lag aber darin der große Fortschritt, daß für eine ganze Reihe organischer Verbindungen (für alle Aetherarten) eine analoge Constitution wie für unorganische Verbindungen angenommen wurde, so daß das chemische Verhalten der ersteren in mehrfacher Beziehung sich leicht nach den Erfahrungen erklären ließ, welche man für die unorganischen Verbindungen gemacht hatte. Dieser letztere Punkt, daß die Annahme der rationalen Constitution zugleich einen Ausdruck und eine Erklärung für das chemische Verhalten in sich schließen sollte, wurde bei mehreren späteren Versuchen, die rationale Constitution der organischen Verbindungen aufzufinden, vernachlässigt; es ist auf diese, wo mit einer gewissen Willkür beliebige

Ansichten über die
rationelle Constitu-
tion der organischen
Verbindungen.

binäre Verbindungen von Wasserstoff und Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff u. s. f. als die näheren Bestandtheile der organischen Substanzen betrachtet wurden, hier nicht weiter einzugehen.

Näher zu dem Ziele, daß die anzunehmende rationelle Constitution eine Erklärung für das chemische Verhalten im Allgemeinen und für die Zersetzungen in den einzelnen Fällen abgebe, führte die Erkenntniß, daß in solchen Substanzen, die jedenfalls als organische zu betrachten sind, ein Theil der Elemente unter sich durch stärkere Verwandtschaft vereinigt ist, als mit den anderen Elementen; daß jener Complex von Elementen zusammenbleibt, während die anderen durch andere Substanzen ersetzt werden können; daß jener Complex von Elementen sich verhält wie ein einfacher unorganischer Körper, und daß alle Substanzen, die ihn unverändert enthalten, etwas gemeinsames haben, z. B. die Eigenschaft, daß aus ihnen allen eine bestimmte organische Verbindung wieder dargestellt werden kann. Zu dieser Erkenntniß hatte Gay-Lussac's Arbeit über das Cyan nicht geführt, weil man dasselbe nachher nicht mehr zu den organischen Körpern gerechnet hatte; sie war aus Dumas' und Boullay's Untersuchung nicht klar geworden, weil hier die angenommenen näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen nicht mit einfachen, sondern mit zusammengesetzten unorganischen Substanzen (der Aether als eine Verbindung von ölbildendem Gas und Wasser mit Ammoniak und Wasser) verglichen worden waren. Zu dieser Erkenntniß leiteten 1832 Liebig's und Wöhler's Untersuchungen über das Bittermandelöl und seine Veränderung durch Sauerstoff, Chlor u. s. w.; die Reihe der organischen Radicale, deren Annahme so viel genützt hat für den leichteren Ueberblick der organischen Verbindungen, eröffnete das Benzoyl, das Radical, von welchem Berzelius meinte, es könne passend Proin (von πρωιν, zu Anfang des Tages) oder Orthrin (ὄρθρος, Morgendämmerung) genannt werden, da die mit seiner Auffindung zusammenhängenden Arbeiten und Betrachtungen als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie bildend anzusehen seien.