

Die Suche nach der Struktur organischer Verbindungen: Auguste Laurents Kernhypothese und deren Adaption durch Leopold Gmelin

Dr. Klaus-D. Röker, Schuhmachers Weg 11, 30826 Garbsen
<roeker@t-online.de>

Die Struktur der organischen Verbindungen war zu Beginn des 19. Jahrhunderts eine der großen Fragestellungen der Chemie. Für die anorganischen Stoffe hatte sich die dualistische Sichtweise von Berzelius (1799-1848) allgemein durchgesetzt, die die aus Elektrolyseversuchen bekannten elektrochemischen Kräfte als Ursache für die Verbindungsbildung erkannte. Die Versuche von Berzelius, dieses Prinzip auch auf die organischen Verbindungen zu übertragen, erwiesen sich als wenig überzeugend. Die in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts lebendige Vitalismus-Vorstellung wies den organischen Verbindungen zunächst eine Sonderstellung zu.

Man erkannte die organischen Verbindungen zwar als eigenständige Klasse, tat sich aber mit deren Definition schwer. In seinem Handbuch der theoretischen Chemie von 1817 schreibt L. Gmelin (1788-1853), „dass der Unterschied zwischen anorganischen und organischen Verbindungen eher gefühlt als definiert werden könne“.¹ Die Struktur der organischen Verbindungen lag völlig im Dunkeln. Noch im Jahre 1835 war die Lage nicht wesentlich besser: Wöhler (1800-1882) vermerkte in einem Brief an Berzelius:

Die organische Chemie kann einen jetzt ganz toll machen. Sie kommt mir wie ein Urwald der Tropenländer vor, voll der merkwürdigsten Dinge, ein ungeheures Dickicht, ohne Ausgang und Ende, in das man sich nicht hinein wagen mag.²

J. Dumas (1800-1884) und P. Boullay (1777-1869) sahen 1827 im „ölbildenden Gas“,³ dem Ethen, das grundlegende Strukturelement der organischen Chemie.⁴ Diese Vorstellungen wurden unter dem von Berzelius geprägten Namen Aetherintheorie bekannt,⁵ heftig und kontrovers diskutiert und schließlich auch von Dumas selbst als nicht umfassende Theorie verworfen.⁶

Aufgrund ihrer berühmten Arbeit „Untersuchungen über das Radikal“⁷ der Benzoesäure“ gelangten Wöhler und Liebig (1803-1873) 1832 zur Überzeugung, „im

dunkeln Gebiete der organischen Natur einen lichten Punkt“ gefunden zu haben.⁸ Liebig und Wöhler konnten zeigen, dass bei den chemischen Reaktionen von Benzoesäure und deren Derivaten die Gruppierung $14C + 10H + 2O$, die sie als „Benzoyl“-Radikal bezeichneten, offensichtlich erhalten bleibt.⁹ Die von Liebig und Wöhler begründete Radikaltheorie sah in unveränderlichen, zusammengesetzten organischen Radikalen die Entsprechung zu den Elementen der anorganischen Chemie. Die Radikaltheorie ging davon aus, dass auch die organischen Körper dual aufgebaut seien: Das zusammengesetzte Radikal besaß die Rolle eines Elements der anorganischen Chemie, zum Radikal gehörte aus Gründen der Elektroneutralität eine zweite Gruppierung. Berzelius sah sich in seinen Vorstellungen glänzend bestätigt und einen neuen Tag für die Chemie anbrechen.¹⁰ Wegen der Bedeutung des neuen Radikals schlug er vor, diesem den Namen Proin (griech.: Anfang des Tages) oder Orthrin (griech.: Morgendämmerung) zu geben.¹¹ Liebig definierte die organische Chemie als Chemie der zusammengesetzten Radikale.¹²

Von Dumas war 1834 beobachtet worden, dass in bestimmten organischen Verbindungen Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden kann.¹³ Dumas erkannte, dass die Grundlagen für eine umfassende Theorie der organischen Verbindungen noch nicht vorlagen:

Une théorie générale des combinaisons organiques n'est pas chose proposable aujourd'hui. Celui qui découvrirait, par une vue quelconque, le mode d'après lequel il convient d'envisager les composés organiques en général, livrerait à la discussion des chimistes une opinion sans preuve...¹⁴

Unter dem Einfluss von Laurent entwickelte sich die Substitutionstheorie. Diese „unitarische“ Theorie, die von einem einheitlichen organischen Gesamtkörper und nicht mehr von einem dual aufgebauten ausging, widersprach der Unveränderbarkeit der Radikale in der „dualistischen“ Theorie gemäß der Sichtweise von Berzelius, Liebig und Wöhler. Die Vertreter von Radikal- und Substitutionstheorie lieferten sich äußerst emotionale Auseinandersetzungen, die auch in der wissenschaftlichen Literatur ihren oftmals recht polemischen Niederschlag fanden.¹⁵

Hinsichtlich der Elementaranalysen der organischen Verbindungen bestand allgemein große Unsicherheit. Liebig versuchte im Jahre 1836 den damaligen „vertrauenswürdigen“ Stand des Wissens unter dem Titel „Elementar-Zusammensetzung der bisher zerlegten Substanzen organischen Ursprungs, nach den zuverlässigeren Angaben“ in den Annalen zusammenzufassen.¹⁶ In seiner Vorbemerkung führt er dabei bittere Klage über die vielfach geringe Qualität der Analysen und die vorschnellen Veröffentlichungen der Resultate. Die Liste enthält 331

Stoffklasse	Anzahl der analysierten organ. Verbindungen
Stickstofffreie Säuren	58
Stickstofffreie, indifferente Substanzen	198
Stickstoffhaltige Substanzen	--
Basen	35
Stickstoffhaltige Säuren	22
Amide und verwandte Substanzen	18

Tab. 1: Anzahl der Stoffe, die von Liebig 1836 in den von ihm definierten Stoffklassen als vertrauenswürdig analysiert angesehen wurden.

organische Verbindungen, die gemäß der in Tabelle 1 angegebenen Systematik aufgeführt werden.

Die Anordnung der Atome in den organischen Verbindungen war unklar. Nach Laurent (1807-1853) gab es seinerzeit zwei wesentliche Denkrichtungen:¹⁷ Einige Chemiker gingen entsprechend der dualen Sichtweise wie Berzelius davon aus, dass die positiv und negativ geladenen Gruppen durch elektrische Kräfte zusammengehalten würden. Roscoe (1833-1915) und Schorlemmer (1834-1892) schreiben 1884 in ihrem Lehrbuch,

dass man früher annahm, dass die verschiedenen Atome, welche ein Molekül bilden, dadurch zusammengehalten werden, dass ein jedes alle anderen oder eine gewisse Anzahl derselben anzieht, welche wieder eine gegenseitige Anziehung auf es ausüben und an seinem Platze halten.¹⁸

Die andere Sichtweise war, dass die Anordnung der Atome in irgendeiner Weise geometrisch denen der jeweiligen Kristalle entspräche. Zwar gab es auch bereits konkretere Spekulationen über die Anordnung der Atome im Raum (z.B. von Ampère), diese fanden aber wenig Beachtung, da keinerlei Beziehung zum Reaktionsverhalten aufgezeigt werden konnte.¹⁹

Der französische Chemiker Auguste Laurent (1807-1853), ein Schüler von Dumas, war als Absolvent der École des Mines in Paris vom Kristallographen Häüy

Auguste Laurent

* 1807 in La Folie (Langres), † 1853 in Paris



Abb. 1.²⁰ Auguste Laurent.

- 1826 Studium an der École des Mines, Abschluss als Ingénieur (1830)
- 1831 Répétiteur für Chemie an der École centrale des arts et des métiers, Assistent von Dumas
- 1833 Leitung Analytik der Porzellanfabrik Sèvres
- 1837 Promotion an der Sorbonne
- 1838 Professor in Bordeaux (bis 1848)
- 1843 Kurzer Aufenthalt bei Liebig in Gießen
- 1848 Münzprüfer in Paris
- 1851 Eröffnung „École de chimie pratique“ in Paris gemeinsam mit Gerhardt
- 1853 Veröffentlichung des Lehrbuchs *Méthode de Chimie* (posthum)

(1743-1822) beeinflusst, der die verwirrende Fülle von Kristallen auf einige, wenige Kerne (*formes primitives*) zurückführte.²¹

1836 veröffentlichte Laurent in den *Annales de Physique et Chimie* einen Beitrag mit dem Titel „Théorie des Combinaisons Organiques“, in welchem nun erstmals konkrete Vorstellungen zur räumlichen Anordnung der Atome in organischen Verbindungen unter Berücksichtigung der chemischen Reaktionsfähigkeit der Verbindungen dargelegt wurden:²² Laurent glaubte, dass alle organischen Verbindungen auf so genannte Kohlenwasserstoff-Stammkerne (*noyaux fondamentaux*) zurückgeführt werden können,²³ welche als Neutralkörper anzusehen seien. Diese Stammkerne können chemisch reagieren, z.B. mit Chlor oder Sauerstoff, dabei verlieren sie *peu à peu* ihren Wasserstoff. Dieser wird im Stammkern entsprechend seinem Äquivalent durch den dehydrogenierenden Körper (z.B. Chlor oder Sauerstoff) ersetzt. Die im Kern substituierten und damit von den Stammradikalen „abgeleiteten Kerne“ (*noyaux dérivés*) sind ebenfalls Neutralkörper. Die bei den Substitutionsreaktionen entstehenden Reaktionsprodukte wie Chlorwasserstoff oder Wasser können entweichen oder sich außen an die abgeleiteten Kerne anlagern. Auch diese neuen Verbindungen sind Neutralkörper.

Dumas hatte beobachtet, dass beim Ersatz von Wasserstoff durch Chlor in Paraffinen die chemischen Eigenschaften der organischen Verbindungen ähnlich blieben. Laurent führte dieses nun darauf zurück, dass bei den Dumas'schen Versuchen die Substitution im Stammkern oder im abgeleiteten Kern erfolgt, die nur geringe Reaktionsfähigkeit aufweisen. Die bei vielen Verbindungen beobachtete höhere Reaktivität erklärte Laurent damit, dass Stammkerne und abgeleitete Kerne außerhalb des eigentlichen Kerns Sauerstoff, Wasserstoff oder Halogen anlagern und dass diese dann im Sinne von Säuren oder Basen reagieren. Als Beispiel sei hier die Interpretation der Umsetzung von Ethen (Bezeichnung bei Laurent: *hydrogène bicarboné, éthérène, C⁸H⁸*),²⁴ mit Chlor zum 1,2-Dichlorethan (Laurent: *liqueur des Hollandais*) angegeben:²⁵

L'hydrogène bicarboné se combine avec le chlore et donne de la liqueur des Hollandais, dont je représente la formule par C⁸H⁶Cl²+H²Cl² [...]. La place que H²Cl² occupe dans la combinaison fait voir qu'on peut l'enlever par la potasse, tandis que le chlore qui est dans le radical résiste à cet agent.²⁶

Laurent vermutete, dass im „*liqueur des hollandais*“ (1,2-Dichlorethan) zwei Wasserstoffe des Stammkerns C⁸H⁸ durch Chlor ersetzt werden und den abgeleiteten Kern C⁸H⁶Cl² bilden, woran sich H²Cl² unter Bildung der Verbindung C⁸H⁶Cl²+H²Cl² anlagert.²⁷ Als Beleg sieht Laurent die Reaktion des 1,2-Dichlorethans mit Kalilauge, bei der in seinem Modell nur das Hüllen-Chloratom aus dem „*liqueur des hollandais*“ entfernt werden kann. Laurent beschreibt hier die Bildung von Chlorethen bei der Eliminierung von HCl aus 1,2-Dichlorethan, eine doppelte Chlor-Eliminierung zum Ethen war nicht bekannt.²⁸

Bei Säuren wird an die Außenhülle des Stammkerns nach Laurent Sauerstoff angelagert; die Substitution von Wasserstoff durch Sauerstoff im Stammradikal verursache dagegen keine Säurewirkung: Damit wurde erstmals die Position eines Atoms in einem Molekül als bestimmend für das chemische Verhalten angesehen:²⁹ „... l'acidité ne dépendant nullement du rapport du carbone et de l'hydrogène à l'oxygène, mais seulement de la place celui-ci.“³⁰ Die Laurentsche Kerntheorie erlaubt auch die Beschreibung von Abbaureaktionen. Als Beispiele führt Laurent die „energische“ Oxidation bzw. Chlorierung von Ethen zu Ameisensäure bzw. zu Chloroform an:

L'hydrogène carboné soumis à une oxidation ou une chloruration plus énergique, donne de l'acide formique ou du chloroforme que je représente par: C⁸H⁴O²+O⁴ et C⁸Cl⁸+H⁴Cl⁴. Mais ici l'oxygène ou le chlore, en augmentant dans la combinaison, ont forcé le radical à se diviser en deux; car d'après leur capacité de saturation et de la densité de leurs vapeurs, les deux corps précédents doivent être représentés ainsi: C⁴H²O+O² et C⁴Cl⁴+H²Cl².³¹

Durch Spaltung der Kerne des *Ethérène*-Typs (C^8H^8) bilden sich jeweils zwei abgeleitete Kerne des *Méthylène*-Typs: Ameisensäure $C^4H^4O+O^2$ bzw. $C^4Cl^4+H^2Cl^2$.

Obwohl es nahe liegen sollte, die Vorstellungen der Kerntheorie graphisch darzustellen, hat Laurent dies nicht getan.³² Allerdings erläuterte er im Rahmen seiner Prioritätsauseinandersetzungen mit Dumas der *Académie des Sciences* seine Vorstellungen sehr detailliert.³³ „Pour mieux comprendre ma théorie, je traduirai ma pensée par une figure géométrique.“³⁴ Laurent beschrieb als Modell für einen Stammkern $C^{32}H^{32}$ ein sechzehneckiges, rechtwinkliges Prisma, dessen Polygon-Ecken durch Kohlenstoffatome besetzt sind. Zwischen den Kohlenstoffatomen befinden sich auf der Ober- und Unterseite des Prismas jeweils Wasserstoffatome (Abb. 2). Wenn an den Stammkern Wasser angelagert wird, dann wird dieses so an Ober- und Unterfläche zu $C^{32}H^{32}+2H^2O$ addiert, dass sich pyramidenförmige Strukturen ergeben. Das Reaktionsprodukt ist ein neutrales „Hydrat“ (Abb. 3). Laurent führte aus, dass man durch bestimmte Reaktionen die Körper wieder spalten könne: So kann man das Wasser aus $C^{32}H^{32}+2H^2O$ entfernen, dabei erhält man wieder den Stammkern $C^{32}H^{32}$.

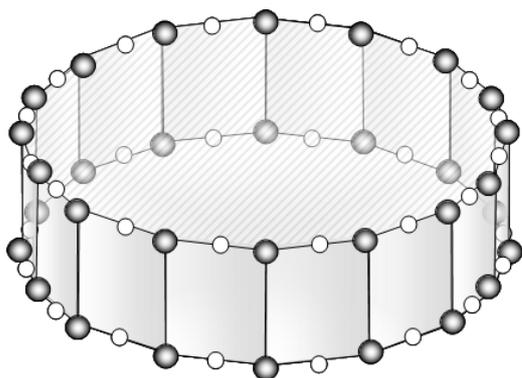


Abb. 2:³⁵ „Stammkern $C^{32}H^{32}$ “.

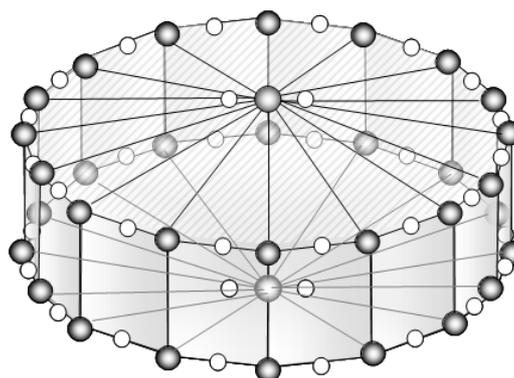


Abb. 3: Anlagerung von Wasser an den Stammkern zu $C^{32}H^{32}+2H^2O$.

Analog wie zuvor beim Stammkern *Ethérène* (C^8H^8) ausgeführt, beschrieb Laurent auch die Chlorierung, wobei 2 Wasserstoffatome im Kern durch Chlor substituiert und Chlorwasserstoff an Ober- und Unterseite der Pyramide eingelagert werden (Abb. 4). Durch Kalilauge kann der Chlorwasserstoff an der Oberfläche des Kerns entfernt werden; die Chloratome im Kern werden durch die Kalilauge nicht angegriffen.

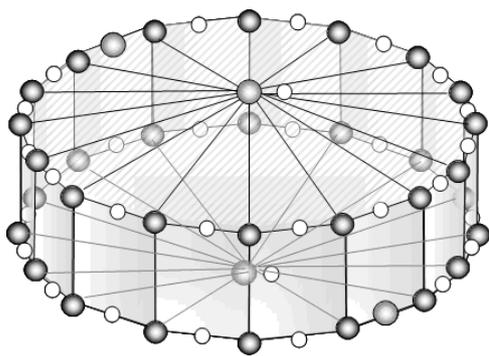


Abb. 4: Anlagerung von 2 HCl an den abgeleiteten Kern $C^{32}H^{30}Cl^2$ zu $C^{32}H^{30}Cl^2 + H^2Cl^2$.

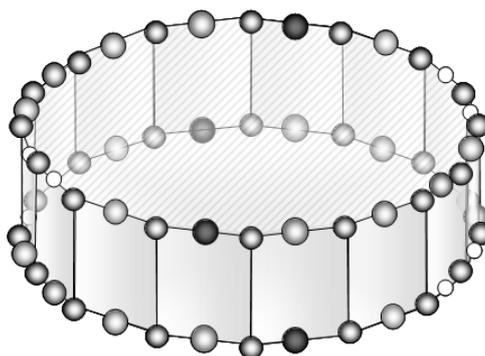


Abb. 5: Abgeleiteter Kern $C^{32}H^8O^8CN^4Br^4Cl^4I^4$.



Schließlich stellte sich Laurent von $C^{32}H^{32}$ abgeleitete, hypothetische Kerne vor, bei denen Sauerstoff, Brom, Chlor, Iod und Cyan in den Kern eingetreten sind. Diese sollten nach wie vor dem Stammkern vergleichbar sein (Abb. 5).³⁶

Die Laurentsche Kerntheorie begründete ein neues Denken in der Chemie: Indem sie auch die Kerne als veränderlich ansah, vereinigte sie Elemente der Liebig-Wöhlerschen Radikaltheorie und der Dumas'schen Substitutionstheorie. Die Kerntheorie stieß auf erbitterten Widerstand aus beiden wissenschaftlichen Lagern und fand keine allgemeine Anerkennung. Mit Dumas, Laurents früherem Lehrer, entwickelte sich eine langwierige, emotionale Kontroverse. Liebig und Berzelius sprachen der Kerntheorie die Wissenschaftlichkeit ab. In einem Brief an Berzelius schrieb Liebig am 14. Oktober 1837:

Ich habe soeben eine lange und ausführliche Kritik der Theorie des Herrn Laurent publicirt, eine Ansicht, welche in der Chemie nicht auf feststehenden Thatsachen beruht, ist in der That ein Fluch für die Wissenschaft, sie gebärt stets neue Irrthümer und vernichtet die wahre Forschung. L. s Theorie ist das Kind der Theorie des ölbildenden Gases, für dessen Vorhandens ein im Aether wir eigentlich nur unbegründete Meinungen aber keine Thatsachen haben, man sieht aber sehr deutlich, dass wir das Recht verlieren, anderen ebensowenig begründeten Ansichten die Thüre zu verschliessen, wenn wir der ersteren nicht das Leben rauben. Diess sieht denn auch Dumas ein, und diess ist die Hauptursache, dass er zu unsern Fahnen übergeht.³⁷

Berzelius bezeichnete die Laurentschen Arbeiten als „Nebel-Chemie“.³⁸ Laurent galt zudem als spekulativer Theoretiker und war als Experimentator nicht unumstritten. Berzelius hielt es daher auch nicht für notwendig, in seinem Jahresbericht über die Kerntheorie zu referieren.³⁹ Als Unterstützer der Kerntheorie fand sich allerdings zunächst Gerhardt (1816-1856), der spätere Begründer der Typenlehre, mit dem Laurent ein freundschaftliches Verhältnis verband.⁴⁰ Bemerkenswerterweise wies Gerhardt auch auf Fehler in Laurents Darstellung hin.⁴¹

Laurent benutzte eine eigene, recht komplizierte Nomenklatur, die nach Ladenburg „fast nur von ihm gebraucht wurde“.⁴³ Seine neuartige Klassifikationssystematik für die organischen Verbindungen war dagegen zukunftsweisend: Er ordnete die organischen Verbindungen jeweils denen von ihm angenommenen Stammkernen zu, der Begriff der Reihe (franz.: *série*) tritt erstmals auf. Laurent verließ damit die bisher üblichen Systematiken und schuf gleichzeitig die Grundlagen, auf die sich später auch Beilstein (1838-1908) in seinem berühmten Handbuch (1881) stützen sollte.⁴⁴

Leopold Gmelin

* 1788 in Göttingen, † 1853 in Heidelberg



Abb. 6:⁴² Leopold Gmelin.

- 1804 Studium der Medizin und Chemie in Tübingen und Göttingen
- 1812 Promotion im Fach Medizin in Göttingen bei Stromeyer
- 1813 Habilitation im Fach Chemie mit einer Arbeit über das Mineral Häüyn, Privatdozent in Heidelberg
- 1815 Besuch in Paris (Kontakt mit Gay-Lussac, Thénard, Häüy, Vauquelin)
- 1817 Ordentlicher Professor der Medizin und Chemie an der Universität Heidelberg, erste Auflage des *Handbuchs der theoretischen Chemie*
- 1822 Entdeckung des roten Blutlaugensalzes
- 1825 Synthese der Krokonsäure aus Kohlendioxyd und Kalium
- 1843 4. Auflage des Handbuchs unter dem Titel *Handbuch der Chemie*, ab der 5. Auflage (1852) wurde nur der anorganische Teil weitergeführt

Leopold Gmelin (1788-1853),⁴⁵ der einer berühmten Wissenschaftler-Familie entstammte, gab von 1817 an ein *Handbuch der theoretischen Chemie* heraus, dessen anorganischer Teil sich als „der Gmelin“ zum umfangreichsten und bedeutendsten anorganisch-chemischen Sammelwerk der Welt entwickeln sollte und bis 1997 in gedruckter Form erschien.⁴⁶ Von 1842 an erschien die 4. Auflage des Werks unter dem Titel *Handbuch der Chemie*, der erste Band der organischen Chemie wurde 1848 herausgegeben, er enthielt die Kapitel „Organische Chemie im Allgemeinen, organische Verbindungen mit 2 und 4 Atomen Kohlenstoff“.

Gmelin war offenbar sehr unsicher hinsichtlich der zu wählenden Systematik der organischen Verbindungen: Wöhler erwähnt in einem Brief an Berzelius am 21. Oktober 1841:

L. Gmelin ist vor einigen Tagen hier gewesen und lässt Dich schönsten grüßen. Das erste Heft der neuen Auflage seines Handbuchs (allgemeine chemische und physikalische Verhältnisse) ist bereits erschienen. Er ist in Verzweiflung welches System er für die organische Chemie anwenden soll.⁴⁷

Zur Verwunderung zumindest der deutschen Chemiker entschied er sich für die Laurentsche Systematik der Stammradikale. Sicher ist auch bei Gmelin ebenso wie bei Laurent der Einfluss von Häuys kristallographischen Strukturvorstellungen anzunehmen. Gmelin hatte Häüy bei einem Besuch in Paris kennengelernt und sich darüber hinaus mit einer Arbeit über das nach dem französischen Wissenschaftler benannte Mineral Häüy habilitiert.

Berzelius schreibt am 24. Dezember 1846:

Ich habe das erste Heft von Gmelins organischer Chemie bekommen. Ich bewundere wirklich Gmelins Talent, alles, was an Gutem und Schlechtem veröffentlicht worden ist, in ziemlich konzentrierter Form zu sammeln und abzuschreiben. Es wird ein unschätzbares Buch und würde es noch mehr werden, wenn er dabei nicht versuchte, durch eigene Ansichten Anleitungen zu geben, denn sie gehen fast immer ins Blaue hinein. Mancher hat viel verkehrter *raisonniert* als Gmelin, aber sicher Niemand einfältiger als er.⁴⁸

Gmelin begründete die Übernahme des Ordnungssystems nach Laurent, indem er die Berzeliussche Radikaltheorie und die Laurentsche Kerntheorie an ausgewählten Beispielen gegenüberstellt:

Jetzt nach Ausarbeitung des ersten Bands [der organischen Verbindungen; Anm. d. Verf.] finde ich keinen Grund, meine Wahl zu bereuen, sondern überzeuge mich immer mehr, dass die Kerntheorie bei consequenter Durchführung die Ver-

bindungen in eine naturgemäße Ordnung bringt, welche so leicht zu übersehen ist, als es die außerordentliche Mannigfaltigkeit der Verbindungen nur immer erlaubt. [...] Die eigentliche Schwierigkeit bei der Eintheilung nach der Kerntheorie liegt übrigens nicht sowohl in dieser selbst, als vielmehr in der Mangelhaftigkeit unserer Kenntnisse von vielen Verbindungen.⁴⁹

Gmelin hielt die Kerntheorie ohnehin für nicht hinreichend gewürdigt:

Die Laurentsche Theorie ihren wichtigern Lehren nach hier mitzutheilen, hielt ich mich um so mehr verpflichtet, je weniger sie bis jetzt, besonders in Deutschland, die verdiente Beachtung gefunden hat. Wer dieselbe einer Prüfung unterwirft, wird, wenn er auch nicht in allen Einzelheiten beipflichten kann, doch zugestehen, dass die Kerntheorie die umfassendste und einfachste Übersicht der Tausenden von organischen Verbindungen gewährt, und dieselben in die natürlichsten Familien oder Reihen vereinigt.⁵⁰

Gmelin stellte in seinem Handbuch deutlich weitergehendere „Vermuthungen über die gegenseitige Stellung der Elementaratome im zusammengesetzten Atom“ einer organischen Verbindung als Laurent an.⁵¹

	H	C	O
Heutige Werte	1	12	16
Laurent (1837)	1	6	16
Gmelin (1848)	1	6 8	

Tab. 2: Atommassen bei Laurent und Gmelin.

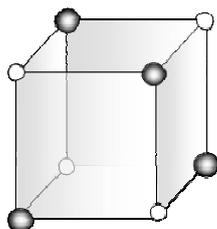
Zwischen den empirischen Formeln von Laurent und Gmelin bestehen aufgrund der unterschiedlich angenommenen Atommassen systematische Unterschiede (Tab. 2); z.B. wurde Wasser von Laurent mit H^2O ($H=1$, $O=16$), von Gmelin hingegen mit HO ($H=1$, $O=8$) angegeben. Die heute verwendeten Atommassen – ebenso die eindeutige Differenzierung zwischen Atomen und Molekülen – setzten sich allgemein erst nach dem Karlsruher Kongress (1860) durch.⁵²

In seinem Handbuch stellte Gmelin „Vermuthungen“ zur Raumstruktur von organischen Verbindungen vor, die sich an den Laurentschen Vorstellungen orientierten. Auch Gmelin hatte auf die graphische Darstellung seiner Vorstellungen verzichtet, zur Veranschaulichung fordert er auf:

Die Leser, welche sich diese Betrachtungen möglichst anschaulich machen wollen, werden ersucht, Kugeln aus verschieden gefärbtem Wachs darzustellen, welche die Atome der verschiedenen Elemente vorstellen.⁵³

Gmelins Beschreibungen sind für die graphische Umsetzung hinreichend präzise:

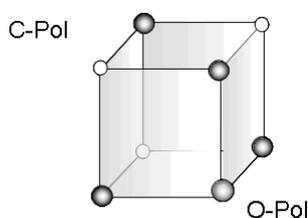
Aethen (ölbildendes Gas) = C^4H^4 diene als Beispiel. Es hat vielleicht die Gestalt eines Würfels, von welchem 4 Ecken aus C-Atomen und die 4 diametral entgegengesetzten aus H-Atomen bestehen (Abb. 7).⁵⁴



Gmelin	Moderne Bezeichnung
Aethen	Ethen
C^4H^4 = Stammkern	C_2H_4

Abb. 7.

Durch Substitution eines Wasserstoffs durch Sauerstoff beim Stammkern Aethen (C^4H^4) erhält man den abgeleiteten Kern C^4H^3O . Gmelin bezeichnet die Sauerstoff-Ecke des Kubus als O-Pol und die entgegengesetzte Ecke als C-Pol (Abb. 8):



Gmelin	Moderne Bezeichnung
C^4H^3O = abgeleiteter Kern	-

Abb. 8.

Die rationelle Formel des Weingeistes wäre dann = C^4H^3O, H^3O ,⁵⁵ d.h. an dem angeleiteten Kern C^4H^3O haben sich ausserhalb noch 3 H und 1 O angelagert. Die 3 H haben sich vermöge ihrer besonders grossen Affinität zum O auf die Würfelflächen gesetzt, deren Ecken das O-Atom bildet, das äussere O-Atom hat sich auf das dem O-Atom diametral gegenübergesetzte C-Atom, den Kohlenstoffpol gesetzt, weil es nach dieser Stelle vermöge der vereinten Wirkung der C- und H-Atome am stärksten angezogen werden muss (Abb. 9).⁵⁶

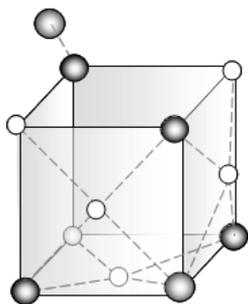


Abb. 9.

Gmelin	Moderne Bezeichnung
Weingeist C^4H^3O, H^3O abgeleiteter Kern + H^3O	Ethanol C_2H_5OH

Die rationelle Form des Aldehyds wäre demnach C^4H^3O, HO ; das H-Atom ist auf dem O-Atom des Kerns befestigt, und das O-Atom auf dem C-Pol. Das HO ist keineswegs = Aq; denn H und O befinden sich auf den entgegengesetzten Polen des Würfels (Abb. 10).⁵⁷

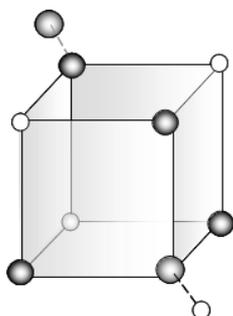


Abb. 10.

Gmelin	Moderne Bezeichnung
Aldehyd C^4H^3O, HO abgeleiteter Kern + HO	Ethanal C_2H_4O

Die Essigsäure, $C^4H^4O^4$, wäre damit zu betrachten als C^4H^3O, HO^3 [...]. Es lagern sich 3 O auf die 3 Würfelflächen, die bloss aus C- und H-Atomen bestehen, und 1 H auf das O-Atoms des Kerns (Abb. 11).⁵⁸

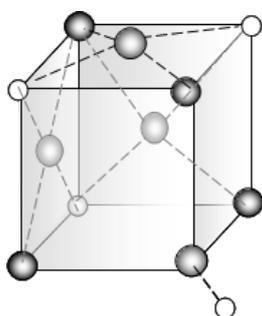
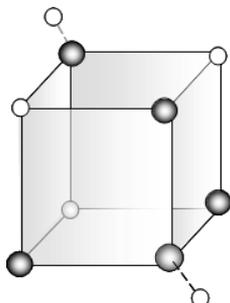


Abb. 11.

Gmelin	Moderne Bezeichnung
Essigsäure C^4H^3O, HO^3 abgeleiteter Kern + HO	Essigsäure $C_2H_4O_2$

Gmelin ordnete auch den Aether in die vom Stammkern Aethylen abzuleitenden Verbindungen ein. Diese Eingruppierung ist auf die für Sauerstoff angenommene Atommasse von 6 zurückzuführen (Abb. 12).



Gmelin	Moderne Bezeichnung
Aether	Diethylether
C^4H^3O, HH	$C_4H_{10}O$
abgeleiteter Kern + HH	

Abb. 12.

Die Raumstrukturen von Gmelin erlauben auch die Darstellung von Reaktionsmechanismen: „Mittels dieser Formeln lassen sich viele Umwandlungen in der Aethenreihe am genügendsten erklären...“⁵⁹ Gmelin beschreibt so die Oxidation vom Weingeist (Ethanol) über den Aldehyd (Ethanal) (Abb. 13) zur Essigsäure (Abb. 14) sowie die Bildung der „Verbindung von Kali mit hypothetisch trockener Essigsäure“ (Kaliumacetat) (Abb. 15) und die Chlorierung von Essigsäure zur „Chloressigsäure“ (1,2,3-Trichloressigsäure) (Abb. 16).

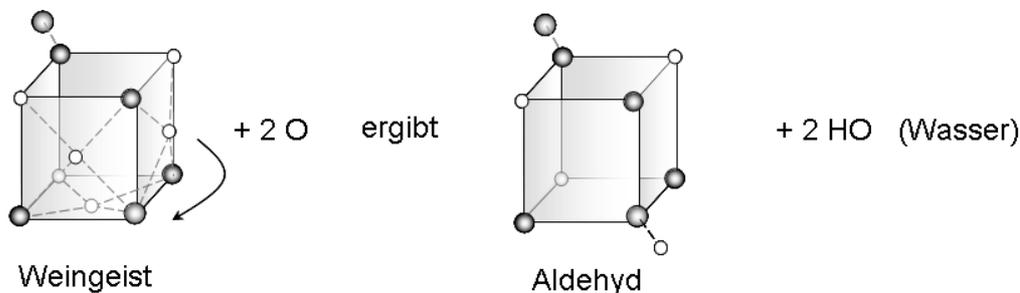


Abb. 13.

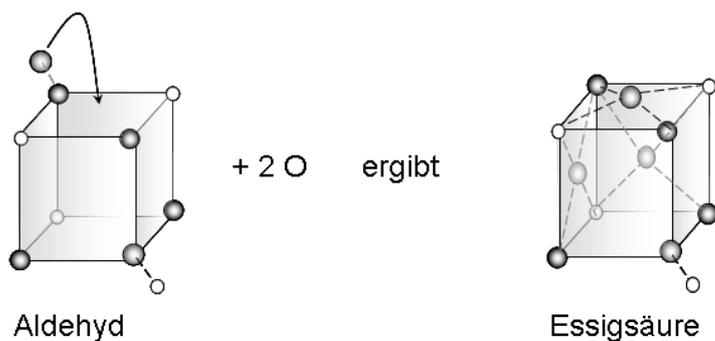


Abb. 14.

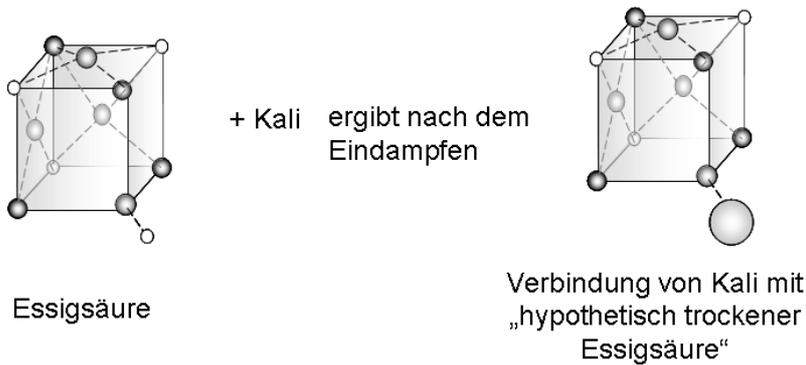


Abb. 15.

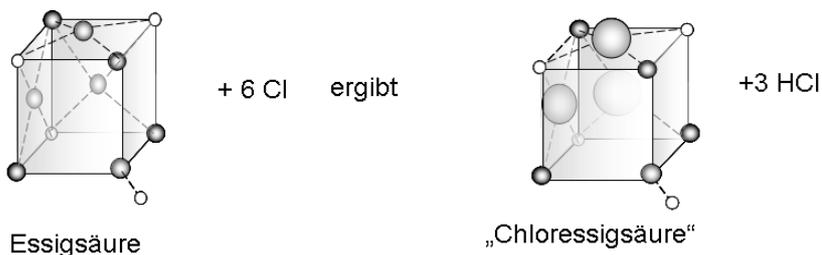
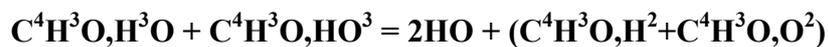


Abb. 16.

Besonders bemerkenswert ist der von Gmelin beschriebene „Reaktionsmechanismus“ der Veresterung von Essigsäure mit Weingeist zum „Essignaphtha“ (Essigsäureethylester). Gmelin bezeichnet dieses als „einen der verwickeltesten Fälle“. ⁶⁰ Als „Formel“ für die Umsetzung gibt Gmelin an: ⁶¹



Weingeist Essigsäure Wasser Essignaphtha

Gmelin zeigt sehr anschaulich die einzelnen Stufen der Reaktion und beschreibt Annäherung und Drehung der beteiligten Kerne (Abb. 17 und 18).

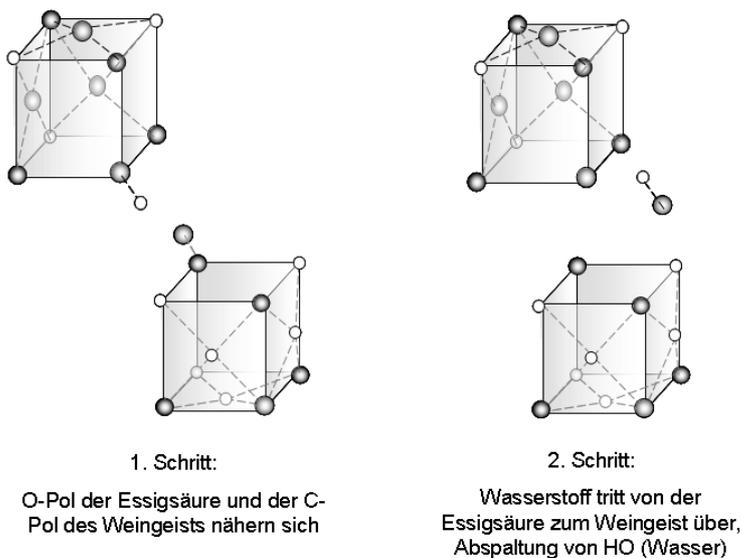


Abb. 17.

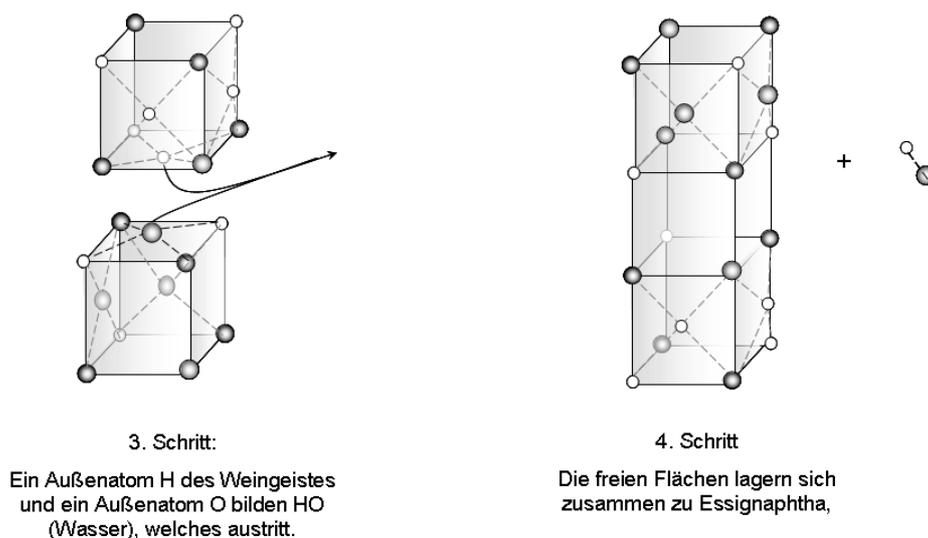
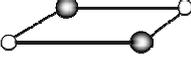
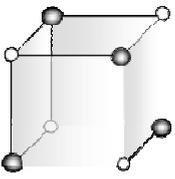
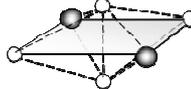
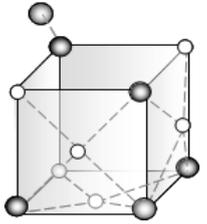
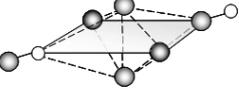
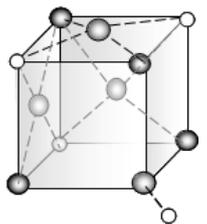


Abb. 18.

Gmelin leitete von einem hypothetischen Stammkern C^2H^2 , den er als Palen bezeichnete, eine Reihe der Kohlenstoffverbindungen mit einem C-Atom ab. Die Gegenüberstellung in Tabelle 3 zeigt den strukturell identischen Aufbau der von den Stammkernen abgeleiteten Körper. Die gleichen Positionen der Außenatome lassen den Gedanken an „funktionelle Gruppen“ aufkommen: Alkane werden durch die Außenatome HH, Alkohole durch H^3O und Säuren durch HO^3 charakterisiert.

	Palen-Reihe (Stammkern C^2H^2)		Aethen-Reihe (Stammkern C^4H^4)	
	Stammkern C^2H^2		Stammkern C^4H^4	
Alkan	Sumpfgas C^2H^2, H^2 (Methan)		C^4H^4, H^2 ⁶²	
Alkohol	Holzgeist C^2HO, H^3O (Methanol)		Weingeist C^4H^3O, H^3O	
Säure	Ameisensäure C^2HO, HO^3		Essigsäure C^4H^3O, HO^3	

Tab. 3: Gegenüberstellung von Verbindungen auf Basis der Palen- und Aethen-Stammkerne.

Die zuvor angesprochene Stellung des Sauerstoffatoms im Kern bei Ameisensäure und Essigsäure sah Gmelin als noch nicht abschließend geklärt an, hielt die Kenntnis des strukturellen Aufbaus der Moleküle aber für entscheidend für das Verständnis:

Wenn auch die Ergebnisse dieser Forschung mangelhaft oder unrichtig sein mögen, so bleibt es meine Überzeugung, dass alle Theorien über die Constitution organischer Verbindungen und alle Streitigkeiten über diese oder jene Fassung der rationellen Formeln, wenn sie nicht durch eine plausible Aufbaugang des zusammengesetzten Atoms unterstützt werden, zur Förderung einer richtigen Ansicht wenig beitragen werden.⁶³

In seinem Handbuch sind die Alkansäuren nicht unter den sauerstoffhaltigen Nebenkernen, sondern unter den jeweiligen Stammkernen aufgeführt.⁶⁴

Gmelin schlug in seinem Handbuch eine neue chemische Nomenklatur vor, die

nicht bloss die Natur der Bestandtheile, sondern auch deren Atomzahl und Verbindungsweise anzeigen [soll]; sie muss gleichsam eine in Worten gefasste rationale Formel sein.⁶⁵

Gmelin folgte bei dieser Nomenklatur Ansätzen, die bereits bei Laurent vorhanden waren. Die Nomenklatur, deren grundsätzlicher Aufbau nachfolgend dargestellt wird, folgt bei der organischen Chemie den Vorstellungen der Kerntheorie.

Gmelin führte für die Elemente neue Kurzbezeichnungen ein, wobei in der Regel die Nichtmetalle (Tab. 4) aus einer Kombination von 3 und die Metalle (Tab. 5) aus einer Kombination von 4 Buchstaben bestanden.

O	H	C	Cl	N
Ane	Ale	Ase	Ake	Ate

Tab. 4: Beispiele für Gmelins Bezeichnungen für Nichtmetalle.

K	Na	Ba	Fe	Mg
Pate	Nate	Bare	Marte	Talke

Tab. 5: Beispiele für Gmelins Bezeichnungen für Metalle.

Bei den Nichtmetallen ist für die Charakterisierung der 2. Buchstabe, ein Konsonant, der Kurzbezeichnung entscheidend. Der erste Buchstabe, ein Vokal oder Diphthong, steht für die Anzahl der jeweiligen Atome in den Verbindungen, für diese gelten die Werte nach Tabelle 6:

1	2	3	4	5	6
a	e	i	o	u	Ai

Tab. 6: Mengenangaben in der Gmelinschen Nomenklatur.

Tabelle 7 zeigt das Prinzip der Nomenklatur bei einigen anorganischen Stoffen: Im Wasser sind gemäß Gmelinscher Sichtweise jeweils ein Atom Wasserstoff und Sauerstoff vertreten. Bei Verbindungen entfällt das „e“ der Bezeichnung entsprechend Tabelle 4, die Bezeichnungen für Sauerstoff „An“ und Wasserstoff „Al“ werden zu „Alan“ zusammengezogen. Im Wasserstoffperoxid sind nach Gmelin zwei Sauerstoffe und ein Wasserstoff vorhanden. Statt „An“ steht dem-

nach „En“ für den Sauerstoff. Der Name lautet demnach Alen. Das Ammonchlorid besitzt ein Stickstoffatom (At), vier Wasserstoffe (Ol) und ein Chlor (Ak), der Name ist demzufolge Atolak.

	Wasser	Wasserstoff- peroxid	Kohlen- dioxid	Ammoniak	Ammonium- chlorid
Moderne Schreibweise	H ₂ O	H ₂ O ₂	CO ₂	NH ₃	NH ₄ Cl
Schreibweise Gmelin (1848)	HO	HO ²	CO ²	NH ³	NH ³ , HCl oder NH ⁴ Cl
Gmelinscher Name	Alan	Alen	Asen	Atil	Atil-Alak oder Atolak

Tab. 7: Einige einfache anorganische Verbindungen nach der Gmelinschen Nomenklatur.

Bei den organischen Verbindungen benennt Gmelin zunächst die Stammkerne (Tab. 8):

Zeitgenössischer Name	Methylen (Palen)	Aethen	Butyren	Amylen	Phänen
Moderne Schreibweise	-	C ₂ H ₄	C ₄ H ₈	C ₅ H ₁₀	C ₆ H ₆
Moderner Name	-	Ethen	Buten	Penten	Benzol
Schreibweise Gmelin (1848)	C ² H ²	C ⁴ H ⁴	C ⁸ H ⁸	C ¹⁰ H ¹⁰	C ¹² H ⁶
Gmelinscher Name	Forme	Vine	Bute Myle		Fune

Tab. 8: Stammkerne nach Gmelin.

Die Wasserstoffatome in den Stammkernen können substituiert werden. Bei Substitution entstehen Nebenkerne. Die Nomenklatur behandelt die Stammkerne wie Elemente: Aus „Vine“ wird beim Ersatz eines Wasserstoffs durch einen Sauerstoff (an) der Name „Vinan“, beim Ersatz von 2 Sauerstoffen (en) folglich „Vinen“. Mit zunehmenden Chlor-Substitutionsgrad entstehen aus „Vine“ die abgeleiteten Kerne Vinak, Vinek, Vinik und Vinok (Tab. 9).

C^4H^4	C^4H^3O	$C^4H^2O^2$	C^4H^3Cl	$C^4H^2Cl^2$	C^4HCl^3	C^4Cl^4
Vine	Vinan	Vinen	Vinak	Vinek	Vinik	Vinok

Tab. 9: Nebenkerne durch Substitution in Stammkernen.

Entscheidend für das Reaktionsverhalten organischer Verbindungen ist nach der Kerntheorie die Zusammensetzung der Außenhülle: Gmelin macht die Außenhülle dadurch kenntlich, dass er diese in der Verbindungsbezeichnung voranstellt und zudem für die Atome der Außenhülle die Reihenfolge von Vokalen und Konsonanten vertauscht. Aus einem Sauerstoff in der Außenhülle wird damit statt „An“ nun „Na“ und aus zweien statt „En“ folglich „Ne“. Die Bezeichnung der Essigsäure ergibt sich somit aus den Außenhüllenatomen HO^3 (Lani) und dem Nebenkerneln Vinan (Vine-Reihe mit einem Sauerstoff) zu „Lanivinan“. Nebenkerneln und Hülle werden entsprechend der Vorgehensweise bei anorganischen Salzen durch Kommata getrennt (Tab. 10).

Zeitgenössischer Name	Sumpfgas	Öl des ölbildenden Gases	Weingeist	Essigsäure	Anilin
Moderne Schreibweise	CH_4	$C_2H_4Cl_2$	C_2H_6O	$C_2H_4O_2$	C_6H_7N
Moderner Name	Methan	1,2-Dichlorethan	Ethanol	Essigsäure	Anilin
Schreibweise Gmelin (1848)	C^2H^2, H^2	C^4H^3Cl, HCl	C^4H^3O, H^3O	C^4H^3O, HO^3	$C^{12}H^5N, H^2$
Gmelinscher Name	Leforme	Lakavinak	Linavinan	Lanivinan	Lefunat

Tab. 10: Einige einfache organische Verbindungen nach der Gmelinschen Nomenklatur.

Gmelin war wohl selbst eher skeptisch im Hinblick auf die allgemeine Akzeptanz seines Nomenklaturvorschlags:

Ich verkenne nicht manches Missliche bei diesem Versuche. [...] Der uns bis jetzt ungewohnte Klang dieser Wörter [Gemeint sind die chemischen Bezeichnungen nach Gmelins Nomenklatur; Anm. d. Verf.] endlich würde uns mit ihrem Gebrauche so geläufig werden, wie die chemischen Formeln, bei welchen man sich eben so 1 oder 2 Buchstaben für die Elemente zu merken hat, nur dass die wirklichen Zahlen leichter verstanden werden, als die durch Vocale ausgedrückten.⁶⁶

Das Gmelinsche Handbuch der organischen Chemie wurde im Hinblick auf seine Materialsammlung hervorragend aufgenommen. So schreiben z.B. die *Gelehrten Anzeigen* der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in einer Rezension sehr ausführlich und wohlwollend über das durch die Kerntheorie vorgegebene Ordnungssystem. Die Nomenklaturvorschläge wurden allerdings sehr zurückhaltend bewertet:

Die Vorschläge des Verf. für eine neue chemische Nomenklatur der organischen so wie auch der unorganischen Verbindungen könnten, wenn sie allgemein eingeführt würden, sicher eine Erleichterung im Studium der oft sehr verwirrenden organischen Verbindungen herbeiführen.⁶⁷

Die Bewertung des Gesamtwerks ist nahezu überschwänglich:

Durch die Umsicht und die unersägliche Mühe, welche der Verfasser auf die vorliegende Arbeit gewendet hat, sind wir oft zur Bewunderung hingerissen, und beim Studium derselben zur festen Überzeugung gelangt, dass die gelehrte Welt kein Werk besitzt, welches von der Gründlichkeit, Unpartheylichkeit und den tiefen Kenntnissen seines Vf's so unzweydeutige Kunde giebt, als dieses, weshalb auch die Verdienste Gmelin's auf die allgemeine Anerkennung und auf den Dank der Zeitgenossen und Nachwelt die gerechtesten Ansprüche zu machen haben.⁶⁸

Die 4. Auflage des Gmelinschen *Handbuchs der Chemie* sollte die letzte sein, die sowohl Anorganik als auch Organik umfasste. Gmelin starb 1853, die 4. Auflage konnte wegen der zunehmenden Datenflut erst 1870 mit den Ergänzungs- und Registerbänden abgeschlossen werden. Die 5. Auflage, die von 1852 an von Karl List, einem Schüler Wöhlers, herausgegeben wurde, beschränkte sich auf die anorganische Chemie.⁶⁹ Das Gmelinsche *Handbuch der organischen Chemie* blieb bis zum Erscheinen des gleichnamigen Werks von Beilstein das wichtigste Nachschlagewerk der organischen Chemie.

Die Kerntheorie hatte durch Gmelin wieder Sichtbarkeit gewonnen, fand aber keine allgemeine Anerkennung. Insgesamt galt den deutschen Chemikern die französische Chemie als zu spekulativ: Kolbe (1818-1884) nahm 1854 im Vorwort zu seinem Lehrbuch der organischen Chemie Stellung gegen die „französische Chemie“:

... in den letzten Decennien [haben sich] mit wenigen rühmlichen Ausnahmen besonders französische Chemiker durch das Streben hervorgethan, das Bestehende über den Haufen zu stürmen, und auf Grund vereinzelter Beobachtungen neue Hypothesen aufzubauen, welche, weil sie der umsichtigen wissenschaftlichen Begründung entbehrten, nach der Reihe meist ebenso bald wieder aufgegeben worden sind. Je weniger diese Theorien inneren Gehalt besitzen, desto mehr pflegen sie mit dem Schein der Unfehlbarkeit ausgestattet zu werden, wodurch besonders der Anfänger und wenig Erfahrene sich so leicht bestechen lässt.⁷⁰

Zur Kerntheorie schrieb er:

Die zweite [...] Hypothese⁷¹ ist die sogenannte Kerntheorie von Laurent, die [...] auch von Gmelin (in der neusten Auflage seines Handbuchs) adoptirt worden ist. Dieselbe gleicht mehr einem Phantasiegemälde, wozu der Natur einzelne Skizzen entlehnt sind, als einer getreuen Zeichnung nach der Natur, und scheint zu sehr nach der sogenannten Naturphilosophie, als dass sie bei wahren Naturforschern hätte Eingang finden können.⁷²

Das chemische Wissen wurde umfangreicher: Mit zunehmendem Erkenntnisstand verschmolzen Substitutions- und Radikaltheorie. 1858 veröffentlichte Kekulé (1829-1896) unter dem Titel „Über die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“⁷³ die Hypothese, dass der vierwertige Kohlenstoff sich mit sich selbst verbinden könne und dabei ein Kohlenstoffskelett bilde. Die moderne Strukturlehre war geboren.

Die avantgardistische und durchaus spekulative Kerntheorie von Laurent und Gmelin blieb wissenschaftlich eine Episode. Dennoch hat die Kerntheorie das Denken in neue Richtungen geführt: Spätere Konzepte wie funktionelle Gruppen und Reaktionsmechanismen waren in der Kerntheorie schon schemenhaft zu erkennen. Ladenburg meinte 1869 in einer durchaus positiven Wertung der Kerntheorie sicher zu Recht: „Wir sind in unserer nüchternen Wissenschaft nicht an solche phantastischen Theorien gewöhnt.“⁷⁴ Kopp urteilte 1873 rückblickend, dass Laurent⁷⁵ von seinen wissenschaftlichen Widersachern „eine Behandlung zu Theil wurde, an welche zurückzudenken peinlich ist.“⁷⁶

Mit L. Gmelin bleibt das berühmte Handbuch verbunden. Darüber hinaus sind Laurent und Gmelin auch in der modernen Chemie allgegenwärtig, selbst wenn dies den meisten Chemikern kaum bewusst sein dürfte: Die von Laurent und Gmelin erstmals verwandten Begriffe wie Anhydrid, Amid, Imid, Amidsäuren und Aldehyd (Laurent) sowie Ester und Keton (Gmelin) wurden im geistigen Umfeld der Kerntheorie geprägt.⁷⁷

Summary: The search for the structure of organic compounds: Auguste Laurent's nucleus hypothesis and its adaption by Leopold Gmelin

In 1836 the French chemist Auguste Laurent (1807-1853) published a revolutionary theory on the structure of organic molecules which was based on stable nuclei and reactive outer shells. This was the first time that a geometrically defined site of a compound had been linked to its reactivity. His ideas were strongly and emotionally refused by the scientific establishment of that time. In 1842 surprisingly Leopold Gmelin (1788-1853) revitalized Auguste Laurent's basic ideas. He applied the nucleus concept as the principle of order for his textbook of organic chemistry. The nucleus concept identified the outer shells of the compounds as reactive sites. This might be considered as precursor of our functional groups in organic chemistry. By means of the nucleus model Gmelin was also able to describe simple reaction mechanisms like the esterification.

- ¹ Zitiert nach E. Hjeltdt, *Geschichte der organischen Chemie* (Braunschweig 1916), S. 28.
- ² Comments on Liebig, Isomerism, and Organic Chemistry from: O. Wallach (Hg.), *Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler*. Vol. I (Leipzig 1901), S. 304. <<http://www.chem.yale.edu/~chem125/125/history/onLiebig.html>> (10.12.2010).
- ³ Ölbildendes Gas (frz. *gaz oléofiant*): 1795 wurde von holländischen Chemikern die Umsetzung des Gases Ethen mit Chlor zum 1,2-Dichlorethan (*liqueur des hollandais*, Öl der holländischen Chemiker) beschrieben. Die Bildung von Ethen aus Ethanol und Schwefelsäure wurde bereits 1669 von J.J. Becher erwähnt.
- ⁴ J. Dumas, P. Boullay, „Mémoire sur les ethers composés“, *Annales de physique et de chimie* 37 (1827), S. 15-35; vgl. ferner A. Ladenburg, *Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren* (Braunschweig 1869), S. 129.
- ⁵ J. Wisniak, „Félix-Polydore Boullay“, *Revista CENIC Ciencias Químicas* 41 (2010), S. 59-66. <<http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/1816/181618068009.pdf>> (22.08.2011).
- ⁶ M. J. Dumas, „Considerations générales sur la composition des matières organiques“, *Journal de Pharmacie* 20 (1834), S. 285.
- ⁷ Der Begriff „Radical“ geht nach A.L. de Lavoisier auf G. de Morveau zurück: Eine Säure setzte sich nach Morveau aus einer acidifizierbaren Base, dem Radikal, und dem acidifizierenden Prinzip, dem Sauerstoff, zusammen. Vgl. A.L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, 2. Auflage (Paris 1793), Bd. 1, S. 69.

- ⁸ F. Wöhler, J. Liebig, „ Untersuchungen über das Radikal der Benzoessäure“, *Annalen der Pharmacie* 3 (1832), S. 249.
- ⁹ Nach heutiger Schreibweise C_5H_5O . Liebig und Wöhler verwendeten zwar die richtigen Atommassen für H, C und O, bezogen diese je doch auf das ebenfalls von Berzelius stam - mende, aber falsche Atomgewicht 216,6 von Silber.
- ¹⁰ Vgl. „Schreiben von Berzelius an Wöhler und Liebig über Benzoyl und Benzoessäure“, *Annalen der Pharmacie* 3 (1832), S. 282-287, hier S. 285; auch abgedruckt in: F. Wöhler, J. Liebig, *Untersuchungen über das Radikal der Benzoessäure*. Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften 22, hrsg. von H. Kopp (Leipzig 1891), S. 29-33.
- ¹¹ „Schreiben von Berzelius an Wöhler und Liebig über Benzoyl und Benzoessäure“, S. 285.
- ¹² J. Liebig, *Handbuch der organischen Chemie* (Heidelberg 1843), Bd 1, S. 1.
- ¹³ Dumas, „Considerations“, S. 300.
- ¹⁴ Übersetzung: Eine allgemeine Theorie der organischen Verbindungen ist keine Sache, die heute vorgeschlagen werden könnte. Derjenige, der – m it welcher Sicht auch im mer – ein Verfahren entdeckte, mit welchem er in Erwägung zöge, die organischen Verbindungen im Allgemeinen zu beschreiben, würde in der Diskussion der Chemiker eine Meinung ohne Beweise vorlegen.
- ¹⁵ Besonders bekannt wurde in diesem Zusammenhang ein satirischer Beitrag von F. Wöhler in den von Liebig herausgege ben Annalen: S.C.H. Windler, „ Über das Substitutionsgesetz und die Theorie der Ty pen“, *Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie* 33 (1840), S. 308.
- ¹⁶ J. Liebig, „Elementar-Zusammensetzung der bisher zerlegten Substanzen organischen Ursprungs, nach den zuverlässigeren Angaben“, *Annalen der Physik und Chemie* 37 (1836), S. 1-162.
- ¹⁷ A. Laurent, *Méthode de Chimie* (Paris 1854), S. 22.
- ¹⁸ H. Roscoe, C. Schorlem mer, *Lehrbuch der Chemie, Bd 3: Organische Chemie* (Braunschweig 1884), S.100.
- ¹⁹ C. Graebe, *Geschichte der organischen Chemie* (Berlin 1920), Bd 1, S. 390.
- ²⁰ Portrait aus G. Bugge: *Das Buch der Grossen Chemiker* (Weinheim 1929), Bd 2, Taf. 15. Quelle: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/50/Auguste_Laurent2.JPG> (9.9.2011).
- ²¹ C. Gérard, „Auguste Laurent (1807-1853) – Précurseur de la chimie organique moderne et de la théorie atomique“, *L'actualité chimique*, 326 (2009), S. 35 ; R.-J. Haüy, *Lehrbuch der Mineralogie*, übersetzt von D.L.G. Karsten (Paris – Leipzig 1804), S. VI.
- ²² A. Laurent, „Theorie des Combinaisons Organiques“, *Annales de chimie et de physique* 61 (1836), S. 125-146.

- ²³ Laurent verwendet statt *noyau fondamental* (Stammkern) und *noyau dérivé* (abgeleiteter Kern) auch den Begriff *radical fondamental* (Stammradikal) und *radical dérivé* (abgeleiteter Kern). Um Verwechslungen mit der Radikaltheorie zu vermeiden, wird hier – soweit möglich – der Begriff Kern benutzt.
- ²⁴ Das von Laurent angegebene Äquivalent C^8H^8 für Ethen erklärt sich mit den von ihm verwendeten Atommassen $C=6$ und $H=1$, der Vorstellung, dass in organischen Verbindungen der Kohlenstoff paarig auftritt sowie der Annahme, dass in einem Äquivalent 4 Volumen C^2H^2 enthalten sind.
- ²⁵ Laurent, „Theorie“, S. 131; Die heute gebräuchliche Schreibweise der Chemieformeln mit tiefgestellten Indices wurde durch Liebig eingeführt. Vgl. J. Liebig, J.C. Poggendorff, F. Wöhler (Hg.), *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie*, Bd 2 (Braunschweig 1842), S. IX.
- ²⁶ Übersetzung: „*Hydrogène bicarboné*“ (C^8H^8) verbindet sich mit Chlor und ergibt die „Flüchtigkeit der Holländer“, die ich mit der Formel $C^8H^6Cl^2+H^2Cl^2$ darstelle [...]. Der Platz, den H^2Cl^2 einnimmt, wird erkennbar, da man dieses durch Kalium entfernen kann, währenddessen das Chlor im Kern diesem widersteht.
- ²⁷ Laurent verwendete bei seiner Kerntheorie eine Formelschreibweise, bei welcher zuerst der Kern angegeben und durch ein Pluszeichen die Außenhülle angefügt wurde.
- ²⁸ Die Umsetzung von Dichlorethan mit alkohol. KOH zu Chlorethen wurde 1835 erstmals von Regnault beschrieben. Vgl. Liebig, „Elementar-Zusammensetzung“, S. 76; Ethen wurde erstmals 1836 durch den irischen Chemiker E. Davy als Nebenprodukt und 1860 durch Berthelot eingehender beschrieben. Vgl. P.E.M. Berthelot, „Über eine neue Reihe organischer Verbindungen: Über das Acetylen oder den Vierfach-Kohlenstoff und seine Derivate“, *Journal für praktische Chemie* 81 (1860), S. 65-69.
- ²⁹ Laurent, „Theorie“, S. 128.
- ³⁰ Übersetzung: Der Säurecharakter hängt nicht vom Verhältnis des Kohlenstoffs oder des Wasserstoffs zum Sauerstoff ab, sondern nur von dessen Position.
- ³¹ A. Laurent, „Sur l'Acide Naphtalique et ses Combinaisons“, *Annales de Chimie et de Physique* 61 (1836), S. 131. Übersetzung: Der Kohlenwasserstoff, der einer energischeren Oxidation oder Chlorierung unterworfen wird, ergibt Ameisensäure oder Chloroform, welche ich mit $C^8H^4O^2+O^4$ und $C^8Cl^8+H^4Cl^4$ darstelle. Hier haben der Sauerstoff oder das Chlor, die sich in der Verbindung anreichern, das Radikal gezwungen, sich in zwei Teile aufzuspalten, denn gemäß ihrer Sättigungskapazität und ihrer Dampfdichte, müssen die zwei [entstandenen] Körper wie folgt dargestellt werden: $C^4H^2O+O^2$ und $C^4Cl^4+H^2Cl^2$.
- ³² L. Gmelin, *Handbuch der Chemie*, Bd 4: *Handbuch der organischen Chemie*, Bd 1: *Organische Chemie im Allgemeinen. Organische Verbindungen mit 2 und 4 Atomen Kohlenstoff*, 4., umgearb. u. verm. Aufl. (Heidelberg 1848), S. 14.
- ³³ Die Anmerkungen und Zitate im nachstehenden Absatz beziehen sich auf: M.A. Laurent „Correspondance – Réclamation de priorité à la théorie des substitutions, et à celle des types ou radicaux dérivés“, *Compte rendus* 10 (1840), S. 408-417; für Dumas' Position vgl. M.

- Dumas „Correspondance – Note relative aux réclama tions de M. Laurent“, *Compte rendus* 10 (1840), 511-526.
- ³⁴ Übersetzung: Um meine Theorie besser zu verstehen, werde ich meine Gedanken in eine geometrische Figur übersetzen.
- ³⁵ $C^{32}H^{32}$ und $C^{32}H^{32} + 2H^2O$ wurden von Laurent keiner bekannten Verbindung zugeordnet, sondern lediglich als theoretische Beispiele verwandt.
- ³⁶ Die in den Abb. 3 und 4 dargestellten Prismen wurden von Laurent nur allgemein beschrieben. Der Ort der Anlagerung des Chlorwasserstoffs ist unklar, ebenso ob eine bi- oder monopyramidale Struktur gemeint ist, auch ist die relative Position der Heteroatome im abgeleiteten Kern nicht genauer angesprochen.
- ³⁷ J. Carrière, *Berzelius und Liebig – ihre Briefe 1835-1845* (München – Leipzig 1893), S. 161; Die angesprochene Publikation erfolgte in den *Annalen*: Liebig, „Ueber Laurent's Theorie der organischen Verbindungen“, *Annalen der Pharmacie* 25 (1838), S. 1-31.
- ³⁸ Carrière, *Berzelius und Liebig*, S. 161.
- ³⁹ E. v. Meyer, *Geschichte der Chemie* (Leipzig, 1905), S. 248.
- ⁴⁰ A.W.H. Kolbe, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Bd. 1 (Braunschweig 1854), S. 40.
- ⁴¹ Ladenburg, *Vorträge*, S. 158.
- ⁴² Ausschnitt einer Gravüre von George Cook (1793-1849) nach einer Zeichnung von Woelffle.
- ⁴³ A. Ladenburg, *Vorträge*, S. 150.
- ⁴⁴ A. Wurtz, *Geschichte der chemischen Theorien seit Lavoisier bis auf unsere Zeit* (Berlin 1870), S. 73.
- ⁴⁵ B. Wöbke „Das Portrait: Leopold Gmelin (1788-1853)“, *Chemie in unserer Zeit* 22 (6) (1988), S. 208.
- ⁴⁶ *Römpps Chemie Lexikon*, 8. Auflage (Stuttgart 1981), S. 1524.
- ⁴⁷ Wallach, *Briefwechsel*, S. 262.
- ⁴⁸ Wallach, *Briefwechsel*, S. 637.
- ⁴⁹ Gmelin, *Handbuch*, Bd 4, S. VI.
- ⁵⁰ Gmelin, *Handbuch*, Bd 4, S. 23.
- ⁵¹ Gmelin, *Handbuch*, Bd 4, S. 27-33. Die Unterscheidung zwischen Atom und Molekül hatte sich zum Zeitpunkt des Erscheinens des Gmelinschen Handbuchs noch nicht allgemein durchgesetzt.
- ⁵² Graebe, *Geschichte*, Bd 1, S. 232.
- ⁵³ Gmelin, *Handbuch*, Bd 4, S. 28.

- ⁵⁴ Gmelin, *Handbuch, Bd 4*, S. 29.
- ⁵⁵ Die Schreibweise für die organischen Verbindungen nach der Kerntheorie unterscheidet sich bei Laurent und Gmelin: Gmelin benutzte statt des Pluszeichens in der Formel ein Komma.
- ⁵⁶ Gmelin, *Handbuch, Bd 4*, S. 29.
- ⁵⁷ Gmelin, *Handbuch, Bd 4*, S. 29.
- ⁵⁸ Gmelin, *Handbuch, Bd 4*, S. 29.
- ⁵⁹ Gmelin, *Handbuch, Bd 4*, S. 29.
- ⁶⁰ Gmelin, *Handbuch, Bd 4*, S. 31.
- ⁶¹ Gmelin, *Handbuch, Bd 4*, S. 32.
- ⁶² Ethan wurde zwar bereits 1834 durch Faraday dargestellt, die Struktur aber erst 1864 durch Schorlemmer korrekt erkannt.
- ⁶³ Gmelin, *Handbuch, Bd 4*, S. 33.
- ⁶⁴ Gmelin, *Handbuch, Bd 4*, S. 170.
- ⁶⁵ Gmelin, *Handbuch, Bd 4*, S. 131-135.
- ⁶⁶ Gmelin, *Handbuch, Bd 4*, S. 133.
- ⁶⁷ *Gelehrte Anzeigen*, hrsg. von den Mitgliedern der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften 28 (1849), S. 270.
- ⁶⁸ *Gelehrte Anzeigen*, hrsg. von den Mitgliedern der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften 28 (1849), S. 280.
- ⁶⁹ Wöbke, „Portrait“, S. 215.
- ⁷⁰ H. Kolbe, *Ausführliches Lehrbuch der Organischen Chemie* (Braunschweig 1854), Bd. 1, S. VI.
- ⁷¹ Zuvor kritisierte Kolbe die Substitutionstheorie von Dumas.
- ⁷² Kolbe, *Lehrbuch*, S. 40.
- ⁷³ A. Kekulé, „Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 106 (1858), S. 129-159.
- ⁷⁴ Ladenburg, *Vorträge*, S. 154.
- ⁷⁵ Hier wurde auch Gerhardt angesprochen.
- ⁷⁶ H. Kopp, *Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit* (München 1873), S. 628.
- ⁷⁷ Vgl. Wurtz, *Geschichte*, S. 74; ferner I. Strube, R. Stolz, H. Remane, *Geschichte der Chemie* (Berlin 1988), S. 83.