

# ANNALEN

DER

# CHEMIE UND PHARMACIE.

CIV. Bandes zweites Heft.

---

---

## Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale; von *Aug. Kekulé*.

---

Ueber die Constitution der gepaarten Säuren überhaupt und der Sulfosäuren insbesondere sind in der letzten Zeit von Limpricht und v. Usler\*) und von Mendius\*\*) Ansichten veröffentlicht worden, die mich dazu veranlassen, im Nachfolgenden einige Bruchstücke aus einer Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen mitzutheilen, deren ich mich seit längerer Zeit bediene und die, wie mir scheint, von manchen Beziehungen der chemischen Verbindungen eine klarere Vorstellung giebt, als die seither gebräuchlichen es thun.

Ich halte es nicht für geeignet, hier in eine ausführliche Darlegung meiner Anschauungsweise einzugehen; gebe vielmehr nur das, was mit den von den genannten Chemikern angeregten Fragen in nächster Beziehung steht; wesentlich um zu zeigen, dafs selbst diese complicirt zusammengesetzten (s. g. gepaarten) Verbindungen, für die man seither Separat-

---

\*) Diese Annalen CII, 239.

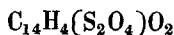
\*\*) Dasselbst CIII, 39.

hypothesen für nöthig hielt, in derselben Weise aufgefaßt werden können, wie die übrigen, und daß eine und dieselbe Anschauungsweise auf *alle* chemische Verbindungen anwendbar ist.

Um ausführliche historische Betrachtungen zu vermeiden, bemerke ich gleich von Anfang, daß das Nachfolgende zum größten Theil wenigstens nicht Anspruch auf Originalität macht; vielmehr nichts weiter sein soll, als eine weitere Ausführung der leitenden Ideen, die Williamson\*) gelegentlich mitgetheilt hat und die man wohl: „die Theorie der mehratomigen Radicale“ nennen könnte: Ideen, die Odling\*\*) in seiner Abhandlung über die Constitution der Säuren und Salze zuerst weiter ausführte; die, seit Gerhardt sie im IV. Band seines *Traité* zum Theil adoptirte (ohne sie jedoch, wie sich leicht zeigen läßt, streng im Sinn Williamson's aufzufassen), auch in deutschen Abhandlungen öfter wiederholt worden sind und deren Zweckmäßigkeit jetzt, nachdem sie zur Entdeckung einer großen Anzahl ausnehmend interessanter Verbindungen geführt haben, wohl nicht mehr bezweifelt werden kann.

Um den Unterschied der Ansichten hervortreten zu lassen, ist es nöthig, die seither gebräuchliche an einem Beispiel kurz zu erörtern.

Limpricht und v. Uslar betrachten die Sulfobenzoësäure und die Sulfosäuren überhaupt der Analogie in der Bildungsweise mit den s. g. Nitrosubstitutionsproducten wegen als Sulfosubstitutionsproducte. Aus der Existenz des Sulfobenzoylchlorürs und aus dem Verhalten dieses Körpers schlossen sie, die Sulfobenzoësäure enthielte das Radical:

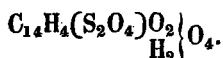



---

\*) Chem. Soc. Qu. Journ. IV, 350.

\*\*) Dasselbst VII, 1.

und müsse betrachtet werden als :



Sie sagen schliesslich, dieselben Gründe, die für die Annahme des Radicals  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$  in der Essigsäure und  $\text{C}_4\text{H}_5$  im Alkohol sprechen, liefsen es nothwendig erscheinen, in der Sulfobenzoësäure das Radical  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6$  anzunehmen; es hiesse den Thatsachen geradezu widersprechen, wenn man die Sulfobenzoësäure noch ferner als gepaarte Schwefelsäure betrachten wolle.

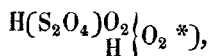
Mendius, im Allgemeinen mit diesen Ansichten einverstanden, ändert den Begriff von gepaart, und will gerade die Säuren, die man nach Limpricht und v. UsLAR *nicht* als „gepaarte“ betrachten darf, als „gepaart“ bezeichnet wissen.

Ich sehe nicht ein, worin die Vorzüge einer solchen Anschauungsweise — die zudem im Wesentlichen nichts weiter ist als eine Wiederholung der Ansichten, die Gerhardt und Chancel\*) 1852 zuerst mittheilten und die Gerhardt seitdem in seinem Traité\*\*) ausführlicher entwickelte — bestehen; und ich glaube, die Wissenschaft wird wenig an Klarheit und die neue Theorie wenig an Anhängern gewinnen, wenn man ohne Noth, und nur um auf einfache Typen beziehen zu können, stets neue und namentlich so complicirt zusammengesetzte Radicale annimmt. Man ist dann nicht weit mehr entfernt von der Form von Radicaltheorie, die Berzelius in seinen letzten Jahren vertrat, die fast eben so viel hypothetische Radicale als dargestellte Verbindungen kannte und die zu jedem neu entdeckten Körper gleich neue Radicale erfand.

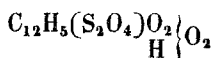
\*) Compt. rend. XXXV, 690.

\*\*) Wo Seite 610 u. 665 dieselbe Formel für die Sulfobenzoësäure z. B. gegeben wird.

Wenn die Existenz des Sulfobenzoylchlorürs und die Zersetzung dieses Körpers mit Wasser oder Alkalien (wobei Sulfobenzoësäure neben Chlorid erzeugt wird) dafür beweisen, daß die Sulfobenzoësäure das Radical  $C_{14}H_4(S_2O_4)O_2$  enthält; so muß man mit demselben Recht für das auf analoge Weise dargestellte Chlorschwefelsäurehydrat (welches ebenso mit Wasser zerfällt in Salzsäure und Schwefelsäure) dasselbe gelten lassen; man muß in ihm das Chlorid des Radicals  $S_2O_6H$  sehen und das Schwefelsäurehydrat betrachten als :



wodurch sie dann vollständig der Sulfocarbolsäure entsprechen würde, deren Formel (nach Limpricht und v. Uslar, a. a. O. S. 249)



ist.

Auf welche Weise durch einfache Substitution von  $S_2O_4$  an die Stelle von H aus der *einbasischen* Essigsäure die *zweibasische* Sulfoessigsäure und aus der *einbasischen* Benzoëssäure die *zweibasische* Sulfobenzoësäure entsteht, bleibt nach der von Limpricht und v. Uslar vertheidigten Ansicht vollends unerklärt. — Eben so wenig geben die Ansichten von Mendius eine Vorstellung davon, warum die Sulfo-salicylsäure *zweibasisch* und nicht *dreibasisch* ist.

### I. *Idee der Typen\*\*).*

Die Molecüle der chemischen Verbindungen bestehen aus einer Aneinanderlagerung von Atomen.

\*) Vgl. Hugo Schiff, diese Annalen CII, 144.

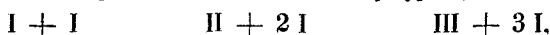
\*\*\*) In den folgenden Entwicklungen bediene ich mich der Gerhardt'schen Atomgewichte und der von Williamson für dieselben vorgeschlagenen Zeichen: H = 1; O = 16; S = 12; N = 14 u. s. w.

Die Zahl der mit Einem Atom (eines Elementes, oder wenn man bei zusammengesetzteren Körpern die Betrachtung nicht bis auf die Elemente selbst zurückführen will, eines Radicales) verbundenen Atome anderer Elemente (oder Radicale) ist abhängig von der Basicität oder Verwandtschaftsgröfse der Bestandtheile.

Die Elemente zerfallen in der Beziehung in drei Hauptgruppen :

- 1) Einbasische oder einatomige (I), z. B. H, Cl, Br, K;
- 2) zweibasische oder zweiatomige (II), „ „  $\Theta$ , S;
- 3) dreibasische oder dreiatomige (III), „ „ N, P, As\*).

Daraus ergeben sich die drei Haupttypen :



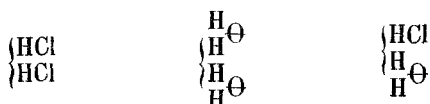
oder in einfachen Repräsentanten :



Aus diesen *Haupttypen* entstehen die *Nebentypen* durch einfache Vertretung Eines Atoms durch Ein ihm äquivalentes anderes Atom, z. B. :



Durch Vereinigung mehrerer Molecüle der Typen, die entweder gleichartig oder verschieden sein können, entstehen die *multiplen* und die *gemischten Typen*, z. B. :



Eine *Vereinigung von mehreren Molecülen* der Typen kann nur dann stattfinden, wenn durch Eintritt eines *mehratomigen*

\*) Der Kohlenstoff ist, wie sich leicht zeigen läßt und worauf ich später ausführlicher eingehen werde, vierbasisch oder vieratomig; d. h. 1 Atom Kohlenstoff =  $\text{C} = 12$  ist äquivalent 4 At. H.

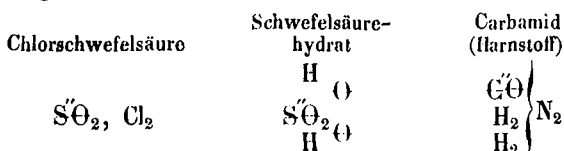
Die einfachste Verbindung des  $\text{C}$  mit einem Element der ersten Gruppe, mit H oder Cl z. B., ist daher :  $\text{CH}_4$  und  $\text{CCl}_4$ .

*Radicals* an die Stelle von 2 oder 3 Atomen H eine Ursache des Zusammenhaltes stattfindet.

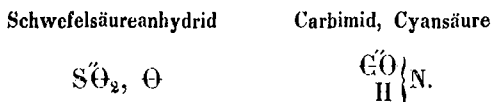
Das Wasser selbst kann z. B. betrachtet werden als 2 Molecüle Wasserstoff, in welchen 2 Atome Wasserstoff vertreten sind durch 1 Atom Sauerstoff u. s. w. Aufser der schematischen Uebersichtlichkeit einer solchen Darstellungsweise, sind für einzelne Fälle, für die zweibasische Natur des  $\Theta$  und des S namentlich, experimentelle Argumente bekannt \*).

Ein *Einatomiges* Radical kann also nie zwei Molecüle der Typen zusammenhalten \*\*).

Ein *zweiatomiges* Radical kann *zwei* Molecüle der Typen vereinigen, z. B. :



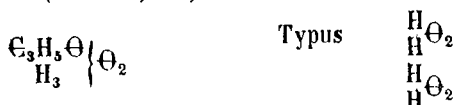
kann aber auch *zwei* H in *einem* Molecül des Typus ersetzen, z. B. :



Ein *dreiatomiges* Radical vereinigt ebenso drei Molecüle der Typen, z. B. :

\*) Vgl. Kekulé's Thiocetsäure, diese Annalen XC, 309; Frankland's Zinkäthyl, diese Annalen XCV, 28.

\*\*) Eine rationelle Formel ähnlich der, die Gerhardt für das Glycerin gebraucht (Traité IV, 629) :

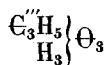


ist nach der Theorie der mehratomigen Radicale unzulässig.

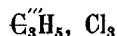
Phosphorsäure  
(nach Odling)



Glycerin  
(nach Wurtz)



Trichlorhydrin



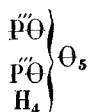
kann aber auch 3 Atome H in 2 Molecülen  $\text{H}_2\Theta$  z. B. ersetzen :

Metaphosphorsäure  
(nach Odling)

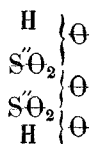


Ein mehratomiges Radical kann, indem es *öfter* in die Atomgruppe eintritt, eine *größere* Anzahl von Molecülen der Typen vereinigen, z. B. :

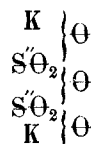
Pyrophosphorsäure  
(nach Odling)



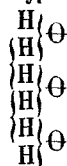
Nordhäuser  
Vitriolöl



Jacquelain's  
Kalialz

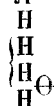


Typus

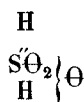


Gerade so wie zwei oder mehr Molecüle desselben Typus durch mehratomige Radicale zusammengehalten werden (multiple Typen), so können auch mehrere Molecüle verschiedener Typen vereinigt werden (gemischte Typen), z. B. :

Typus



Schweflige Säure (in Salzen)\*)

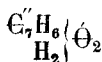


\*) Die schweflige Säure steht also zur Schwefelsäure in ähnlicher Beziehung, wie der Aldehyd zum Alkohol, sie ist gewissermaßen ein Halbaldehyd der Schwefelsäure. Aehnlich ist die Beziehung von salicyliger Säure zu Salicylsäure :

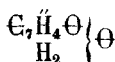
Saliretin



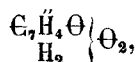
Saligenin



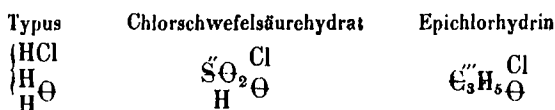
salicylige Säure



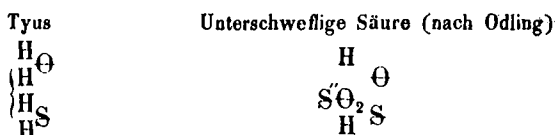
Salicylsäure



Demselben Typus (oder dem Nebentypus  $\text{HCl} + \text{H}_2\Theta$ ) gehört das Chlorschwefelsäurehydrat und das Epichlorhydrin an \*) :

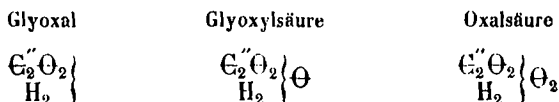


In ähnlicher Weise gehören gemischten Typen an :

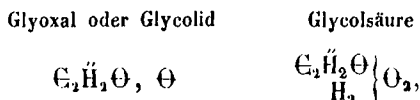


und

während das Saligenin der zugehörige Alkohol und das Saliretin der Aether, also das Anhydrid desselben zweiatomigen Radicals ist. In derselben Beziehung steht (wenn die neuerdings von Debus (diese Annalen CII, 20) gegebene Formel die richtige ist) die Glyoxylsäure zur Oxalsäure :

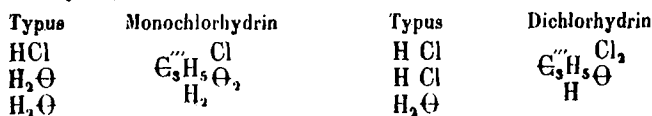


Das Glyoxal, nach der Auffassung Hydrür des zweiatomigen Radicals Oxalyl, könnte auch Anhydrid des Radicals  $\text{C}_2\text{H}_2\Theta$  sein, dessen Hydrat die Glycolsäure ist (Wurtz, diese Annalen CIII, 366) :

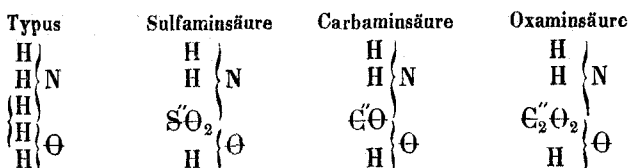


wenn nicht vielleicht eher das Glycolid dieses Anhydrid ist.

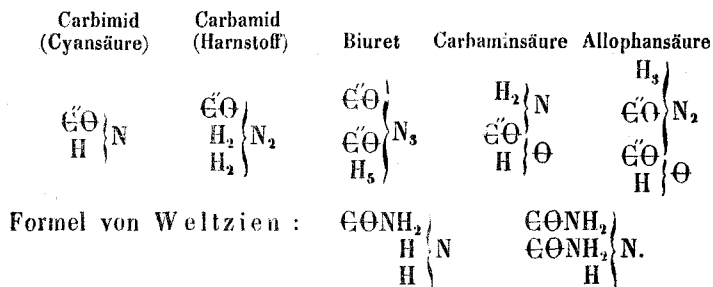
\*) Während die zwei andern Chlorhydrine, das Mono- und das Dichlorhydrin, aufzufassen sind :







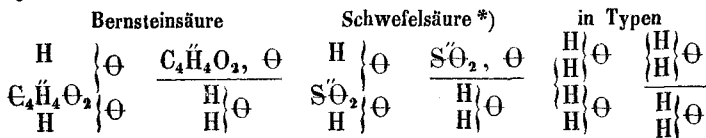
Die gegebenen Beispiele mögen genügen, um die Idee der Vereinigung mehrerer Molecüle durch mehratomige Radicale zu veranschaulichen. Ich füge nur die Formeln der stickstoffhaltigen Verbindungen des Radicals Carbonyl bei, weil gerade für diese, oder wenigstens einzelne derselben, in neuerer Zeit Formeln in Vorschlag gebracht worden sind\*), welche, ähnlich wie die der Sulfosäuren, nur um auf einfache Typen beziehen zu können, zu höchst complicirten Radicalen ihre Zuflucht nehmen



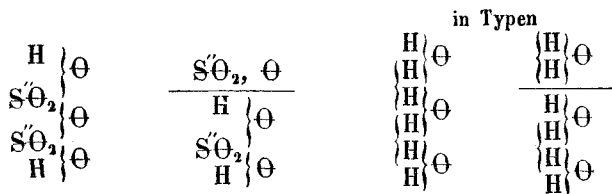
Die Theorie der mehratomigen Radicale giebt auch davon eine gewisse Vorstellung, warum zweibasische Säuren so leicht in Anhydride und Wasser zerfallen. Man kann sich nämlich denken, daß das zweiatomige Radical, welches vorher, indem es 2 Atome H in zwei verschiedenen Molecülen  $\text{H}_2\Theta$  vertrat, diese 2 Molecüle vereinigte, seine Stellung so ändert, daß es jetzt 2 Atome H, die demselben Molecül

\*) Weltzien, diese Annalen XCIV, 106 und C, 191.

H<sub>2</sub>Θ angehören, ersetzt; wodurch dann die Ursache des Zusammenhangs wegfällt und die Atomgruppe sich in 2 Molecüle spaltet, z. B. :



In ähnlicher Weise giebt das Nordhäuser Vitriolöl beim Erhitzen Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydrat \*\*) :

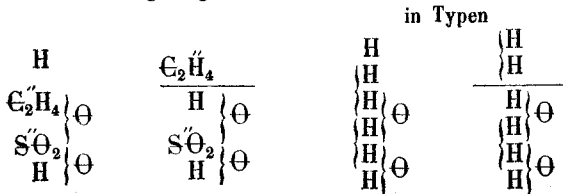


## II. *Gepaarte Verbindungen.*

Mit dem Namen „gepaarte Verbindungen“ hat man stets complicirter zusammengesetzte, durch gewisse Eigenthümlichkeiten im Verhalten ausgezeichnete Körper bezeichnet; für welche, fehlender Analogieen wegen, keine mit den herrschenden Ansichten zusammenhängende rationelle Formeln gegeben werden konnten; zu deren Darstellung man also zu Separathypothesen seine Zuflucht nahm.

\*) Marignac, Ann. de chim. et de phys. XXXIX, 184; diese Annalen LXXXVIII, 228.

\*\*) Die Bildung des ölbildenden Gases beruht, wie es scheint, auf einer ebensolchen Umlagerung der Atome der Isthionsäure :



Auf Wiederholung und Kritik der natürlicherweise schwankenden Ansichten über solche Verbindungen einzugehen scheint deshalb unnöthig; wir constatiren vielmehr einfach die Thatsache: Die s. g. gepaarten Verbindungen sind nicht anders zusammengesetzt, wie die übrigen chemischen Verbindungen; sie können in derselben Weise auf Typen bezogen werden, in welchen H vertreten ist durch Radicale; sie folgen in Bezug auf Bildung und Sättigungsvermögen denselben Gesetzen, die für alle chemische Verbindungen gültig sind. (Wie dies besonders von Beketoff\*) hervorgehoben worden ist.)

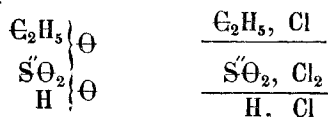
Als Beispiele gebe ich die Formeln einiger Sulfurylverbindungen:

	Typus	Schwefelsäure	Aethylschwefelsäure	Phenylschwefelsäure
I.	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \Theta \right.$	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \Theta \right.$	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \Theta \right.$	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \Theta \right.$
II.	Typus	Schweflige Säure	Methylunterschwefelsäure	Sulfobenzolsäure**)
	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \Theta \right.$	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \Theta \right.$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \Theta \right.$	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \Theta \right.$
III.	Typus			Sulfobenzid
	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$			$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

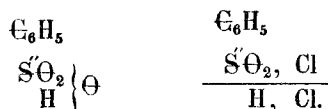
\*) Beketoff, Petersb. Acad. Bullet. XII, 369.

\*\*\*) Die Sulfobenzolsäure entspricht also vollständig dem Chlorschwefelsäurehydrat; das Sulfobenzid der wasserfreien Chlorschwefelsäure; man erhält die Formeln beider Körper, indem man an die Stelle des Cl in den Chlorschwefelsäuren das äquivalente Radical  $\text{C}_6\text{H}_5$  einsetzt. Andererseits erscheint das Sulfobenzid als 2 Mol. Benzol = 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , in welchen die 2 At. H vertreten sind durch das zweiatomige Radical Sulfuryl =  $\text{S}\Theta_2$ .

Eine charakteristische Verschiedenheit der Säuren I und II findet durch diese Anschauungsweise leicht Erklärung; die nämlich, daß die Säuren II eine größere Beständigkeit zeigen. In der That müssen alle die Reagentien, welche dem  $H_2\Theta$  Typus zugehörige Körper zersetzen, während sie dem  $H_3$  Typus zugehörige unzerstört lassen — die Chloride des Phosphors z. B., deren Wirkung darin besteht, daß sie an die Stelle des  $\Theta$  die äquivalente Menge Cl bringen — die Säuren I völlig zerstören, während sie bei den Säuren II eine weit weniger tief gehende Zersetzung veranlassen. So entsteht z. B. aus :



dagegen aus :

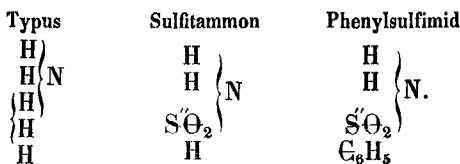


Aus der Sulfo-Benzolsäure entsteht also ein Chlorid der zwei vereinigt bleibenden Radicale  $S''\Theta_2$  und  $C_6H_5$ , die deshalb als Ein beständiges Radical, als *gepaartes* Radical erscheinen.

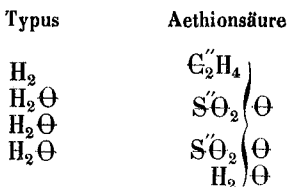
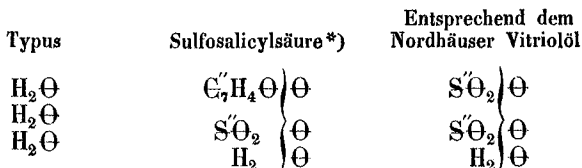
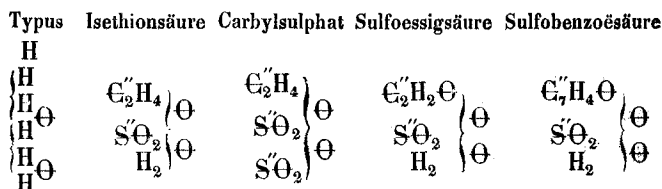
In derselben Weise können aufgefaßt werden z. B. :

Typus	Sulfaminsäure	Phenylsulfamin- säure	Sulfonaphthalidin- säure
$\begin{array}{l} H \\ H \\ (H) \\ (H) \\ H \end{array} \left\{ \begin{array}{l} N \\ \\ \\ \Theta \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} H \\ H \\ S''\Theta_2 \\ H \end{array} \left\{ \begin{array}{l} N \\ \\ \Theta \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \\ S''\Theta_2 \\ H \end{array} \left\{ \begin{array}{l} N \\ \\ \Theta \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} H \\ C_{10}H_7 \\ S''\Theta_2 \\ H \end{array} \left\{ \begin{array}{l} N \\ \\ \Theta \end{array} \right\}$
	Oxaminsäure	Aethyloxaminsäure	Oxamethan *)
	$\begin{array}{l} H \\ H \\ C_2''\Theta_2 \\ H \end{array} \left\{ \begin{array}{l} N \\ \\ \Theta \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} H \\ C_2H_5 \\ C_2''\Theta_2 \\ H \end{array} \left\{ \begin{array}{l} N \\ \\ \Theta \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} H \\ H \\ C_2''\Theta_2 \\ C_2H_5 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} N \\ \\ \Theta \end{array} \right\}$

\*) Die Aethyloxaminsäure, isomer mit dem neutralen Oxamethan, verhält sich wie eine *Einbasische* Säure, weil allgemein der H



Das Eintreten mehrerer zweiatomigen Radicale erzeugt natürlich complicirtere Typen, z. B.

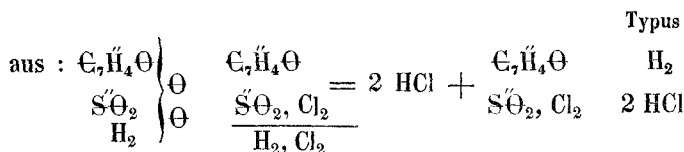


besonders leicht durch Metalle vertreten wird, der dem Typus  $\text{H}_2\Theta$  angehört.

\*) Die Bildung solcher Sulfosäuren (der Sulfobenzolsäure z. B.) kann in derselben Weise aufgefasst werden, wie das Zerfallen des Schwefelsäurehydrats zu Anhydrid und Wasser. Das zweiatomige Radical  $\text{S}''\text{O}_2$ , welches vorher die Stelle von 2 At. H im  $\text{H}_2\Theta$  einnahm, tritt jetzt an die Stelle von 1 At. H des Wassers und 1 At. H des Phenylwasserstoffs und hält so beide zusammen. — Ebenso entspricht die Bildung der Sulfosalicylsäure vollständig der Bildung des Nordhäuser Vitriolöls aus Schwefelsäurehydrat und wasserfreier Schwefelsäure.

Typus	Methionsäure (Disulfometholsäure)	Disulfoätholsäure	Disulfobenzolsäure
$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2\Theta \\ \text{H}_2\Theta \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}''\text{H}_2 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}''\text{H}_2 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{H}_2 \end{array}} \right\} \Theta$	$\begin{array}{c} \text{C}_2''\text{H}_4 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2''\text{H}_4 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{H}_2 \end{array}} \right\} \Theta$	$\begin{array}{c} \text{C}_6''\text{H}_4 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_6''\text{H}_4 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{H}_2 \end{array}} \right\} \Theta$

Wenn Phosphorpentachlorid auf eine solche Säure, auf Sulfobenzoësäure, z. B. einwirkt, so wird, wie bei allen Reactionen der Chlorverbindungen des Phosphors, der dem Wassertypus zugehörige  $\Theta$  durch die ihm äquivalente Menge Cl ersetzt; da aber der einatomigen Natur des Chlors wegen keine Ursache des Zusammenhaltens mehr stattfindet, so trennen sich 2 Molecüle HCl, und es entsteht :



Sulfobenzoylchlorid. Die Gruppe  $\text{C}_7\text{H}_4\Theta(\text{S}\Theta_2)$ , obgleich offenbar aus *zwei* Radicalen bestehend, erscheint also bei dieser Reaction als *Ein* (s. g. gepaartes) Radical.

Die amidartigen Verbindungen solcher Säuren müssen offenbar in ähnlicher Weise aufgefasst werden, z. B. :

Sulfobenzamid	Typus	Succinyl-sulfo- phenylaminsäure	Typus
$\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_4\Theta \\ \text{S}\Theta_2 \\ \text{H}_4 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_4\Theta \\ \text{S}\Theta_2 \\ \text{H}_4 \end{array}} \right\} \text{N}_2$	$\begin{array}{c} 2 \text{H}_3\text{N} \\ \text{H}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_4\Theta_2 \\ \text{S}\Theta_2 \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_4\Theta_2 \\ \text{S}\Theta_2 \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{N} \Theta$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{N} \Theta$

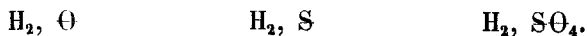
Wir geben gerne zu, dafs solche Formeln auf den ersten Blick etwas complicirt erscheinen und dafs sie namentlich ungehörlich viel Raum in Anspruch nehmen, aber man wird andererseits zugeben müssen, dafs sie besser als die gewöhn-

lich gebrauchten die Beziehungen der Körper ausdrücken, die durch sie dargestellt werden sollen.

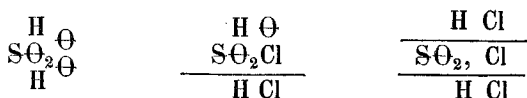
### III. Begriff von Radical.

Nach unserer Ansicht sind Radicale nichts weiter als die bei einer bestimmten Zersetzung gerade unangegriffen bleibende Reste. In ein und derselben Substanz kann also, je nachdem ein größerer oder geringerer Theil der Atomgruppe angegriffen wird, ein kleineres oder größeres Radical angenommen werden.

Wenn man z. B. die Salzzersetzungen der Schwefelsäure betrachtet, so führt dies, weil bei ihnen nur 2 At. H ausgetauscht werden können, zu dem Schlufs: die Schwefelsäure enthalte das Radical  $S\Theta_4$ ; sie erscheint dann als Wasser, in welchem der  $\Theta$  vertreten ist durch das Radical  $S\Theta_4$  und wird so vergleichbar mit dem Schwefelwasserstoff:

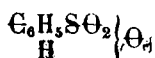


Betrachtet man dagegen die Einwirkung des  $PCl_5$ , so findet man, daß diese Gruppe ( $S\Theta_4$ ) 2 Atome Sauerstoff enthält, die durch Chlor vertretbar sind; man hat:

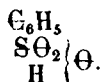


und man muß darnach in der Schwefelsäure das Radical  $S\Theta_2$  annehmen. Eine Zersetzung, die tiefer eingreift, zeigt uns also, daß die Gruppe, die bei anderen Reactionen unverändert bleibt (als Radical erscheint), nur die Verbindung eines anderen Radicals ist (Constitution der Radicale).

In ähnlicher Weise bleibt, wenn Phosphorpentachlorid auf Sulfobenzolsäure z. B. einwirkt, die Gruppe  $C_6H_5S\Theta_2$  unzersetzt und erscheint als Radical, so daß die Sulfobenzolsäure selbst die Formel erhält:



Die Entstehung der Säure aus Benzol und Schwefelsäure dagegen zeigt uns, daß die vorher als Radical erscheinende Atomgruppe zwei verschiedene Radicale enthält, so daß die Formel der Sulfobenzoesäure :



Die Annahme neuer (complicirt zusammengesetzter) Radicale in Verbindungen der Art ist also eben so berechtigt und zugleich eben so einseitig, wie die Theorie der Wasserstoffsäuren; sie berücksichtigt *eine* Art von Zersetzung und trägt dabei anderen offenbar eben so berechtigten Metamorphosen keine Rechnung.

#### IV. *Basicität der Radicale.*

Die Natur und besonders die Basicität der in bestimmten Reactionen unzersetzt bleibenden Reste (Radicale) ist wesentlich bedingt durch die Anzahl der in der angewandten Verbindung neben dem Radical enthaltenen, in chemischen Eigenschaften stark differirenden Atome.

Da nämlich diese in chemischer Natur contrastirenden Atome die Hauptursache der Zersetzung sind, so wird eine Substanz als Verbindung eines *einatomigen* Radicals erscheinen, wenn sie *ein* Atom eines Elementes enthält, das in seiner chemischen Natur mit dem Rest contrastirt.

Eben so wird eine Substanz, welche zwei solcher Atome (Cl z. B.) enthält, als Verbindung eines *zweiatomigen* Radicals erscheinen; und eine Zersetzung, die sie mit anderen Körpern erleidet, kann dann aufgefaßt werden als doppelter Austausch, bei welchem das *zweiatomige* Radical an die Stelle von *zwei* Atomen (H z. B.) getreten ist.



Dabei wird natürlich vorausgesetzt, daß solche in chemischer Natur differirende Atome an einer in der bestimmten Reaction wenigstens angreifbaren Stelle sich befinden.

Die einfachste Wasserstoffverbindung des (vieratomigen) Kohlenstoffs, das Sumpfgas,  $\text{C}_4\text{H}_4$  z. B., verhält sich selbst weder wie ein Radical, noch wie die Verbindung eines Radicals. Die Betrachtung des Sumpfgases als Methylwasserstoff ist nur schematisch; man kennt keine Reaction, durch welche aus Sumpfgas eine Methylverbindung erzeugt wird.

Wenn 1 Atom Kohlenstoff =  $\text{C}$  statt mit 4 At. H, mit 3 At. H und 1 At. Cl verbunden ist, und wenn das Chlor sich an einer angreifbaren Stelle befindet, so verhält sich die Verbindung wie das Chlorid eines *einatomigen* Radicals (Methyl).

In derselben Weise erscheint das Chloroform  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$  bei geeigneten Reactionen als Chlorid des dreiatomigen Radicals  $\text{C}_3\text{H}$  (Formyl).

Eben so ist  $\text{C}_2\text{H}_5$  einbasisch,  $\text{C}_2\text{H}_4$  zweibasisch und  $\text{C}_2\text{H}_3$  dreibasisch.

Durch Verlust von H entsteht also aus einem einatomigen Radical ein zweiatomiges, durch Verlust von 2 H ein dreiatomiges; und umgekehrt kann jeder Kohlenwasserstoff (freilich nur schematisch) betrachtet werden als Hydrür eines wasserstoffärmeren Radicals: das (zweiatomige) Elayl z. B. als Hydrür des dreiatomigen  $\text{C}_2\text{H}_3$ , das einatomige Aethyl als Hydrür des zweiatomigen Elayls u. s. w.

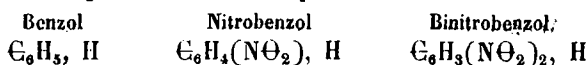
Wenn aller Wasserstoff des Sumpfgases durch Chlor ersetzt wird, der Kohlenstoff also (wie im Sumpfgas selbst) nur mit gleichartigen Atomen verbunden ist, entsteht ein Körper, der (wie das Sumpfgas) zu den Methylverbindungen nur in schematischer Beziehung steht und der sich nicht wie das Chlorid eines gechlorten Radicals verhält.

Aus diesen Betrachtungen ist klar, daß einatomige Radicale durch Eintritt von Chlor (oder chlorähnlichen Elementen oder Atomgruppen) in zweiatomige und resp. dreiatomige übergeben können.

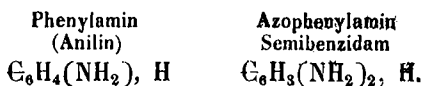
Freilich sind bis jetzt nur wenig solcher Uebergänge mit Sicherheit bekannt. Ich erinnere an die Bildung des Glycerins \*) aus Propylen und an die von Wurtz wenigstens wahrscheinlich gemachte Bildung von Amylglycerin aus einfach-gechlortem Chloramylen \*\*).

Weit zahlreicher sind die Uebergänge einatomiger Radicale in mehratomige durch Einwirkung der dem Chlor ähnlichen Atomgruppe  $\text{N}\Theta_2$ .

Benzol giebt z. B. mit Salpetersäure :



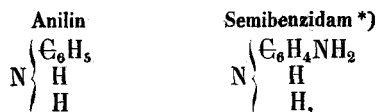
die beide als Substitutionsproducte von Phenylwasserstoff betrachtet werden können. Mit reducirenden Substanzen (Schwefelwasserstoff z. B.) geben beide



Mit demselben Recht, mit welchem die beiden ersteren Körper als Nitrosubstitutionsproducte betrachtet werden, können die beiden letzteren als Amidsubstitutionsproducte angesehen werden. Die Chemiker haben sich indess für das Anilin wenigstens bestimmt für die Eine Ansicht entschieden, sie betrachten es als  $\text{NH}_2$ , in welchem 1 At. H vertreten ist durch das einatomige Radical Phenyl; während das Semibenzidam entweder ohne rationelle Formel aufgeführt oder als Amidophenylamin betrachtet wird :

\*) Wurtz, Compt. rend. XLIV., 780; diese Annalen. CII, 339.

\*\*) Wurtz, Compt. rend. XLIII, 478; diese Annalen O, 119.

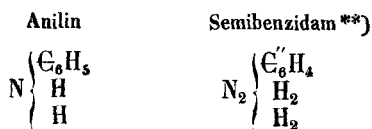


so dafs in einer und derselben Formel das Product von offenbar identischen Reactionen (Reduction der Nitrogruppe) auf zwei völlig verschiedene Arten ausgedrückt wird.

Die Beziehungen, welche zwischen den beiden Nitroproducten des Benzols und den zwei aus ihnen entstehenden ammoniakartigen Verbindungen stattfinden, treten am deutlichsten hervor, wenn man Nitrobenzol und Binitrobenzol statt als Nitrosubstitutionsproducte des Phenylwasserstoffs (was sie ihrer Entstehung nach sind) betrachtet als das Nitrit und Binitrit (den Chloriden entsprechend) der Radicale  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_4$ . Wobei durch Eintritt von  $\text{N}\Theta_2$  an die Stelle von H im einatomigen Radical  $\text{C}_6\text{H}_5$  das zweiatomige Radical  $\text{C}_6\text{H}_4$  entstanden ist.



Durch Reduction entstehen dann die dem Ammoniaktypus zugehörigen Verbindungen :

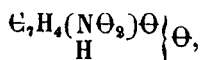


\*) Eine Formel, die der von Weltzien a. a. O. für den Harnstoff und das Biuret vorgeschlagenen vollständig entspricht :

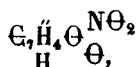


\*\*) Das Semibenzidam entspricht dann vollständig dem Carbamid (Harnstoff); und die Bildung des Harnstoffs aus Carbonylchlorid (Phosgen) und Ammoniak ist offenbar analog der Bildung des Semibenzidams aus Binitrobenzol :

In ganz ähnlicher Weise kann die Bildung der Benzaminsäure aufgefasst werden. Die Nitrobenzoesäure kann ihrer Entstehung nach betrachtet werden als Nitrosubstitutionsproduct :



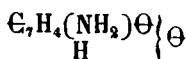
dem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff nach erscheint sie als :



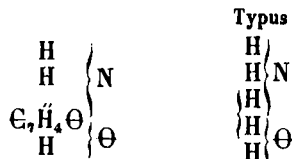
entsprechend dem Chlorschwefelsäurehydrat :



Durch Reduction entsteht aus ihr Benzaminsäure, die entweder als :



oder als :



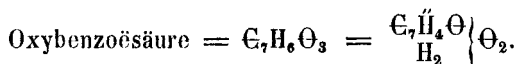
Amidobenzoësäure, oder als wirkliche Aminsäure des zwei-basisch gewordenen Radicals  $C_7H_4\Theta$  betrachtet werden kann.

Die Annahme dieses zweiatomigen Radicals wird einigermaßen gerechtfertigt durch die von Gerland \*) beobachtete Umwandlung, welche die Benzaminsäure mit salpetriger Säure

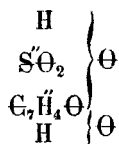
Phosgen	Binitrobenzol	Harnstoff	Semibenzidam
$C\Theta \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array} \right\}$	$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NO_2 \end{array} \right\}$	$N_2 \left\{ \begin{array}{l} C\Theta \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\}$	$N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_6H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\}$

\*) Diese Annalen XCI, 185.

erleidet; dabei entsteht nämlich (indem wie bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf andere Amide der dem Wassertypus zugehörige Körper erzeugt wird) Oxybenzoësäure, die offenbar dasselbe zweiatomige Radical enthält :



Derselbe Uebergang einatomiger in zweiatomige Radicale findet, wie es scheint, auch bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzoësäure (und auf Essigsäure) statt. Die Sulfobenzoësäure :



enthält dasselbe zweibasische Radical wie die Benzaminsäure und die Oxybenzoësäure, sie ist keine eigentliche Benzoylverbindung mehr, steht vielmehr zu den Benzoylverbindungen in derselben Beziehung, wie die Elaylverbindungen zu den Aethylverbindungen.

Ich bin nun weit davon entfernt, behaupten zu wollen, dafs die hier gegebene Anschauungsweise vor der gewöhnlichen in allen Fällen den Vorzug verdient; bin vielmehr der Ansicht, dafs beide Betrachtungsweisen gleich gerechtfertigt sind, und dafs man je nach den Metamorphosen, die man ausdrücken, und je nach den Analogieen, die man hervorheben will, bald der einen, bald der andern den Vorzug geben soll. In welcher Weise man thatsächliche Analogieen in Formeln ausdrückt, ist schliesslich von wenig Bedeutung; nöthig aber ist es, dafs man nicht Gegensätze da zu sehen vermeint, wo Analogieen stattfinden, und deshalb halte ich es für

unzulässig, für einzelne Körpergruppen ausschließlich die eine, für andere ausschließlich die andere Darstellungsweise zu gebrauchen, und so offenbare Analogieen in verschiedener Weise auszudrücken.

Heidelberg, 15. August 1857.

---

## Ueber ammoniakalische Kobaltverbindungen; nach W. Gibbs und F. Genth \*).

Die Verbindungen, welche bei Einwirkung von Sauerstoff auf ammoniakalische Koballösungen entstehen, sind namentlich in den letzten Jahren der Gegenstand der Untersuchungen mehrerer Chemiker gewesen. L. Gmelin \*\*) hatte 1822 zuerst den Farbenwechsel beschrieben, welchen solche Lösungen an der Luft stehend zeigen; er glaubte, in den gebräunten Flüssigkeiten sei eine Kobaltsäure enthalten. Dingler \*\*\*) , welcher später die Menge des absorbirten Sauerstoffs zu bestimmen suchte, kam zu dem Schlufs, diese Kobaltsäure enthalte 2 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Kobalt. Winkelblech †) bestritt die Existenz einer Kobaltsäure in diesen Lösungen und wies nach, dafs in ihnen Kobalt- sesquioxyd enthalten ist, ohne indess weiter die Zusammensetzung der darin enthaltenen Verbindungen aufzuklären.

---

\*) Im Auszug aus einer in den *Smithsonian Contributions to Knowledge* (Washington, December 1856) veröffentlichten Abhandlung.

\*\*) *Neues Journal der Chemie u. Physik*, neue Reihe, V, 235.

\*\*\*) *Kastner's Archiv* XVIII, 249.

†) *Diese Annalen* XIII, 148, 253.