
I. *Ansichten in Betreff der organischen Zusammensetzung; von J. Berzelius.*

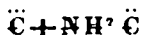
(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den *K. Vetensk. Acad. Handlingar* f. 1845.)

Kein Theil der Chemie ist Gegenstand so verschiedenartiger Ansichten gewesen als die organische Zusammensetzung. Die Meisten, welche sich damit beschäftigen, finden bei ihren Versuchen oft unerwartete Verbindungsverhältnisse, machen sich darüber gelegentlich ein eigenes Gedankenbild, ohne Rücksicht auf dessen Zusammenhang mit dem übrigen Lehrgebäude der Wissenschaft, und gehen dann in dieser Richtung weiter, um neue Beweise für ihre Ansicht zu finden. Dadurch sind denn fast unzählige abweichende Vorstellungsweisen entstanden. Ich habe denselben keine neue hinzuzufügen; meine Absicht bei dieser Darstellung geht nur dahin, die Aufmerksamkeit zu richten auf den Schaden und die Zersplitterung, die der Wissenschaft aus den rein erdichteten Vorstellungsweisen erwachsen, den allzufreien Flug der Einbildungskraft bei theoretischen Betrachtungen zu hemmen und aufzuhalten, und wo möglich zu fesseln an dem, was durch Erfahrung einigermaßen bewahrheitet werden kann. Ich bin darauf gefasst, hierin nicht den Beifall der Menge zu erlangen.

Empirische und rationelle Zusammensetzung. Jeder organische Stoff kann seiner Zusammensetzung nach durch Analyse bestimmt werden. Bei dem größeren Theil derselben läßt sich auch das Atomgewicht mit einiger Sicherheit finden, wodurch die Anzahl der einfachen Atome, so wie die relative Anzahl der Atome eines jeden Grundstoffs in der Verbindung ebenfalls mit Sicherheit bekannt wird. Diefs ist nun die empirische Zusammensetzung. So z. B.

wird die Zusammensetzung der Oxaminsäure durch die empirische Formel $C^3H^4N^2O^5$ ausgedrückt.

Aber nun entsteht die Frage, wie sind diese Grundstoffe zusammengepaart? Kann und muß diese Säure betrachtet werden als zusammengesetzt auf der einen Seite aus 5 Atomen Sauerstoff und auf der anderen aus einem zusammengesetzten Radical $C^3H^4N^2$? Die Vereinigung der Grundstoffe zu diesem Radical wäre ganz einfach und nicht unwahrscheinlich; aber wir wissen, daß die Zusammensetzung dieser Säure nicht eine solche ist, sondern daß sie besteht aus Oxalsäure, vereinigt mit Oxamid als Paarling. Diefs ist ihre rationelle Zusammensetzung, und



ihre rationelle Formel.

Die rationelle Zusammensetzung ist das höchste Problem der organischen Chemie, welches aber bisher nur für eine ganz beschränkte Zahl organischer Körper mit Zuverlässigkeit hat gelöst werden können, ungeachtet es der Gegenstand der Bemühungen Aller war, die sich mit der organischen Chemie beschäftigten. Bei dem Versuch, die rationelle Zusammensetzung der Körper kennen zu lernen, kann man Vorsicht in den Schlüssen, Gründlichkeit in dem Urtheile und Mannigfaltigkeit in den Beweisen niemals genug anwenden. Die Wissenschaft leidet und wird lange leiden an rationellen Formeln, welche, von lebhafter Einbildungsgabe ersonnen, keinen anderen Beweis für sich haben, als daß sie dem empirischen Resultat der Analyse nicht widersprechen. Wenn aber diefs letztere einer Menge rationeller Ansichten entspricht, so beweist es gar nichts. Was ich in dem Folgenden anführen werde, wird genugsam an den Tag legen, wie die Wissenschaft durch grundlose und übereilte Schlüsse verwirrt und mißleitet wird.

Obwohl die organische Zusammensetzung, beim ersten Blick, ganz von der unorganischen verschieden zu seyn scheint, so kann doch nur aus dem, was wir von der letzteren wissen, die einzige zuverlässige Richtschnur zu unserer Beurtheilung der ersteren hergenommen werden. Der ein-

zige richtige Gang bei unseren Erforschungen des Unbekannten ist nämlich der, uns auf das Bekannte zu stützen. Es muß also auch hier der rechte Weg seyn, das, was von den Verbindungsgesetzen der Grundstoffe in der unorganischen Natur bekannt ist, als Richtschnur zu nehmen bei Beurtheilung ihrer Verbindungsweise in der organischen. Jede andere Weise des Fortgangs wird der Einbildungskraft freies Spiel lassen, die, in ihrer individuellen Mannigfaltigkeit, immer zur Erbauung neuer Luftschlösser bereit steht. Dadurch geschieht auch, daß unzählige verschiedene Ansichten aufgestellt und auf mannigfaltige Weise variiert werden, keine derselben Richtschnur folgt und die Meinungen einander in allen Richtungen durchkreuzen; dieß wird nicht eher aufhören, als bis man allgemein einig ist über die Richtschnur für unser Urtheil auf diesem Weg.

Ich wiederhole daher, daß die Anwendung dessen, was von der Verbindungsweise der Grundstoffe in der unorganischen Natur bekannt ist, oder ferner bekannt werden kann, der einzige Leitfaden zur Beurtheilung ihrer Verbindung in der organischen ist, durch welchen wir hoffen dürfen zu einer richtigen und mit einander übereinstimmenden Vorstellungsweise über die Zusammensetzungsarten derjenigen Körper zu gelangen, welche in der lebenden Natur vorkommen, oder durch deren Veränderungen auf chemischem Wege entstehen.

Diese Grundsätze sind gewiß niemals bestimmt geläugnet, aber auch niemals allgemein angenommen worden.

Geschichtliche Darstellung der Ansichten von der organischen Zusammensetzung.

Die ersten einigermaßen befriedigenden Versuche über die Zusammensetzung der organischen Stoffe wurden 1811 von Thénard und Gay-Lussac bekannt gemacht. Die chemischen Proportionen waren damals noch in ihrer Entwicklung, und hatten nicht die Aufmerksamkeit dieser Chemiker auf sich gezogen, was sie nöthigte die Grundstoffe nach Hunderteln vom Gewicht des analysirten Stoffs zu

bestimmen. Die Ansicht, zu welcher diese Versuche leiteten, nämlich, daß die organischen Stoffe, in welchen, wie im Stärkmehl, Zucker, Holz u. s. w., der Wasserstoff sich zum Sauerstoff wie in Wasser verhält, neutrale sind, dagegen diejenigen, in welchen Sauerstoff im Ueberschuß vorhanden ist, die Eigenschaften von Säuren besitzen, und die, welche Wasserstoff in Ueberschuß enthalten, zur Klasse der Harze, Oele und geistigen Flüssigkeiten gehören, — stimmte zwar mit den Resultaten der gemachten Analysen, hat sich aber später nicht als richtig erwiesen.

Einige Jahre darauf, nachdem ich versucht, die chemischen Proportionen in der unorganischen Natur zu ermitteln, nahm ich auch deren Nachforschung in der organischen Zusammensetzung vor. Es zeigte sich dabei, daß alle sauerstoffhaltigen organischen Stoffe, auch solche, die nicht zu den Säuren gehören, sich in bestimmten und oft vielfachen Verhältnissen mit unorganischen Oxyden verbinden lassen, wodurch hier, wie in der unorganischen Natur, der Begriff vom Atomgewicht und damit eine Controle für die Richtigkeit des Resultats der Analyse erhalten werden konnte. Es zeigte sich auch, daß der Sauerstoff in dem organischen Stoff ein Multiplum war vom Sauerstoff in dem damit verbundenen unorganischen Oxyd, und daß der Gehalt an den übrigen Bestandtheilen mit einer gewissen Anzahl ganzer Atome zusammentraf, und, wie bei der unorganischen Zusammensetzung, in den Formeln ausgedrückt werden konnte. Diese Gleichheit in dem Verhalten zwischen sauerstoffhaltigen organischen Stoffen und den unorganischen Oxyden, leitete geradezu dahin, die organischen Stoffe als Oxyde anzusehen, deren Radical aber zusammengesetzt sey, während es bei den unorganischen aus einem einfachen Körper besteht.

Diese Ansicht sprach ich in der zweiten Auflage meines *Lehrbuchs der Chemie* (Th. I, S. 544, Stockholm, 1817) wörtlich in folgendem Satze aus: »Wir finden, daß der Unterschied zwischen organischen und unorganischen Körpern darin besteht, daß in der unorganischen Natur alle

oxydirten Körper ein *einfaches Radical* haben, daß dagegen alle organischen Substanzen *Oxyde mit zusammengesetztem Radical* ausmachen. Bei den Pflanzenstoffen bestehen diese Radicale im Allgemeinen aus Kohle und Wasserstoff, und bei den Thierstoffen aus Kohle, Wasserstoff und Stickstoff. Säuren mit zusammengesetztem Radical wollen also dasselbe sagen, wie Säuren organischen Ursprungs. Gleichwie das Ammoniak ein Alkali mit zusammengesetztem Radical, d. h. von organischem Ursprunge ist, hauptsächlich aus dem Thierreiche her stammt, aber desungeachtet die größte Analogie mit den Alkalien besitzt, die ein einfaches Radical haben und aus der unorganischen Natur her stammen, so müssen wir dieselbe Analogie zwischen den Säuren von organischem und denen von unorganischem Ursprung finden, und wie Kali und Natron sich zum Ammoniak verhalten, so verhalten sich Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure zur Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure u. m. a.“

Die Anzahl der analysirten organischen Stoffe beschränkte sich auf die, welche Gegenstand von Thénard und Gay-Lussac's und von meinen Versuchen waren. Die Ansicht wurde vermuthlich von den Meisten als zu frühzeitig angesehen, denn sie blieb zwei Decennien hindurch ganz unbeachtet.

Die Vorstellungen, welche sich im Laufe der Zeit geltend machten, waren von ganz anderer Art. Man betrachtete die organischen Stoffe als zusammengesetzt aus binären Verbindungen von Grundstoffen oder aus einer binären Verbindung und einem Grundstoff. Prout suchte zu zeigen, daß ein großer Theil der Pflanzenstoffe, besonders der den Thieren zur Nahrung dienenden, als Verbindungen von Wasser und Kohle in verschiedenem relativen Atomverhältniß betrachtet werden könnten. Diese Ansicht hatten sich auch Thénard und Gay-Lussac gebildet, obwohl sie einsahen, daß sie nicht haltbar sey. Andere Chemiker begannen zu berechnen, wie die organischen Stoffe aus binären Verbindungen zusammengesetzt betrachtet wer-

den könnten, je nach Umständen aus zwei oder mehren: Kohlensäure, Wasser, und, in verschiedenen Verhältnissen, Kohlenwasserstoff. Bei diesen Berechnungen gab es keinen anderen Grund als Gutdünken und Uebereinstimmung mit dem procentischen Resultat der Analyse, auch wurden alle Ansichten variirend, und gehören nunmehr nicht zur Wissenschaft, sondern zu deren Geschichte.

Die Vorstellung von der Zusammensetzung aus binären Verbindungen hatte inzwischen eine kräftige Stütze in Gay-Lussac's Untersuchungen des Alkohols und Aethers erhalten, von denen er i. J. 1816 zeigte, daß sie sich so verhalten, wie wenn zwei Volume ölbildenden Gases verbunden wären im Aether mit einem Volum Wassergas und im Alkohol mit zwei. Die Uebereinstimmung dieser Ansicht mit dem specifischen Gewicht dieser Körper in Gasform und mit der daraus abgeleiteten Vorstellung der Bildung des Aethers aus Alkohol, durch Entziehung von Wasser, war so vollständig, daß sie schwerlich verfehlen konnte, eine bestimmte Ueberzeugung zu wecken bei Denen, welche über die organische Zusammensetzungsweise noch keine bestimmte Ansicht gefaßt hatten. Ueberdies ergaben sich fernerhin neue Stützpunkte dafür, z. B. durch Mitscherlich's Ansicht von der wasserhaltigen Benzoësäure, als zusammengesetzt aus 2 At. Kohlensäure und 1 At. eines von ihm aus dieser Säure abgeschiedenen Kohlenwasserstoffs, welchen er Benzin nannte, $= 2\text{C} + \text{C}'^2\text{H}'^2$.

Die Verhandlungen über die Zusammensetzung der Aetherarten, besonders die vortrefflichen Untersuchungen derselben, welche von Dumas, der die Gay-Lussac'sche Ansicht beibehielt, theils ausgeführt, theils geleitet wurden, gaben mir Gelegenheit in dem der K. Academie am 31. März 1833 eingereichten Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (p. 189 bis 201) die beiden Ansichten über die Zusammensetzung organischer sauerstoffhaltiger Stoffe, nämlich als Oxyde eines zusammengesetzten Radicals oder als Verbindungen binärer Körper, mit einander zu vergleichen; ich zeigte darin, daß alle Verbindungen

des Aethers mit Säuren und Salzbildnern vollkommen so gut, und vielleicht noch besser mit der Ansicht, daß der Aether ein Oxyd eines zusammengesetzten Radicals sey, übereinstimme, daß dieses Oxyd, wie ein unorganisches, vereinbar sey mit wasserfreien Säuren, sowohl organischen als unorganischen Ursprungs, und daß durch Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf dasselbe der Wasserstoff der Säure das Radical reducire, welches sich dann, unter Abscheidung von Wasser, mit dem Salzbildner zu einer Aetherart vereinige, die sich zu der mit Sauerstoffsäuren gebildeten verhalte wie ein Haloïdsalz zu einem Sauerstoffsalz. Ich machte bemerklich, daß die noch fehlenden Verbindungen dieses Radicals mit Schwefel und Selen unzweifelhaft gefunden werden dürften, und wirklich wurden diese auch einige Jahre später entdeckt.

Diese Vorstellung fand einige Aufmerksamkeit. Sie wurde von Liebig aufgefaßt, welcher dem Radicale den Namen *Aethyl* gab, der später beibehalten, aber anfangs von Dumas bestritten ward. Der darüber zwischen ihm und Liebig geführte Austausch verschiedener Meinungen, veranlaßte indess Dumas bald sich mit Liebig in der Ansicht zu vereinigen, daß die sauerstoffhaltigen organischen Stoffe Oxyde zusammengesetzter Radicale seyen. Ihre gemeinschaftliche Ansicht hierüber wurde der Academie der Wissenschaften zu Paris am 23. Oct. 1837 vorgelegt, in einer von Dumas im Namen Beider abgefaßten Note: *Sur l'état actuel de la chimie organique*.

Dumas wirft darin die Frage auf: Wie kann man aus den Gesetzen der unorganischen Chemie die der aus den organischen Körpern erhaltenen Stoffe aufstellen, welche, obwohl von so ungleicher Beschaffenheit, doch fast alle aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, wozu in einigen Fällen der Stickstoff hinzukommt.

Damit von der Lebendigkeit seiner Darstellung nichts verloren gehe, will ich seine Antwort hier in wörtlicher Uebersetzung mittheilen.

»Es liegt darin eine große und schöne Frage für die Na-

turphilosophie, eine Frage, deren Lösung wohl die Chemiker zum höchsten Grad von Wetteifer anspornen kann; denn, einmal gelöst, wäre sie für die Wissenschaft eine Bürgschaft für die schönsten Triumphe. Die Mysterien sowohl der Vegetation, wie des Thierlebens, würden sich vor unseren Augen entschleiern, der Schlüssel wäre gegeben zu all den raschen, oft augenblicklichen bewundernswerthen Modificationen, welche bei Thieren und Pflanzen vorkommen, und noch mehr, wir würden den Weg finden, sie in unseren Laboratorien nachzuahmen.«

»Nun wohl! wir fürchten nicht es auszusprechen, und es ist von unserer Seite kein leichtsinniges Wort: diese große schöne Frage ist *gegenwärtig* gelöst. Es bleibt nur übrig, alle Folgerungen aus dieser Lösung zu entwickeln.«

»Um aus drei oder vier Grundstoffen eben so verschiedenartige und vielleicht noch mannigfaltigere Verbindungen, als in der ganzen unorganischen Chemie vorkommen, hervorzubringen, hat die Natur einen eben so einfachen als fruchtbaren Weg gewählt: sie erzeugt aus den einfachen Grundstoffen Verbindungen, die alle Eigenschaften der Grundstoffe besitzen. Es ist unsere Ueberzeugung, daß darin das ganze Geheimniß der organischen Natur liegt.«

»Die organische Chemie besitzt also ihre eigenen Elemente, welche bald eine ähnliche Rolle wie Sauerstoff oder Chlor, bald in entgegengesetzter Richtung die Rolle von Metallen spielen. Cyan, Amid, Benzoyl, die Radicale des Ammoniaks, der fetten Säuren, des Alkohols und ähnlicher Körper bilden die Elemente, mit welchen die organische Chemie operirt, aber sie operirt nicht mit den einfachen Grundstoffen, Kohle, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, welche sich als solche nicht eher zeigen, als bis jede Spur von organischem Ursprung verschwunden ist.«

»Für uns umfaßt die unorganische Chemie alle Körper, welche aus den gegenseitigen Verbindungen der einfachen Grundstoffe entspringen, und die organische Chemie muß alle solche Stoffe einschließen, die aus zusammengesetzten, die Rolle der Grundstoffe spielenden Körpern gebildet werden.«

»In der Mineralchemie sind die Radicale einfach, in der organischen sind sie zusammengesetzt, dies macht den ganzen Unterschied. Die Gesetze, auf denen die Verbindungen beruhen, sind in beiden dieselben.«

»So wie wir die organische Chemie auffassen, zeigt sie Radicale, welche die Rolle von Metallen spielen, und andere, welche die Rolle von Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. s. w. spielen. Diese Radicale verbinden sich unter einander oder mit den Grundstoffen nach den einfachsten Gesetzen der unorganischen Chemie, und geben dadurch Entstehung zu allen organischen Verbindungen.«

Dumas setzt noch im Verlauf die offenbar historische Unrichtigkeit hinzu, daß er und Liebig seit 10 Jahren jeden Tag mit der Bemühung beschäftigt gewesen seyen, diese Radicale zu entdecken und zu studiren.

Dumas hat, so weit mir bekannt ist, später von diesen Ansichten niemals eine Anwendung gemacht; allein Liebig hat sie beibehalten, und seine organische Chemie beginnt mit den Worten: *Die organische Chemie ist die Chemie der zusammengesetzten Radicale.*

Diese beiden Chemiker unternahmen, jeder auf seine Weise und gleichzeitig mit Vortragung der eben erwähnten Ansichten, einen Versuch, den Wasserverlust theoretisch zu erklären, den wasserfreie Doppelsalze von weinsaurem Antimonoxyd und anderen Basen bei Erhitzung bis 200° C. erleiden, wobei sie indess ihre Erklärungen in einer Weise geben, welche zu beweisen scheint, daß Keiner von ihnen an die angeführten, so warm bevorworteten Lehrsätze gedacht hat.

Einige Zeit bevor er die Erklärung über die organischen Radicale aufstellte, hatte Dumas eine nähere Untersuchung der von Gay-Lussac entdeckten Thatsache begonnen, daß Wachs, in wasserfreiem Chlorgas liegend, dieses allmählig in Salzsäuregas verwandelt, ohne daß sich das Gasvolum ändert, woraus folgt, daß das Wachs seinen Wasserstoff abgibt, und Chlor aufnimmt, in solchem Verhältniß, daß beide in Gasform gleiche Volume einnehmen.

Dumas fühlte das ganze Gewicht dieser Erscheinung

für die Lehre von der organischen Zusammensetzung, und begann deshalb die Gesetze zu studiren. Er zeigte dabei, daß bei der Mehrzahl der organischen Stoffe, wenn sie mit Chlor oder Brom behandelt werden, ein Austausch des Wasserstoffs gegen die Salzbildner stattfindet, in den gewöhnlichsten Fällen zu gleichen Aequivalenten von den gegen einander ausgetauschten Grundstoffen. Dieß gab Veranlassung zu einer theoretischen Darstellung dieses Phänomens, welche er *Substitutionstheorie* nannte, und da in der Regel die Aequivalente der gegen einander ausgetauschten Grundstoffe gleich sind, bildete er den Namen *Metalepsie*. Er zeigte dabei, daß ein organischer Stoff, in welchem ein oder mehre Aequivalente Wasserstoff gegen eine gleiche Anzahl Aequivalente von Chlor oder Brom ausgetauscht worden, sein Sättigungsvermögen und mehre seiner chemischen Eigenschaften beibehalten habe, sich auch in vielen Fällen beweisen lasse, daß seine Krystallform unverändert geblieben sey. Daraus zog er denn den Schluß, *daß der Salzbildner in der neuen Verbindung dieselbe Rolle spiele, die der Wasserstoff in der ursprünglichen gespielt habe*, und nachdem er die Chloressigsäure (Chloroxalsäure) entdeckt und analysirt hatte, hielt er diese Ansicht für so sicher, um eine ganz neue Theorie der organischen Zusammensetzung darauf zu erbauen. Da in der elektrochemischen Theorie das Chlor eins der stärksten elektro-negativen Grundstoffe ist, der Wasserstoff dagegen elektro-positiv, und da, nach seiner nun gefaßten Ansicht, der eine dieser Grundstoffe dieselbe Rolle in einer chemischen Verbindung wie der andere spielen kann, so schloß Dumas daraus, daß die elektrochemischen Ansichten eines hinlänglichen Grundes zur Anwendung in der wissenschaftlichen Theorie ermangelten, und mit Bezug darauf stellte er fest, daß die Rolle, welche ein Grundstoff in der organischen Zusammensetzung spielt, nicht auf den ursprünglichen Eigenschaften desselben beruhe, sondern auf dem Ort, wohin er in der Verbindung gebracht worden, wornach also das Chlor oder jeglicher anderer Grundstoff, an die Stelle des Wasserstoffs gesetzt, dieselbe Rolle wie dieser spielen müßte.

Diefs veranlafste nun, die Ansicht von den organischen Radicalen aufzugeben, welche er indess, nach der warmen Vertheidigung ihres Daseyns, offen zu bestreiten vermied, aber er verglich sie nun nicht mehr mit einfachen Grundstoffen, sondern mit Kohlenoxyd, schwefliger Säure, Stickstoffoxyd und mit der sogenannten Untersalpetersäure, N. Er machte sich nun über die organische Zusammensetzung eine ganz andere Vorstellung. Die Grundstoffe in der organischen Natur vereinigen sich, zu drei oder mehr, zu eigenen *Typen*, und in diesen Typen sind die Atome, für jeden besonderen Typ, auf eine bestimmte, bei allen zu demselben Typ gehörigen Körpern gleiche Weise geordnet, die Charaktere der Verbindung beruhen auf der Ordnung in den zusammengesetzten Atomen, so daß es also gleichgültig seyn kann, was für ein Grundstoff eine bestimmte Stelle einnimmt. Dadurch wird dann die Möglichkeit der Substitution viel weiter ausgedehnt als bis zum Wasserstoff und den Salzbildnern. »Das Substitutionsgesetz, sagt er, läßt voraussehen, daß alle Elemente einander verdrängen und ersetzen, daß Grundstoffe durch zusammengesetzte Körper substituirt werden können, so daß nicht nur Sauerstoff, sondern auch Cyan, Kohlenoxyd, schweflige Säure, Stickstoffoxyd, Untersalpetersäure, Amid, oder andere zusammengesetzte Körper als Grundstoff darunter vorkommen können, welche die Stelle des Wasserstoffs einnehmen und zu neuen Körpern Anlaß geben.«

Es ist Dum'a's nicht geglückt, den Grundbegriff von diesen Typen klar hinzustellen. Aber er hat zwei Arten von ihnen: *chemische Typen* und *mechanische* oder *Moleculartypen*.

Ich werde seine eigenen Worte anführen:

1) »Die Erfahrung zeigt, daß ein Körper einen seiner Grundstoffe verlieren und an dessen Stelle einen andern aufnehmen kann, Aequivalent für Aequivalent. Diefs ist das allgemeine Factum der Substitutionstheorie.«

2) »Wenn dies geschieht, läßt sich annehmen, daß dessen Molecul immer unverändert bleibt, eine Gruppe bil-

dend, in welcher der eine Grundstoff ganz einfach den Raum einnimmt, den zuvor der andere einnahm. Diefs constituirt dann in meinen Augen eine natürliche Familie.“

3) »Unter den Körpern, die durch Substitution gebildet werden, behält ein großer Theil handgreiflich denselben chemischen Charakter als Säure oder Basis zu gleichem Grade wie vor der Veränderung durch Substitution. Das sind diejenigen, die ich als denselben *chemischen Typen* bildend betrachte, oder, um naturhistorisch zu sprechen: die zu demselben Genus gehören.«

Die chemischen Typen stellen also nach Dumas's Ansicht eine Art naturhistorischen Genus von Verbindungen dar, welche alle darin übereinstimmen, daß sie eine gleiche Anzahl auf gleiche Weise vereinigter Aequivalente enthalten und dieselben Eigenschaften besitzen.

Hier sind also drei generische Charaktere. Der *erste* oder die Anzahl der Aequivalente ist ganz leicht und sicher aus dem Atomgewichte zu bestimmen. Dem *zweiten* dagegen oder die Verbindung auf dieselbe Weise fehlt aller Grund, um zu beurtheilen, wie weit er stattfindet oder nicht, in so fern er sich nicht aus der Isomorphie der Verbindungen erkennen läßt. Hier ist also dem individuellen Gutdünken, die einfachen Atome auf gleiche Weise verbunden anzusehen oder nicht, ein offenes Feld gelassen. Was den *dritten* betrifft, so scheint Dumas ursprünglich die chemischen Eigenschaften bei den durch Substitution entstandenen Körpern als so wenig verändert angesehen zu haben (wofür er auch die Essigsäure und die Chloressigsäure als Beweis anführt), daß er damit eine allgemeine Uebereinstimmung in dem chemischen Charakter gemeint haben dürfte; als indess Einwürfe dagegen gemacht wurden, erklärte er, unter *Grundeigenschaften* sey verstanden, daß wenn die Körper einer gleichen Zersetzungsmethode unterworfen würden, die demselben chemischen Typ angehörigen gleiche Zersetzungsproducte lieferten.

Er erläuterte dies durch folgendes Beispiel. Wenn essigsäures Kali mit Kalihydrat gemengt der *trochnen Destil-*

lation unterworfen wird, so entwickelt sich Kohlenwasserstoff in Minimo, CH^3 , und, wenn chloroxalsaures Kali mit einer starken Aetzkalkilauge gekocht wird, so bildet sich Formylsuperchlorid, $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^3$. Hier ist wohl die Zersetzungsweise ganz ungleich, denn das chloroxalsaure Kali giebt, bei trockner Destillation mit Kalihydrat, Chlorkalium, Kohle, kohlen-saures Kali und Kohlenwasserstoff, während das essig-saure in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff zerfällt, und überdies durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt wird. Das war indeß das von Dumas angeführte Beispiel seiner Meinung von den Grundeigenschaften. Um nun den Kohlenwasserstoff in Minimo, CH^3 , auf gleichen chemischen Typus mit dem Formylsuperchlorid zu bringen, nahm er an, daß das Atom des ersteren aus C^2H^6 bestehe, und daß in dem letzteren, $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^6$, das Chlor dieselbe Rolle spiele wie im Wasserstoff, oder daß im ersteren 6 At. Wasserstoff so gelagert seyen wie die 6 At. Chlor in dem letzteren. Daß dieses nichts anderes als ein Spiel der Phantasie ist, braucht wohl kaum bemerkt zu werden.

Um einen Begriff zu geben von den Zusammensetzungs-Ansichten, welche aus dieser Theorie hervorgehen, will ich ein von Dumas gegebenes Beispiel von dem chemischen Typus, zu dem das Bittermandelöl gehört, anführen, dargestellt in den zu dieser Theorie gehörenden chemischen Formeln, in welchen die Grundstoffe, welche gleiche Rolle spielen, senkrecht unter einander gestellt werden.

Bittermandelöl	$\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^2$
	H^3
Benzoë-Biacichlorid	C_{14}O^2
	Cl
	H^1
Benzoësäure	C^{14}O^2
	O
	H^1
Benzoë-Biacisulfid	C^{14}O^2
	S
	H^1
Benzoësäure-Amid	C^{14}O^2
	NH^2

Bei diesen unter einander so ungleichartigen Verbindungen, deren rationelle Zusammensetzung die hier angewandten Namen ausdrücken, wird nicht nur angenommen, daß Chlor, Schwefel und Sauerstoff gleiche Rolle spielen, sondern auch der Wasserstoff, und es wird also angenommen, daß sie eben so gelagert seyen wie ein Aequivalent Wasserstoff im Bittermandelöl, als dem Prototyp. Das fünfte Beispiel zeigt die besonders große Merkwürdigkeit, daß derselbe Raum, welcher im Bittermandelöl als von einem Aequivalent Wasserstoff ausgefüllt angenommen wird, hinreichend ist nicht nur für zwei Aequivalente Wasserstoff, sondern darüber für ein Aequivalent Stickstoff. Die mechanische Unmöglichkeit ist für diese Theorie kein Hinderniß, und die Anhänger der Metalepsie finden keine Schwierigkeit darin, ein Aequivalent Wasserstoff ersetzt seyn zu lassen durch vier Atome oder Aequivalente Sauerstoff und ein Aequivalent Stickstoff, oder durch zwei Atome Sauerstoff und ein Atom Schwefel.

Sie ist folglich die leichtest anwendbare von allen Theorien, und es darf daher nicht verwundern, daß sie in diesem Augenblick die allgemein gebräuchliche für organische Verbindungen ist, wozu ihres Urhebers wohlverdiente Berühmtheit in anderer Weise auch wohl hauptsächlich beigetragen hat. Seine Abhandlungen haben, nach der Veröffentlichung dieser Theorie, meistens den Titel von *Mémoires sur les types chimiques* getragen.

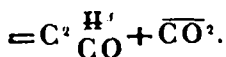
Sicher sollte hier noch weit mehr aus dieser Theorie ausgehoben werden, aber das Angeführte ist hinreichend, um einen Begriff zu geben, wie die metaleptische Typtheorie die rationelle Zusammensetzung in der organischen Chemie betrachtet.

Gleichzeitig mit Dumas hat Laurent diese Vorstellungsweise bearbeitet und in's Unendliche variirt. Die ungewöhnliche Menge neuer Verbindungen, welche ihm bei seinen wirklich vortrefflichen Forschungen hervorzubringen glückten, hat ihm reichlichen Stoff verschafft, auf sie vor allem seine Ansichten zu versuchen, und da sie nur in die-

ser Richtung angestellt wurden, auch seine Nomenclatur ganz und gar darnach eingerichtet worden, so hat er seine Ansicht von der Zusammensetzungsart den Chemikern fast aufgedrängt, und obwohl er sich im ferneren Verlauf bisweilen genöthigt gesehen, seine Vorstellungsweise zu ändern, hat er doch versucht die Ansichten von der unorganischen Zusammensetzung nach den seinigen von der organischen umzubilden. Der Grundbegriff in seinem Gedankenbild ist indess vollkommen gleichartig mit dem von Dumas, besteht in Typen und Metalepsie.

Dasselbe chemische Thema ist auch von Gerhardt variirt, in einer Arbeit über die organische Chemie, in welcher er, was die Aufstellung von Phantasiebildern als rationelle Zusammensetzungsansichten betrifft, keinem Vorgänger etwas nachgiebt.

Persoz ist von dem Grundsatz ausgegangen, daß solche Körper, welche aus Kohle und Wasserstoff mit Sauerstoff bestehen, eigentlich als Kohlenwasserstoff zu betrachten seyen, worin die Wasserstoff-Aequivalente durch eine gleiche Anzahl Kohlenoxyd-Atome metaleptisch ersetzt worden, und daß solche Verbindung sich dann mit Kohlensäure verbinden kann. Diefs ist, wie man sieht, die Lehre von der Zusammensetzung aus binären Verbindungen, zu welcher die Substitutionstheorie paßt. So zum Beispiel besteht der Alkohol empirisch aus $C^4H^6O^2$, nach Persoz wird seine rationelle Formel $= C^2 \overset{H^6}{C^2O^2}$, d. h. in der Formel C^4H^6 sind zwei Aequivalente Wasserstoff ausgetauscht gegen zwei Atome Kohlenoxyd. Die Essigsäure dagegen, deren empirische Formel $C^4H^6O^3$ ist, stammt von C^2H^4 her, worin ein Aequivalent Wasserstoff gegen ein Kohlenoxyd ausgetauscht ist, also $C^2 \overset{H^3}{CO}$, und dieser Körper ist dann mit ein Atom Kohlensäure verbunden



Löwig stellt sich in der organischen Zusammensetzung

gewisse Grundverbindungen von Kohle oder Wasser oder von diesen beiden mit Sauerstoff vor, die sich dann vereinigen können mit Kohlenoxyd, mit Kohlensäure oder mit beiden zugleich. So z. B. ist nach ihm die rationelle Zusammensetzung der Formylsäure $\text{CHO} + \dot{\text{C}}$, die der Tartrylsäure $2\text{CHO} + \text{C} + \dot{\text{C}}$, die der Citronsäure $\text{C}^2\text{H}^2\text{O} + \dot{\text{C}} + \dot{\text{C}}$ und die der damit isomeren Aepfelsäure $\text{C}^2\text{H}^2 + 2\dot{\text{C}}$.

Graham nimmt an, daß die einfachen Atome von jeglichem Grundstoff sich mit einander verbinden nach gewissen Typen von einer bestimmten Anzahl Atome in einer unveränderlichen und bestimmten Ordnung. Wenn Grundstoffe sich verbinden, so werden Atome aus den Typen durch eine Art von Doppel-Zersetzung vertauscht, und die organischen Verbindungen entstehen, wenn aus dem Kohletyp Kohlenatome ausgewechselt werden gegen Atome von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff aus deren Typen, die statt dessen die Kohlenatome aufnehmen.

Auf diese Weise kann offenbar ein Jeder, welcher einen Versuch über die rationelle Zusammensetzung in der organischen Chemie unternimmt, und sich nicht mit dem der Vorgänger zufrieden fühlt, eine neue Ansicht schaffen oder erdichten, und es giebt keinen Grund, weshalb dieß eine Gränze haben sollte, so lange man sich nicht nach einer Richtschnur für das hier einzuschlagende Verfahren umsieht.

Ich habe bereits angeführt, daß wir in den Gesetzen für die Verbindungen der Grundstoffe in der unorganischen Natur eine solche Richtschnur besitzen. Aber oft können wir, selbst mit Hülfe des besten Leitfadens, nicht zu klaren Begriffen gelangen. Dann müssen wir uns mit der empirischen Zusammensetzung begnügen, und die Aufstellung der rationellen verschieben, bis unsere Kenntnisse hinlänglich reif sind, sie aufzustellen. Wenn dieß geschieht, wird es sogleich von allen eingesehen und für die richtige erkannt. Daß bis dahin die Wissenschaft mit Phantasiespielen erfüllt wird, heißt irgehen, statt fortschreiten.

Welche Ansichten von der rationellen organischen Zusamm-

sammensetzung können als übereinstimmend mit den Verbindungsgesetzen der unorganischen Natur angesehen werden? Das ist eine Frage, deren Beantwortung ich nun versuchen werde.

Die Idee von zusammengesetzten Radicalen und von deren Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, Salzbildnern u. s. w. ist, wie ich schon in dem Vorhergehenden gezeigt habe, zur Leitung unseres Urtheils die beste, die wir aus der unorganischen Natur entnehmen können. Ich bin hier nicht gemeint, diese Idee zu entwickeln. Das ist längst geschehen, und ich verweise in dieser Hinsicht auf die fünfte deutsche Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, Band I, S. 672 ff.

Aber diese Idee, selbst vorausgesetzt, dafs sie richtig sey, wie auch einige Versuche darüber zu beweisen scheinen, ist so weit davon, für uns alle Geheimnisse der lebenden Natur aufzudecken, wie Dumas vermuthet, dafs sie vielmehr von denselben gar nichts verräth. Auch ist die Anzahl der zusammengesetzten Radicale, welche einigermaßen sicher zu kennen uns bisher gelang, äußerst gering.

Wenn wir in jeder Verbindung von Kohle und Wasserstoff, oder von Kohle, Stickstoff und Wasserstoff, mit Sauerstoff dasjenige, was nicht Sauerstoff ist, als ein gegebenes Radical betrachten wollten, so würden wir zu ganz so irrigen Begriffen geführt werden, wie wenn wir in der Formyloxyd-Schwefelsäure (*Melsen's Acide sulfacétique*) Alles als das Radical der Säure betrachten was nicht Sauerstoff ist. Die Schwefelsäure ist nämlich darin auf eine ganz eigene Weise verbunden, oder, wie wir's nennen, gepaart mit Formyloxyd, welches der Säure in allen ihren Verbindungen mitfolgt. Ich habe schon in der oben citirten Auflage meines Lehrbuchs, Bd. I, S. 459, die theoretischen Ansichten über diese Art von Verbindungen angeführt. Sie finden sich gewöhnlich, und wir haben immer Ursache sie zu vermuthen, so oft die Anzahl der Sauerstoffatome in einem zusammengesetzten Atom größer als 7 ist, ohne dafs jedoch daraus folgt, dafs nicht auch die Paarung stattfinde,

wenn die Sauerstoffatome in geringerer Anzahl da sind. So lange der eine von den durch Paarung verbundenen Körpern ein unorganisches Oxyd ist, hat es keine Schwierigkeit, eine gepaarte Verbindung zu erkennen für das was sie ist, und die Zusammensetzung des Paarlings kennen zu lernen. Wenn aber beide, das chemisch wirksame Oxyd und der Paarling, von organischer Zusammensetzung sind, und dieselben Grundstoffe enthalten, so leitet die Analyse nicht zu dem geringsten Begriff von derselben, und das Verhalten muß auf anderen Wegen ermittelt werden. Aber solche Wege sind äußerst selten anzutreffen, nur in sehr wenig Fällen ist ein solcher geglückt; aber die wir haben, sind immer hinreichend, um zu zeigen, daß die Verbindungsart stattfindet.

Wenn wir die Aufmerksamkeit auf die schon bekannte große Zahl von gepaarten Schwefelsäuren richten, und erfahren, daß die Anzahl der organischen Stoffe, welche solche nicht mit Schwefelsäure hervorbringen, sehr eingeschränkt ist; wenn wir finden, daß Salpetersäure, Phosphorsäure und sogar Säuren von Chlor gepaarte Verbindungen eingehen, so zeigt es sich, daß diese Verbindungsweise, wenn sie auch erst ganz spät richtig aufgefaßt worden, nichts destoweniger eine allgemein vorkommende ist; und sie scheint in den Werkstätten der organischen Natur viel allgemeiner angewandt zu seyn, als in der unorganischen Chemie, so daß die größere Anzahl der organischen Stoffe aus gepaarten Verbindungen bestehen können, welche durch Trennung der so vereinigten Körper zu entdecken uns selten glücken wird. Wir machen nur Bekanntschaft mit den gepaarten Verbindungen, und müssen uns damit begnügen, sie als eigene bestimmte Körper zu betrachten.

In der unorganischen Chemie haben wir erfahren, daß die Verbindungskraft zwischen dem chemisch wirksamen Oxyd und dessen Paarling sehr ungleich ist; zuweilen wird die Verbindung durch geringe Einflüsse zersetzt, zuweilen ist sie so stark, daß sie nur durch Zerstörung eines der Körper aufgehoben werden kann. Der Sauerstoff des wirk-

samen Oxyds kann gegen Schwefel, Chlor u. s. w. ausgetauscht werden, und der Paarling folgt dem Radical aus der einen Verbindung in die andere. Die gepaarte Verbindung von Platinchlorür und Elayl kann durch Kalihydrat zerlegt werden, und der Paarling folgt dabei dem Platin im Platinoxydul; es kann durch Zink zerlegt werden, und das Platin scheidet sich noch gekoppelt mit Elayl aus. Finden sich nun solche innige Verbindungen zwischen einem Paarling und einem zusammengesetzten Radical, so sieht man leicht, wie unmöglich es wird, ein solches Verhalten auszumitteln.

Die große Schwierigkeit bei Anwendung des Begriffs von zusammengesetzten Radicalen auf die Beurtheilung der rationellen Zusammensetzung organischer Stoffe liegt also darin, zu erkennen, ob man es mit einem einzigen organischen Oxyd oder mit einer gepaarten Verbindung zu thun habe. Im ersteren Falle ist es ganz leicht, einen Begriff vom Radicale zu erhalten, im letzteren ist es nicht möglich, denn das wirksame Oxyd hat sein Radical und der Paarling hat seins, und wenn der Paarling eine Verbindung von zwei Stoffen ist, so hat ein jeder von diesen sein Radical. Man sieht daraus klar, daß der Begriff von zusammengesetzten Radicalen ganz richtig und doch unter solchen Verhältnissen nicht anwendbar seyn kann, bevor man nicht Kenntniß von der Zusammensetzung sowohl des wirklichen Oxyds als des Paarlings erhalten hat. Wenn diese Kenntniß unerreichbar ist, und das ist sie in den zahlreichsten Fällen, so müssen wir, wie ich schon erinnert habe, den organischen Stoff empirisch als ein einziges Ganzes betrachten.

Die Anzahl der zusammengesetzten Radicale dürfte vielleicht nicht sonderlich groß seyn. Denn es wäre möglich, daß die unendliche Mannigfaltigkeit bedingt würde durch Abänderungen in den gepaarten Verbindungen. Wir haben fast ein Hundert Schwefelsäuren, die sich nur durch verschiedene Paarlinge unterscheiden.

Ich habe erwähnt, daß wenn die Sauerstoffatome in ei-

nem organischen Atom die Zahl sieben übersteigen, wir Grund haben zu vermuthen, die Verbindung gehöre zu den gepaarten, in welchen durch den gepaarten Sauerstoffgehalt der zusammengepaarten Oxyde die Atomenzahl beim Sauerstoff zuweilen ziemlich hoch werden kann. Zuweilen geschieht es bei diesen Verbindungen, dafs ihr Sauerstoffgehalt verringert oder vermehrt werden kann. Wenn aber dieses blofs bei einem der so verbundenen Oxyde geschieht, so wird diese Aenderung nur ein geringer Bruch vom Sauerstoffgehalt aller zusammen seyn, und er entspricht nicht den multiplen Verhältnissen, welche wir gewohnt sind in der unorganischen Natur anzutreffen; es ist aber klar, dafs sie diesen entsprechen würden, wenn wir sie nach dem Oxyd berechnen könnten, welchem sie angehört. So z. B. enthält das Protein 10 Atome Sauerstoff, aber der Sauerstoffgehalt desselben kann um 2 oder 3 Atome vermehrt werden, zum Bi- und Tri-Oxyprotein mit 12 und 13 Atomen Sauerstoff. Es ist klar, dafs dieser ungewöhnlich kleine Zuschufs von Sauerstoff für uns eine gepaarte Verbindungsweise ausspricht, worin die Vermehrung des Sauerstoffgehalts nur dem chemisch wirksamen Oxyd gilt.

Wir haben bei der Oxaminsäure gesehen, dafs zu den Körpern, welche Paarlinge seyn können, auch die Amide gehören. Aus Fehling's Versuchen über die Bernsteinsäure hat sich gezeigt, dafs diese Säure eine eben so beschaffene mit Succinamid gepaarte Bernsteinsäure giebt, und Laurent's Versuche thun dar, dafs ähnliche mit Amid gepaarte Säuren auch von der Weinsäure, Milchsäure, Kamphersäure und Phtalinsäure gebildet werden. Diese Beispiele sind auf einmal von einem Einzigen zu einer Menge angewachsen. Es ist daraus klar, dafs diese Verbindungsweise allgemeiner seyn mufs, als wir bisher zu vermuthen Grund hatten. Aber dies umfaßt die Lehre von den ternären Radicalen, worin auch Stickstoff eingeht, auf eine Weise, welche unmöglich ausgemittelt werden kann. So lange das Amid aus einem niederen Oxydationsgrad einer Säure verbunden mit NH^2 besteht, ist das Verhalten leicht zu entdecken da-

durch, daß Säuren und Alkalien das Amid, indem sie das damit vereinigte Oxyd auf Kosten des Wassers oxydiren, in Ammoniak oder Ammoniumoxyd verwandeln. Wenn aber Amide anderer Art, wo eine solche höhere Oxydation des Oxyds nicht stattfinden und das Amid folglich nicht in Ammoniak verwandelt werden kann, Paarlinge zu organischen Oxyden, stickstoffhaltigen oder nicht-stickstoffhaltigen, werden, so lassen sich diese nicht auf dem angeführten Wege entdecken.

Aus allem bisher Angeführten ist demnach klar, daß wenn auch die Ansicht in Betreff der zusammengesetzten Radicale ganz richtig ist, doch noch vieles bisher Unbekanntes entdeckt werden muß, ehe wir eine zuverlässige Anwendung von derselben machen, und eine Verbindung von Sauerstoff mit einem zusammengesetzten Radical bestimmt von einem gepaarten Oxyd unterscheiden können. Unsere rationelle Einsicht beschränkt sich darauf, daß es uns geglückt ist nachzuweisen, daß es zusammengesetzte Radicale giebt, und daß deren Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, Salzbildnern u. s. w. eine große und allgemeine Neigung zur Bildung von gepaarten Verbindungen haben, worin der eine so verbundene Stoff seine chemische Wirksamkeit behält, während der andere in den meisten Fällen sie gänzlich verliert.

In welchem Verhältniß stehen die Substitutions-Phänomene zu diesen Ansichten? Diese Frage bietet sich in Folge des von mir eben Angeführten unwillkürlich dar.

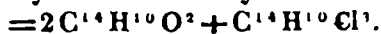
Klar ist, daß wenn eine gepaarte Verbindung mit Chlor oder Brom zusammenkommt und ein Austausch stattfindet, dieser nicht gleichzeitig im Paarling und in dem chemisch wirksamen Oxyd erfolgen kann. Aber dadurch entsteht dann eine ganz andere Ansicht von der Sache, als die meta-leptische Theorie mit sich bringt. Es darf nicht als eine bloße Muthmaßung betrachtet werden, wenn man annimmt, daß es dabei der Paarling sey, welcher zuerst vom Salzbildner verändert wird, da ich mit klaren Beispielen beweisen werde, daß ein Paarling auf diese Weise durch einen

Salzbildner verändert werden kann, ohne dafs er deshalb aufhört ein Paarling zu seyn zu dem chemisch wirksamen Oxyd, welches, im Fall dieses eine Säure ist, seine Eigenschaften als Säure behält und Salze bildet, mit den mehr oder weniger bemerkenswerthen Veränderungen in den Eigenschaften, welche durch die veränderte Zusammensetzung des Paarlings entstehen. Daraus ist die Sage von chemischen Typen entsprungen. Diefs hindert indessen nicht, dafs auch endlich das chemisch wirksame Oxyd vom Chlor verändert werden könne, aber dann entsteht eine Verbindung ganz anderer Art, bei welcher die Eigenschaften des chemisch wirksamen Oxyds nicht mehr angetroffen werden.

Diese Substitutionen sind niemals von Anderen als von Anhängern der Metalepsie theoretisch behandelt worden, und man kann sagen, dafs fast ein Jeder, der einen Versuch in dieser Richtung gemacht hat, bald dieser theoretischen Ansicht zugethan ward. Es ist wohl hier der Ort, diese Erscheinungen von anderen Gesichtspunkten aus zu betrachten, und dieser Rücksicht wegen will ich einige Beispiele anführen.

1) Wenn Bittermandelöl oder Pikramyl-Bioxyd, $C^{14}H^{12} + 2O$, mit Chlor behandelt wird, wird ein Aequivalent Wasserstoff gegen ein Aequivalent Chlor ausgetauscht. Dabei bildet sich ein Körper, der bei seiner ersten Entdeckung den Namen Chlorbenzoyl bekam. In der metaleptischen Theorie wird derselbe, nach dem zuvor Angeführten, als ein unveränderter Typ $= C^{14} \frac{H^{10}}{Cl_2} O^2$ angesehen, und das Chlor spielt darin dieselbe Rolle und nimmt darin dieselbe Stelle ein wie das fortgegangene Wasserstoff-Aequivalent. Wenn der Körper aber dann in Alkohol mit Kalihydrat behandelt wird, entsteht Chlorkalium und benzoësaures Kali. Dieses zeigt eine ganz andere Zusammensetzungsweise; es enthält nämlich dieselbe Verbindung von Kohle und Wasserstoff, welche sich in der Benzoësäure findet, vereinigt mit zwei Atomen Sauerstoff und ein Aequivalent Chlor. Das Gegenstück dazu zeigt sich zahlreich

bei unorganischen Radicalen, z. B. dem Schwefel, Chrom, Wolfram, Molybdän. Aber deren Verbindungen bestehen aus zwei Atomen wasserfreier Säure und einem Atom Superchlorid; dasselbe müßte auch hier der Fall seyn, und das Chlorbenzoyl-Biacichlorid seyn



Hier hat folglich keine Substitution stattgefunden, sondern aus 3 At. Pikramylbioxyd sind entstanden 2 At. Benzoösäure und 1 At. Benzoylsuperchlorid, welche eine Verbindung eingingen. Das Chlor hat das Radical, welches es vorfand, zerstört und ein anderes gebildet, welches eben so viel Atome Kohle, aber ein Aequivalent Wasserstoff weniger enthält. Das Verhalten ist offenbar und unwiderleglich.

2) Wirkt das Chlor auf eine gepaarte organische Säure, in welcher der Paarling ein Kohlenwasserstoff von vielen Atomen eines jeden der beiden Elemente ist, so müßte die Substitution auf den Wasserstoff des Paarlings ausgeübt werden. Was dabei durch die Veränderung entsteht, kann nicht factisch dargethan werden, aber man kann die möglichen Fälle einsehen, ohne dafs man deshalb eine Vermuthung zu äußern braucht, welcher von ihnen eintritt.

a) Der Paarling kann aus mehren Atomen des Kohlenwasserstoffs bestehen, und bei der Substitution kann einer von ihnen gesondert seinen Wasserstoff gegen Chlor austauschen, wobei Chlorkohle und der übrige Kohlenwasserstoff, zum Paarling verbunden, zurückbleiben. Bestehe der Paarling z. B. aus 3 At. CH^3 . Wird nun ein Atom CH^3 für sich vom Chlor in CCl^3 , d. h. in Kohlensuperchlorid verwandelt, so erhält man durch Substitution drei Säuren, in welchen der saure Körper unverändert derselbe ist, aber mit drei verschiedenen Paarlingen, nämlich $CCl^3 + 2CH^3$, $2CCl^3 + CH^3$ und endlich $3CCl^3$.

b) Diese successiven Austausche von Wasserstoff gegen Chlor können jedoch auch auf eine andere Weise und unter Bildung eines anders beschaffenen Paarlings geschehen, von welcher Veränderungsweise ich überdieß einen positi-

ven Beweis anführen werde. In dem zuvor citirten Lehrbuch der Chemie, Bd. I, S. 709, habe ich bereits angeführt, daß die Essigsäure möglicherweise eine gepaarte Oxalsäure seyn kann, worin der Paarling CH^3 ist. Ich glaube nicht, daß es schon entschieden werden könne, ob dem so sey; allein nehmen wir diesen Fall als Beispiel. Ist die Essigsäure $= \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} + \text{CH}^3$, und wird darin ein Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Chlor ausgetauscht, so hat man CH^2Cl ; dieß ist Elaylchlorür, und das gehört zu den Körpern, welche Paarlinge zu Säuren bilden. Wird abermals ein Aequivalent Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht, so entsteht CHCl^2 , Formylsuperchlorür, welches Paarling zu Oxalsäure ist; nach noch einem Austausch haben wir Kohlensuperchlorür, CCl^3 , als Paarling der Säure, d. h. die Essigsäure ist in Chloroxalsäure (*Acide chloracétique*, Dumas) verwandelt. Bei den Versuchen über die Einwirkung des Chlors auf die Essigsäure hat man diese niemals bis zur Vollendung getrieben, und es ist also unbekannt, ob diese Zwischengrade existiren, und wenn dieß der Fall ist, ist es eben so offenbar, daß die Essigsäure eine mit CH^3 gepaarte Oxalsäure ist. Existiren sie nicht, so verwandelt sich ein Theil der Essigsäure, auf welche das Chlor einwirkt, sogleich in Chloroxalsäure, welche als solche von der unveränderten Essigsäure abgeschieden werden kann. Dann bewirkt das Chlor keine Substitution, sondern eine Zerstörung der Essigsäure, und dieß wäre dann ein Grund, sie als eine Säure mit selbstständigem Radical anzusehen.

c) Wenn der Paarling ein Oxyd mit einem selbstständigen Radical ist, so entsteht, durch Austausch von Wasserstoff gegen Chlor, ein Oxychlorür eines Radicals mit weniger Wasserstoff, oder wenn dann aller Wasserstoff ausgetauscht ist, ein Oxychlorür von Kohle.

Es ist bemerkenswerth, wie ein Körper, welcher einmal als Paarling in eine Verbindung eintritt, eine Veränderung seiner Zusammensetzung nach der andern durchmachen kann, und doch seine Eigenschaft als Paarling behält. Die Indigoschwefelsäure liefert uns davon die zahlreichsten

Beispiele. Indigoblau als Paarling zu Schwefelsäure erleidet seine zahlreichen Verwandlungen durch Salzbildner, Salpetersäure, Alkalien und reducirende Einflüsse, ohne den Zusammenhang mit der Schwefelsäure aufzugeben.

Ich will nun aus der unorganischen Chemie den positiven Beweis für Paarlingsveränderungen vorlegen, dessen ich in dem Vorhergehenden erwähnte.

Kolbe, welcher neulich eine Untersuchung über die Verwandlungen des Kohlenschwefels durch Einwirkung von Chlor vollendet, hat gezeigt, daß der Körper, welcher durch Chlor oder Königswasser aus Kohlenschwefel gebildet wird, aus Kohlensuperchlorid und schwefliger Säure besteht, $\text{C Cl}^2 + \ddot{\text{S}}$. Diefs ist eine Art gepaarter Vereinigungen von Kohlensuperchlorid und schwefliger Säure. Wenn kaustisches Kali darauf einwirkt, wird ein Theil des Chlors gegen Sauerstoff aus dem Kali vertauscht, und von 2 At. ($\text{C Cl}^2 + \ddot{\text{S}}$) erhält man 1 At. Chlorkalium und 1 At. eines Kalisalzes, dessen Säure besteht aus 1 At. Kohlensuperchlorür und 1 At. Dithyonsäure $= \text{C Cl}^2 + \ddot{\ddot{\text{S}}}$. Diefs ist eine starke Säure, die sich abscheiden und krystallisirt erhalten läßt; sie kann Kohlensuperchlorür - Dithyonsäure genannt werden, und ist offenbar eine gepaarte Dithyonsäure, in welcher der Paarling derselbe ist wie in der Chloroxalsäure.

Wenn man metallisches Zink in eine Auflösung dieser Säure legt, so löst dasselbe sich ohne alle Gasentwicklung auf, und man erhält in der Flüssigkeit zwei Zinksalze gelöst. Ein Atomgewicht der Säure löst 2 At. Zink, und die Lösung enthält 1 At. Zinkchlorür und 1 At. eines Zinkoxydsalzes, dessen Säure aus $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2 + \ddot{\ddot{\text{S}}}$ besteht. Ein Aequivalent Chlor ist vom Zink fortgenommen, und der Wasserstoff, welcher bei Bildung von einem Atom Zinkoxyd zur Sättigung der Säure abgeschieden worden, ist an dessen Stelle in den Paarling eingetreten, welcher nun aus Kohlensuperchlorür in Formylsuperchlorür verwandelt ist, ohne seine Stelle als Paarling verlassen zu haben. Diese Substitution ist, gegen die zuvor erwähnten, in umgekehrter Ordnung geschehen, und dabei hat sich in Paarling ein

zuvor nicht darin vorhandenes zusammengesetztes Radical gebildet.

Wenn man diese oder die zuerst erwähnte Säure, gleichviel welche, in Wasser gelöst, mit einem Atongewicht Schwefelsäure vermenget und Zink hineinlegt, so sättigt sich die Säure mit Zink, ohne daß Wasserstoff entwickelt wird; nach Verschiedenheit der angewandten gepaarten Säure werden drei oder vier Atongewichte Zink aufgelöst, und man erhält in der Lösung 1 oder 2 Atongewichte Zinkchlorür, 1 Atongewicht schwefelsaures Zinkoxyd und 1 Atongewicht eines neuen Zinksalzes, worin bloß ein Aequivalent Chlor geblieben, dessen Säure $C^2 H^3 Cl + S$, d. h. eine mit Elaylchlorür gepaarte Dithyonsäure. Setzt man auch bei Bildung dieses Salzes mehr als ein Atom Schwefelsäure hinzu, so läßt sich doch das Elaylchlorür dadurch nicht zerlegen, sondern bei Lösung des Zinks in der in Ueberschuß hinzugesetzten Säure wird Wasserstoff entwickelt.

Aber was die durch Ueberschuß von Schwefelsäure erregte Verbindungskraft nicht ausrichten kann, das vermag der elektrische Strom. Kolbe hat gezeigt, daß wenn man das Kalisalz irgend einer dieser drei gepaarten Dithyonsäuren in concentrirter Lösung zwischen amalgamirten Zinkplatten dem elektrischen Strom von z. B. 2 oder 3 Paaren des Bunsen'schen Kohlenzinkapparats aussetzt, sich durch Oxydation des Zinks basisches Chlorzink bildet und kein Wasserstoff entwickelt, bevor nicht der ganze Chlorgehalt der Säure gegen Wasserstoff ausgetauscht ist. Man hat dann eine vierte gepaarte Dithyonsäure, $CH^3 + S$, erhalten, in der der Paarling die Zusammensetzung des Methyls besitzt. Diefs ist derselbe Körper, den wir vorschlagsweise als in der Essigsäure enthaltend annehmen, wenn diese eine gepaarte Oxalsäure ist.

Kolbe hat gezeigt, daß die Chloroxalsäure auf dieselbe Weise in Essigsäure verwandelt werden kann; auch hat er Zwischengrade darin angedeutet, die mit Bestimmtheit ausgemittelt zu sehen für die Wissenschaft von der größten Wichtigkeit wäre.

Diese einfachen Versuche, bei welchen das chemisch wirksame unorganische Oxyd dasselbe ist in allen Säuren; und folglich von der Natur, daß seine Bestandtheile die Frage über die Veränderungen des Paarlings bei der Substitution nicht berühren, leiten zu folgenden einfachen Schlüssen:

1) Ein Paarling kann, ungeachtet gänzlicher Veränderung der Zusammensetzung, seine Stelle als Paarling behalten.

2) Wenn der Paarling eine Chlorkohle ist und das Chlor wird partiell gegen Wasserstoff ausgetauscht, so entstehen neue Radicale von Kohle und Wasserstoff, deren Chlorür oder Chlorid als Paarling zurückbleibt, und wenn alles Chlor ausgetauscht wird, bildet sich ein Kohlenwasserstoff, welcher die Stelle der Chlorverbindung als Paarling einnimmt. Daraus ist klar, daß wenn der Austausch in umgekehrter Ordnung vor sich geht, oder wenn Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht wird, der Vorgang auf dieselbe Weise beurtheilt werden muß.

3) Der Einfluß des elektrischen Stroms bietet eine Möglichkeit dar, Chlor gegen Wasserstoff auszutauschen, und in diesem Falle bildet sich aus Wasserstoff und Kohle ein Radical, worin der Wasserstoff wohl dieselbe Stelle wie das Chlor einnehmen, aber nicht dieselbe Rolle wie dieses spielen kann. Diefs Resultat von Kolbe's Versuchen vollendet die Widerlegung der metaleptischen Ansichten und das Phantasiespiel mit chemischen Typen.

Ich bin weit entfernt behaupten zu wollen, daß das eben Angeführte alle Fälle erkläre, wo Wasserstoff empirisch durch einen Salzbildner ersetzt wird. Der innere Vorgang dabei und die Producte desselben können von manigfach verschiedener Beschaffenheit seyn. Der bisher begangene Fehler hat gerade darin bestanden, daß man eine Erklärung geben wollte, die auf alle Fälle paßte. Wir haben sogar Fälle, wo unterchlorige Säure und unterbromige Säure scheinen Bestandtheile des Productes auszumachen.

Ich bin nicht so vermessen, mir Hoffnung zu machen, daß diese Ansichten von den Schwierigkeiten einer richtigen Beurtheilung der rationellen Zusammensetzung organischer Stoffe einigermassen Gehör finden werden bei den Anhängern der Metalepsie. Sie fassen ihre Theorie mit voller Ueberzeugung von deren Unfehlbarkeit auf, und gegen blinden Glauben läßt sich mit Grund und Beweis wenig ausrichten. Allein ich bin nicht ohne Hoffnung, daß das hier Vorgetragene einige Aufmerksamkeit finden werde bei der großen Anzahl von Chemikern, welche bei diesen Fragen bisher noch keinen Anlaß hatten, sich für eine gewisse Ansicht zu bestimmen.

II. Ueber das Daseyn einer bisher unbekanntenen Variation der Sonnenwärme; vom Professor Nervander in Helsingfors.

(Ein am 19. Jan. 1844 in der St. Petersburger Academie geleseener Brief an Hrn. Hefs. — *Bullet. de la classe phys. math. de l'acad. de St. Petersb. T. III, p. 1.*)

Unter der großen Masse unserer meteorologischen Kenntnisse giebt es nur eine sehr kleine Zahl von Wahrheiten, die zur eigentlichen Meteoronomie gehören. Das heißt, wir kennen das Historische des meteorologischen Zustandes für eine Zahl von Jahren und für die verschiedensten Gegenden; allein von den Gesetzen, welchen dieser Zustand unterworfen ist, wissen wir sehr wenig. Beschränken wir uns z. B. zuvörderst auf die Untersuchung des Ganges der Temperatur, so finden wir, daß wir nur zwei Gleichungen der Sonnenwärme kennen, nämlich die jährliche und die tägliche. Thermometer-Beobachtungen haben gezeigt, daß die Temperatur niedriger ist im Winter als im Sommer, niedriger in der Nacht als am Tage. Aber eben das weiß Jedermann, auch ohne den Gebrauch des