

Gepaarte Verbindungen

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

Im ersten Viertel des 19. Jahrhunderts waren die Konturen für ein Grundverständnis der Systematik der anorganischen Stoffe bereits deutlich erkennbar. Der Aufbau der organischen Verbindungen lag dagegen noch weitestgehend im Dunkel. 1827 hatte Friedrich Wöhler (1800-1882) die Umlagerung von Ammoniumisocyanat zum Harnstoff beobachtet. Von diesem glaubte man bis dahin, dass dieser nur durch eine geheimnisvolle und unverstandene *vis vitalis* (Lebenskraft) im tierischen Organismus hervorgebracht werden könne. Diese und ähnliche Beobachtungen führten zum langsamen Verdrängen des Vitalismus und förderten die Hoffnung, dass auch die Aufbauprinzipien der organischen Chemie erforschbar seien. Es galt nun, das System hinter der verwirrenden Vielfalt der organischen Stoffe zu erkennen. Die erste Theorie, die den Anspruch erheben konnte, allgemeine Prinzipien des Aufbaus zu erklären, hatte ihren Ursprung noch im vorrevolutionären Frankreich.

I. Die Radikaltheorie: Alles begann mit Lavoisier

Im Jahre 1787 veröffentlichte die Gruppe der Antiphlogisten um Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1894) mit der Schrift *Méthode de nomenclature chimique*¹ einen Vorschlag für eine neue Nomenklatur der Chemie auf der Basis der Sauerstofftheorie, in der sich der Begriff *radical* findet: Auf einer Übersichtstafel sind insgesamt 55 *substances non composées* (nicht zusammengesetzte Substanzen) angegeben.² 26 anorganische oder organische Säuren sind in einer gemeinsamen Klasse zusammengefasst. Säuren werden als Oxidationsprodukte von jeweils korrespondierenden einfachen Stoffen, den *bases acidifiables* oder *radicaux* bezeichnet. In der 1793 deutschsprachigen Ausgabe „Methode der Nomenklatur“ übersetzte Karl Freyherr von Meidinger (1750-1820) den Begriff *base acidifiable* mit „versäuerbare Grundlage“ und übernahm das Wort Radikal aus dem Französischen. Von den *radicaux* waren nur Schwefel, Phosphor, Kohlen- und Stickstoff als „Grundlagen“ für Schwefel-, Phosphor-, Kohlen- und Salpetersäure stofflich fassbar,

die übrigen 22 [Anmerkung: davon alle 19 organischen Säuren] sind nur in Verbindung mit dem Sauerstoff bekannt und im Zustand der Säuren. Um aber der Wissenschaft mehr Deutlichkeit und Ausdehnung zu geben, haben wir selbe in Gedanken von dem Sauerstoff geschieden, und stellen uns solche im Zustand der Reinigkeit vor, in welchen wahrscheinlich die Kunst sie einstens versetzen wird.³

In Lavoisiers *Traité élémentaire de chimie* findet man die vorgenannten 19 organischen Säuren in einer Tabelle mit dem Titel *TABLEAU des Radicaux ou bases oxidables et acidifiables composés, qui entrent dans la combinaison à la manière des substances simples*.⁴ Bis auf eine Ausnahme (Königswasser) enthält diese Tabelle nur Säuren des Pflanzen- und Tierreichs.⁵ Die Radikale der Säuren des Pflanzenreichs nahm Lavoisier als aus Kohlen- und Wasserstoff (*radicaux hydro-carboneux ou carbone-hydreux*) zusammengesetzt an, die Radikale der Säuren des Tierreichs sollten zusätzlich fast immer Stickstoff und – seltener – Phosphor enthalten. Bei Lavoisier findet sich damit offenbar erstmals das Konzept der zusammengesetzten organischen Radikale, die sich wie die einfachen Körper in der anorganischen Chemie verhalten sollen.

1815 schienen Joseph Louis Gay-Lussacs (1778-1850) Untersuchungen über das Cyanid auch die reale Existenz von zusammengesetzten organischen Körpern, die sich wie einfache Körper verhalten, zu bestätigen. Ein aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehendes Gas „Cyan“,⁶ wurde bei der Zersetzung von Quecksilbercyanid isoliert und als Radikal angesehen.⁷

Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) hatte auf der Grundlage der Vorstellungen von Lavoisier, John Dalton (1766-1844) und Humphry Davy (1778-1829) die anorganische Chemie mit der dualen elektrochemischen Theorie äußerst erfolgreich systematisiert. Seine Vorstellungen leiteten sich von der Franklinschen Elektrizitätstheorie und der Annahme von positiver und negativer Elektrizität ab.⁸ Die Atome der Elemente sollten zumindest zwei Pole mit unterschiedlichen Elektrizitätsmengen aufweisen.⁹ Gemäß ihrer „elektrischen Disposition“ ordnete Berzelius die „einfachen Körper in ein „elektrochemisches System“, eine Spannungsreihe der Elemente, ein. Dem Sauerstoff schrieb er höchste Bedeutung und „absolute Negativität“ zu, im Kalium sah er das elektropositivste Element. Die Bildung von zusammengesetzten Teilchen, d.h. von chemischen Verbindungen, wurde diesen Vorstellungen gemäß durch die Anziehung der ungleichnamigen Ladungen der Atome oder Atomgruppen bewirkt. Bei vollständigem Ladungsausgleich konnten elektrisch indifferente, stabile Reaktionsprodukte entstehen oder sich – sofern kein vollständiger Ladungsausgleich erfolgt war – mit weiteren Körpern zu komplexeren, dann stabilen Verbindungen zusammenlagern. Berzelius postulierte auch einen Einfluss der Temperatur auf den „Grad der Polarität“

der Körper.⁹ Er war davon überzeugt, dass diese Prinzipien auch für die organische Chemie gelten müssten. In der Organik sollten dabei die Radikale, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Verbindungen – wie schon von Lavoisier vorgedacht – an die Stelle der Elemente der Anorganik treten.

1832 schienen die „Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure“¹⁰ von Justus Liebig (1803-1873) und Friedrich Wöhler die Existenz der zusammengesetzten Radikale glänzend zu bestätigen. Liebig und Wöhler hatten bei einer Reihe von vom Benzaldehyd ausgehenden Umsetzungen gefunden, dass

sich alle [Reaktionsprodukte] um eine einzige Verbindung gruppieren, welche fast in allen Vereinigungsverhältnissen mit anderen Körpern ihre Natur und Zusammensetzung nicht ändert. Diese Beständigkeit, diese Consequenz in den Erscheinungen, bewog uns jene Verbindung als einen zusammengesetzten Grundstoff anzunehmen, und dafür eine besondere Benennung, den Namen Benzoyl, vorzuschlagen. Die Zusammensetzung dieses Radikals haben wir durch die Formel „ $14C + 10H + 2O$ “¹¹ ausgedrückt.

Berzelius fühlte sich in seinen Vorstellungen glänzend bestätigt, er musste allerdings auch zur Kenntnis nehmen, dass das von Liebig und Wöhler postulierte Radikal den elektronegativen Sauerstoff enthielt, was seinen Vorstellungen hinsichtlich des Oxid-Charakters der organischen Verbindungen widersprach. In seinem 1833 bei der Schwedischen Akademie der Wissenschaften eingereichten Jahresbericht für das Jahr 1833 erschien es ihm dann doch

am natürlichsten, es [das Benzoyl] als eine Verbindung von einem zusammengesetzten Radical $C_{14}H_{10}$, mit 2 Atomen Sauerstoff zu betrachten.¹²

Berzelius hielt es nun (1833) für ratsam, zur Beschreibung „organischer Zusammensetzungen“ zwei Arten von Formeln zu verwenden: Neben den „empirischen“ Formeln, die nur „das einfache Resultat der Analyse ohne alles Raisonement darüber“ enthalten, sollten ergänzend „rationelle“ Formeln eine „Vorstellung von der inneren Zusammensetzung“ der Körper vermitteln.¹³

Die „Vorstellungen von der inneren Zusammensetzung“ waren durchaus umstritten, denn über die Konstitution der „hypothetischen“ Radikale war man sich keineswegs einig. Für eine Verbindung wurden unterschiedlichste rationale Formeln postuliert. Liebig und Wöhler hatten gegen Sauerstoff in den Radikalen keine Einwände. Alle diese Spekulationen beruhten auf einer bemerkenswert schmalen Datenbasis: Noch 1836 sah Liebig lediglich 331 organische Stoffe als vertrauenswürdig analysiert an.¹⁴

Die Radikaltheorie setzte sich schnell durch. Es wurden immer mehr „hypothetische“ organische Radikale postuliert, die verstörende Gemeinsamkeit aller war, dass man sie allesamt stofflich nicht isolieren konnte. Als Erklärung für die Instabilität der Radikale wurde gesehen, dass „zwischen den einzelnen, durch polare Anziehung miteinander verbundenen Atomen nur ein unbedeutender chemischer Gegensatz stattfindet“,¹⁵ so dass die Radikale unter den Bedingungen der Analyse (z.B. bei der thermischen Zersetzung der „organischen“ Oxide) zwangsläufig zerfallen müssten.

Liebig definierte 1843 in seinem Handbuch der organischen Chemie dieselbe als die „Chemie der zusammengesetzten Radikale“,¹⁶ eine Definition, die zunächst allgemeine Zustimmung fand. Und im 1844 erschienenen Band 2 (Unorganische Chemie)¹⁷ von

Thomas Graham (1805-1869) und Friedrich Otto (1809-1870) wird dann folgerichtig auch die Chemie der Elemente als die der „einfachen Radikale“ bezeichnet. Die chemische Welt schien „radikal“ aufgebaut zu sein.

II. Die andere Sicht: die Substitutionstheorie

Es kamen jedoch zunehmend Zweifel an der Allgemeingültigkeit der Radikaltheorie auf: Gay-Lussac war wahrscheinlich der erste, der beobachtet hatte, dass sich im Wachs der Wasserstoff volumengleich durch Chlor austauschen lässt.¹⁸ 1834 hatte Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) diese Beobachtungen bei einigen organischen Verbindungen bestätigt. Dumas bezeichnete die Reaktion als Metalepsie,¹⁹ später bürgerte sich hierfür die Bezeichnung Substitution ein. Die elektrochemische duale Radikaltheorie konnte diese Reaktionen nicht erklären.²⁰

Die Dumasschen Beobachtungen flossen auch in die von Auguste Laurent (1807-1853), einem Doktoranden von Dumas, im Jahre 1836 vorgestellte *théorie des noyaux* (Kerntheorie) ein. Laurent erklärte das Reaktionsverhalten der chemischen Verbindungen mit der räumlichen Positionierung der in den Molekülen vertretenen Atome. Die Laurentschen Vorstellungen trafen insbesondere in Deutschland auf wenig Zustimmung. Lediglich Leopold Gmelin (1788-1853) fand sich als Befürworter und verwendete das Konzept 1848 sogar als Ordnungssystem für sein wegen seiner Informationsfülle allgemein geschätztes Lehrbuch der organischen Chemie.²¹

Liebig war es nach kontroverser Diskussion zunächst gelungen, Dumas wieder zur Radikaltheorie zu „bekehren“. Beide veröffentlichten am 23. Oktober 1837 einen „Bericht über den aktuellen Zustand der organischen Chemie“²² und ver-

einbarten gemeinsame Untersuchungen. Diese Annäherung erwies sich jedoch als äußerst kurzlebig, bereits am 11. Oktober 1938 waren die Bande wieder gebrochen.²³

Die Photochlorierung der Essigsäure wurde zur Schlüsselreaktion der organischen Strukturtheorie: Bereits am 27. September 1830 hatte Dumas erstmals vor der *Académie Royale des Sciences* über die Chlorierung von Essigsäure „unter dem Einfluss der Sonne“ berichtet und das von ihm dabei erhaltene – noch nicht analytisch reine – Reaktionsprodukt zunächst als *acide chloroxalique*, eine Verbindung von Oxal- und Salzsäure, angesehen.²⁴ 1838 erschien in den Sitzungsberichten der *Académie* vom 28. August eine 11-zeilige Kurznotiz von Dumas über die zwischenzeitlich erfolgte Reindarstellung dieser Verbindung, die er nun als *acide chlorique*²⁵ bezeichnete.²⁶ Als Zusammensetzung gab er $C_8H_2Cl_6O_4$ an:²⁷ In der Essigsäure war offensichtlich der als elektropositiv angesehene Wasserstoff durch das negative Chlor ersetzt worden. Nach Dumas fester Überzeugung musste das nun der endgültige Beweis für die Substitution sein: Am 22. April 1839 folgte die eingehende Darlegung seiner Substitutionstheorie vor der *Académie*, eine Kampfansage an die Vorstellungen von Berzelius:²⁸

Die Einführung von Chlor anstelle des Wasserstoffs ändert nichts an den äußeren Eigenschaften des Moleküls. [...] Es ist selbstverständlich, dass ich mich bei meinen Vorstellungen an die Fakten gehalten habe und nicht die elektrochemischen Theorien beachtet habe, welche Berzelius generell seinen Vorstellungen zugrunde gelegt hat, die dieser berühmte Chemiker durchzusetzen versucht. [...] Aber beruhen diese elektro-chemischen Vorstellungen, diese besondere Polarität zwischen den Molekülen der einfachen Körper wirklich auf so eindeutigen Tatsachen, dass wir sie zu Glaubensartikeln erheben müssen? Zumindest muss man doch wenigstens die Hypothesen betrachten, haben diese das Vermögen, die Beobachtungen zu erklären, Vorhersagen mit einer so großen Sicherheit zu machen, dass man daraus eine große Hilfe für die Chemieforschung ziehen könnte? [...] Es ist zu folgern, dass es in der organischen Chemie bestimmte Typen gibt, die sogar erhalten bleiben, wenn man an Stelle des darin enthaltenen Wasserstoffs dafür gleiche Volumina Chlor, Brom oder Iod einführt. Das bedeutet, dass die Substitutions-theorie auf Fakten beruht und zwar auf den augenfälligsten in der organischen Chemie.²⁹

Umgehend nach Bekanntwerden des Dumasschen Vortrags in Paris reagierte Berzelius: Wöhler erhielt am 16. Mai 1839 eine Abhandlung zur Substitutionstheorie für die Veröffentlichung in Liebigs *Annalen*.³⁰ Berzelius war äußerst alarmiert über diese Fakten, die nach Dumas doch „die augenfälligsten in der organischen Chemie“ sein sollten:

Diese [Dumas'] Darstellung enthält unbedingt den Umsturz des ganzen chemischen Lehrgebäudes so wie es jetzt ist, und diese Revolution gründet sich auf die Zersetzung der Essigsäure durch Chlorgas unter dem Einfluss des Sonnenlichts. Eine nähere Beleuchtung dieser für das chemische Lehrgebäude so gefährlichen Verbindung dürfte daher nicht überflüssig sein.

Berzelius betrieb nun umgehend proaktive Gefahrenbekämpfung, er bemühte sich, in seinem Beitrag durch Analogieschlüsse einen Plausibilitätsbeweis zu führen, dass die Dumassche Chloressigsäure einen grundsätzlich anderen Aufbau als die Essigsäure haben müsse. Daher könne der elektropositive Wasserstoff im – von ihm postulierten – Acetylradikal³¹ der Essigsäure auch nicht durch das elektronegative Chlor substituiert worden sein. Berzelius ordnete der Chloressigsäure die Struktur $C_2Cl_6+C_2O_3$ zu:

„1 At. Oxalsäure verbunden mit 1 At. der entsprechenden Chlorverbindung des Kohlenstoffs“. Berzelius sah im chromsauren Chromchlorid, welches Heinrich Rose (1795-1864, ebenfalls Schüler von Berzelius) strukturell als $CrCl_6+2CrO_3$ aufgefasst hatte, die passende Entsprechung in der anorganischen Chemie. Berzelius vervollständigte seine Ausführungen mit einer ausführlichen Liste von organischen und anorganischen Stoffen, bei denen das Chlor – wie bei der Dumasschen Chloressigsäure – bei der Umsetzung mit Basen oder Wasser nicht freigesetzt wird. Für Berzelius war dieses die plausible und eindeutige Widerlegung der Vorstellungen von Dumas. Ohnehin sah Berzelius kaum chemische Ähnlichkeiten zwischen Essigsäure und Chloressigsäure. Der Beurteilung von Dumas, der die beiden Säuren in den fundamentalen Eigenschaften als übereinstimmend bezeichnet hatte, mochte er nicht folgen. Berzelius schloss mit seiner Doktrin einer Ganzheitlichkeit der Chemie:

Es scheint mir richtigen wissenschaftlichen Prinzipien ziemlich angemessen zu seyn, dass für eine so große Klasse von Verbindungen derselben Art keine andere Zusammen-setzungs-Ansicht annehmbar zu sein, als diejenige, welche für alle [d.h. Anorganik und Organik] gleich gültig ist, und ich überlasse es dem eigenen Urteil Anderer, ob Dumas Substitutionstheorie von dieser Beschaffenheit ist. Wer neue Theorien machen will, muß, wenn es ihm gelingen soll, das Ganze der Wissenschaft in Betracht zu nehmen.

Wöhler gab die Abhandlung an Liebig weiter, dieser antwortete Wöhler am 3. Juni 1839 sichtlich betroffen:³²

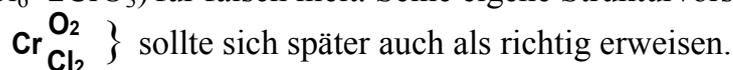
Ich gestehe Dir, sie [die Notiz von Berzelius] macht mir große Schmerzen; der Mann kämpft für eine verlorene Sache und ganz gegen seine Natur mit der Feder allein. So etwas ist ohne Einfluss auf die Entwicklung der Theorien der Zeit. [...] Es wäre schrecklich, sich für $C_4Cl_6O_3$ der Formel $C_2Cl_6+C_2O_3$ bedienen zu müs-

sen, da namentlich weder die Gegenwart von Chlorkohlenstoff noch von Kleesäure darin bewiesen ist. Ich bitte Dich, lieber Wöhler, schreite im wohlverdienten Interesse unseres alten, hochverehrten Freundes ein; soll er sich durch uns zum Spott machen?

Liebig ließ die Berzeliussche Notiz trotz seiner eigenen Bedenken drucken.³³ Bemerkens-werterweise lag zu diesem Zeitpunkt die deutschsprachige Übersetzung der Arbeit von Dumas den deutschen Lesern der Annalen noch gar nicht vor, aber Berzelius hatte sich schon positioniert. Das erste – für ihn sicherlich nicht erfreuliche – Urteil konnte Berzelius direkt unter seinem Beitrag als Fußnote des Herausgebers Liebig lesen:

Im Interesse der Sache selbst glaube ich erklären zu müssen, dass ich die Ansichten von Berzelius nicht teile, weil sie auf einer Menge von hypothetischen Voraussetzungen beruhen, für deren Richtigkeit jede Art von Beweis fehlt. [...] Gerade die Auffassung dieser Erscheinungen, so wie sie von Dumas hingestellt wird, scheint mir der Schlüssel zu den meisten Erscheinungen in der organischen Chemie abzugeben.

Liebig merkte gleichfalls an, dass er auch die für den Analogie-Beweis von Berzelius herangezogene Rosesche Formel für das chromsaure Chromchlorid ($\text{CrCl}_6+2\text{CrO}_3$) für falsch hielt. Seine eigene Strukturvorstellung



Kurz darauf ergänzte Berzelius in einem weiteren Schreiben an Wöhler noch einmal seine Liste der vermeintlichen Belege gegen die Substitutionstheorie. Liebig publizierte diese ebenfalls.³⁴ Veranlassung war eine Veröffentlichung von Faustino Jovito Malaguti (1802-1878).³⁵ Dieser hatte die Chlorierung von „Aetherarten“³⁶ untersucht und die erhaltenen Reaktionsprodukte mit der Substitution von Wasserstoff durch Chlor erklärt. Berzelius Brief erschien wieder in Liebigs Annalen und war direkt der deutschen Übersetzung³⁷ des Malagutischen Artikels aus den *Annales de Chimie et de Physique* angefügt.

Berzelius sah die Strukturen der von Malaguti beschriebenen chlorierten Reaktionsprodukte grundsätzlich anders: Er interpretierte „Malaguti's vortreffliche Arbeit“³⁸ konsequent um, um chlor- und sauerstoffhaltige Radikale zu vermeiden. Das prägnanteste Beispiel für diese Neuinterpretierung dürfte der sogenannte Chlorameisenäther sein,³⁹ den Malaguti durch Chlorierung von Ameisenäther⁴⁰ erhalten hatte. Ameisenäther (Ameisensäureethylester) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ wurde strukturell als aus $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (Diethylether) und Ameisensäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$)⁴¹ zusammengesetzt angesehen. Malaguti erklärte das von ihm erhaltene Reaktionsprodukt

		berechnet		Gefunden	
				I.	II.
6 At.	Kohlenstoff	458,622	— 24,21	— 23,89	— 24,04
8	— Wasserstoff	49,918	— 2,63	— „	— 2,88
4	— Chlor . .	885,300	— 46,74	— 46,77	— 46,73
4	— Sauerstoff	400,000	— 26,42	— „	— „
		1793,840	— 100,00.		
Die Formel ist also = $C_2 H_2 O_3, C_4 H_6 Cl_4 O.$					

Abb. 1: Chlorameisenäther nach Malaguti³⁷
(Ameisensäure-1,1-dichlorethylester)

$C_6H_8Cl_4O_4$ mit der Chlorierung des zusammengesetzten Radikals C_4H_{10} im Äther (Abb. 1).⁴² Um zu chlorfreien Radikalen zu kommen, multiplizierte Berzelius nun die empirische Formel des Chlorierungsprodukts $C_6H_8Cl_4O_4$ so lange, bis es möglich wurde, die Verbindung als eine Art Konglomerat von Teilmolekülen zu beschreiben, in denen die Teilkomponenten in ihren organischen Radikalen keine negativen Elemente wie Chlor oder Sauerstoff mehr enthielten. Im Falle des Chlorameisenäthers nun verdreifachte Berzelius die empirische Formel $C_6H_8Cl_4O_4$ und gelangte so zu $C_{18}H_{24}Cl_{12}O_{12}$. Ein Oxyd mit diesem Sauerstoffgehalt konnte nach Berzelius allerdings nicht existieren.

Zum Weltbild von Berzelius gehörte auch die Vorstellung von einer maximal möglichen Anzahl von Sauerstoffatomen in einem Molekül: Ausgehend von den Erfahrungswerten aus der anorganischen Chemie nahm er dieses Maximum mit 7 Atomen an: Ergaben die empirischen Formeln der analysierten Verbindungen höhere Werte, so musste man demnach nach den kleineren Verbindungen suchen, die sich zu größeren Verbindungsverbänden aggregiert hatten. Am 31. August 1838 hatte Berzelius an Liebig hierzu geschrieben:

Es [ist][...] nothwendig, um über eingewickelte organische Zusammensetzungs-Verhältnisse eine richtige Ansicht aufstellen zu können, eine Antwort auf folgende Frage zu haben: welches ist die höchste Atomenzahl des elektronegativen einfachen Elements, z. B. des Sauerstoffs, die in dem Atom eines organischen Oxyds enthalten seyn kann? Die Beantwortung dieser Frage ist von so grossem Gewicht, dass man, ohne sie einigermaßen zu kennen, immer Gefahr läuft falsche Ansichten aufzustellen; denn eine Grenze muss es geben, und wenn diese überschritten wird, so fällt die Ansicht unrichtig aus. Bis jetzt haben wir aber alle, ohne Ausnahme, diesen Gegenstand vernachlässigt. Fragen wir die unorganischen Verbindungs-Gesetze um Rath, so finden wir, dass unter den Oxyden einfacher Radicale nur folgende bekannt sind: $2 R + O$, $R + O$, $2 R + 3 O$, $R + 2 O$, $2 R + 5 O$, $R + 3 O$ und $2 R + 7 O$. Mehr als 7 Atome Sauerstoff enthält also kein einziges unorganisches Oxyd. Ist wohl eine recht bindende Anleitung da zu vermuthen, dass der

Sauerstoff in seinen Verbindungen mit zusammengesetzten Radicalen, Oxyde mit einer höheren Anzahl Sauerstoffatomen bilden sollte? Ich glaube es kaum.⁴³

Das Thema ‚höchste Atomenzahl‘ des Sauerstoffs in einer Verbindung war Berzelius offensichtlich äußerst wichtig und wurde auch 1839 von ihm mehrmals, so auch in den Annalen angesprochen.⁴⁴ Die dem Artikel in den Annalen folgende Liebigsche Anmerkung war dagegen kurz und prägnant:

Was die Frage über die Anzahl der Atome des Sauerstoffs in einer organischen Verbindung betrifft, so betrachte ich sie für völlig entschieden. Wir können in dieser Beziehung keine Grenzen festlegen.⁴⁵

Berzelius hatte für den Chlorameisenäther – wie zuvor dargelegt – die Formel $C_{18}H_{24}Cl_{12}O_{12}$ errechnet. Unter Berücksichtigung seiner Vorstellungen zur maximal möglichen Anzahl der Sauerstoffatome musste Berzelius diese Bruttoformel ‚radikalgerecht‘ zerlegen. Das Ergebnis war dann eine aus sechs Einzelkomponenten bestehende Agglomeratstruktur mit jeweils zwei ‚Atomen‘ Acetyl⁴⁶- und Formylsäure⁴⁷ und jeweils einem ‚Atom‘ Acetylchlorid⁴⁸ und Formylchlorid⁴⁹ (Abb. 2).

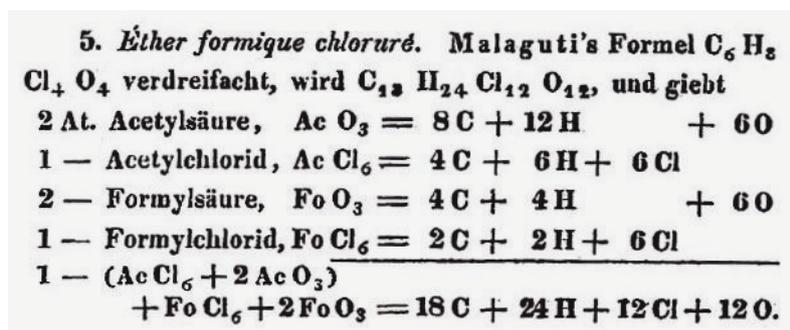


Abb. 2: Chlorameisensäureäther nach Berzelius³⁴

(Verdoppelte Formeln, zusammengesetzte Radikale: Acetyl: C_4H_6 Formyl: C_2H_2)

Die hypothetischen organischen Radikale im ‚Chlorameisenäther‘ besaßen nun allesamt keine elektronegativen Atome mehr. Damit war für Berzelius die dualistische Welt der Radikaltheorie wieder in Ordnung, die chemische Welt allerdings dagegen etwas verwirrt.

Auch diesen Beitrag von Berzelius versah Liebig mit einer Fußnote.⁵⁰ Und dieses Mal wurde seine Kritik grundsätzlich: Er widersprach nachdrücklich der Sichtweise von Berzelius und erklärte, dass er die Substitutionen von Wasserstoff durch Chlor für denkbar hielt. Auch die von Berzelius immer wieder als Beweis

herangezogene Analogie des Verhaltens der anorganischen und organischen Verbindungen bewertete Liebig als nur eingeschränkt gültig:

Bis zu einem bestimmten Punkte folgen wir also den Prinzipien der unorganischen Chemie, aber über den Punkt hinaus, wo sie uns verlassen, wo sie, anstatt Verwicklungen zu lösen, Verwicklungen schaffen, über diesen Punkt hinaus bedürfen wir neuer Prinzipien.

Und schließlich – auf S. 101 des gleichen Heftes der *Annalen* – fand dann der Leser der Liebigschen *Annalen* nun endlich auch die deutschsprachige Übersetzung⁵¹ des Vortrags im April 1839 über die Chloressigsäure vor der *Académie*, der der Auslöser der Diskussion gewesen war. Die Abwehrreaktion von Berzelius war der deutschsprachigen Veröffentlichung des „umstürzlerischen“ Beitrags von Dumas weit vorangeeilt.

In der Sitzung der *Académie* am 23. Dezember 1839 entgegnete Dumas dann seinerseits der Berzeliusschen Kritik, insbesondere die von Berzelius bestrittene Ähnlichkeit von Essig- und Trichloressigsäure irritierte ihn: „Herr Berzelius hat sicherlich nicht verstanden, was ich unter den fundamentalen Eigenschaften eines Körpers verstehe.“⁵² Und neue Ergebnisse bestätigten Dumas Sichtweise erneut: Bei der Zersetzung des Kaliumsalzes der Essigsäure hatte er das *gaz du marais* (Sumpfgas = Methan) erhalten, die Entsprechung zum Chloroform, welches die Pyrolyse des Trichloressigsäuresalzes ergeben hatte.⁵³ Für Dumas war das Zeretzungsverhalten der unwiderlegbare Beweis für die Zugehörigkeit beider Säuren zu einem gleichen Verbindungstyp.

Das Verhältnis zwischen Liebig und Berzelius kühlte sich zunehmend ab. Berzelius schrieb am 21. Januar 1840 an Wöhler, der mit den beiden Heroen der Chemie freundschaftlich verbunden war und zunehmend unter dem Loyalitätskonflikt litt:

Liebig ist ein großes Genie, das herumfliegt wie ein Schmetterling, ohne Leitfaden, er schafft Systeme nach seiner Phantasie, fühlt sich aber unglücklich, wenn sie dann später nicht mit Acclamation angenommen werden.⁵⁴

Dumas hatte währenddessen seine Klassifizierungen weitergeführt: Er ordnete nun organische Verbindungen, die die gleiche Anzahl von Atomen und ähnliche Eigenschaften wie z.B. Essigsäure und Trichloressigsäure aufwiesen, gleichen chemischen Typen zu.⁵⁵ Am 5. Februar 1840 stellte Dumas der *Académie* seine „Theorie der Typen“ vor.⁵⁶ Dumas führte aus, dass nicht die Elektronegativität der Atome entsprechend der Ansicht von Berzelius, sondern die Positionierungen der Atome im Molekül primär die Eigenschaften der Stoffe bestimmen. Dumas

verwarf damit endgültig die duale elektrochemische Theorie für organische Verbindungen und sah diese als einheitlich (unitarisch) aufgebaut an.⁵⁷ In den *Annalen der Chemie und Pharmacie* schrieb er 1840:

Bildet eine chemische Verbindung ein einfaches Gebäude oder ist ihre Construction doppelter Natur? Dies ist die Frage. Nach der Theorie der Typen werden die Formeln vereinigt und geschrieben ohne Rücksicht auf die Spaltung eines jeden Körpers in zwei andere. Nach der elektrochemischen Theorie schreibt man sie in einer Art, dass dem Geiste fortwährend diese beiden Hauptabteilungen des Gebäudes, welche sie vorstellen, vorgeführt werden. [...] Hr. Berzelius schreibt der Natur der Elemente die Rolle zu, welche ich ihrer Lagerung zuteile.⁵⁶

Der Artikel schloss mit den Worten, noch immer vorsichtig:

Der Einfluss der Molecüle ist von Lavoisier so gut definirt, der Einfluss ihres Gewichts von Berzelius durch seine unsterblichen Arbeiten charakterisiert worden. Man kann sagen, dass die Entdeckungen von Mitscherlich sich auf den Einfluss ihrer Form beziehen.⁵⁸ Die Zukunft wird lehren, ob die gegenwärtigen Arbeiten der französischen Chemiker bestimmt sind, uns den Schlüssel über die Rolle in die Hand zu geben, welcher ihrer Lagerung angehört.

Die Notation der organischen Säuren änderte sich bei der unitarischen Sichtweise grundsätzlich: Die unitarischen Formeln waren im Gegensatz zu den Formeln der Vertreter der Radikaltheorie „vollständig“ und nicht mehr „wasserfrei“ (Abb. 3).

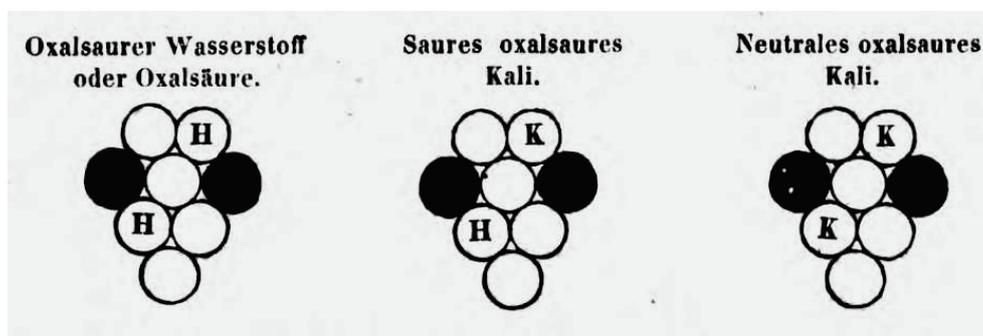


Abb. 3: Die unitarische Sicht: In der Oxalsäure werden die Wasserstoffatome positionsspezifisch durch Kaliumatome substituiert⁵⁹ (Kohlenstoff: schwarz)

Nicht nur Berzelius lehnte das Dumassche Konzept ab. Liebig bewertete die Dumasschen Befunde als Sonderfälle und sah das Dumassche Konzept grundsätzlich kritisch, insbesondere deswegen, weil Dumas geschrieben hatte, „man kann ferner mit dem Kohlenstoff wahre Substitutionen vornehmen“.⁵⁶ Liebig kommentierte den Dumasschen Beitrag in den *Annalen* kritisch:

Ich bin weit davon entfernt, die Vorstellungen zu theilen, welche Herr Dumas mit den sogenannten Gesetzen der Substitutionstheorie verbindet; ich glaube, dass sich einfache und zusammengesetzte Körper nach ihren Aequivalenten vertreten, und dass sich in gewissen sehr beschränkten Fällen die Form und die Constitution der neuen Verbindungen nicht ändert. Diesen Fällen steht eine so große Anzahl anderer gegenüber, wo sich dieß nicht zeigt, dass man sie eher für Ausnahme einer Regel als für den Ausdruck der Regel gelten lassen darf. [...] Die Ansichten des Herrn Dumas würden bei der geringsten Ausdehnung über spezielle Fälle hinaus, unabwendbar auf Typen leiten, wo Schwefel mit Schwefel und Chlor mit Chlor in zweierlei Formen einander gegenüberstehen.⁶⁰

Diesen letzten Gedanken nahm Wöhler in satirischer Form auf. Er war der Verfasser des berühmten, in den Annalen veröffentlichten (französischsprachigen) Briefs⁶¹ an Justus Liebig, in dem ein S.C.H. Windler sich über die Chlorsubstitution lustig machte. Wöhler persiflierte die Dumasschen Vorstellungen und beschrieb eine fiktive zunehmende Substitution aller Elemente – also auch des Kohlenstoffs – im Manganacetat durch Chlor mit der Endstufe reiner Chlorverbindungen, die darüber hinaus auch noch als Textilmaterial geeignet sein sollten:

Ich habe verstanden, dass es bereits in den Kaufhäusern von London Stoffe aus Chlorfäden gibt, die in den Hospitälern sehr gesucht sind und die gegenüber allen anderen für Nachtmützen und Unterhosen vorgezogen werden.⁶²

Wöhler ahnte nicht, dass Liebig den eigentlich zur Erheiterung von Berzelius bestimmten Ulk in seine Annalen aufnehmen würde.⁶³

Berzelius hielt an seiner Sichtweise weiterhin unbeirrt fest. Der elektrochemische Dualismus war für ihn das feste Fundament, auf welchem für ihn das Gesamtverständnis für den strukturellen Aufbau der chemischen Verbindungen beruhte. Ziel war die „große einheitliche Theorie“ für die gesamte Chemie. Er war davon überzeugt, dass

der einzig richtige Weg bei unseren Forschungen ist, dass wir bei Aufsuchung des Unbekannten uns auf das Bekannte stützten, so muss auch hier der rechte Weg seyn, das wir das, was von den Verbindungsgesetzen in der unorganischen Natur bekannt ist, zur Richtschnur in der Beurtheilung der Vereinigungsweise der Elemente in der organischen nehmen. Jede andere Art fortzugehen hieße der Einbildungskraft freies Spiel lassen, welche in ihrer individuellen Mannigfaltigkeit bald unzählige vergängliche Luftschlösser errichten würde.⁴⁴

Diese Fixierung auf das in der anorganischen Chemie als richtig erkannte elektrochemische Prinzip dürfte auch Berzelius persönlichen Erfahrung mit der Vitalismus-Vorstellung, der sogenannten Lebenskraft, zuzuschreiben sein. Er hatte

noch 1828 in der deutschen, von Wöhler übersetzten Ausgabe seines Lehrbuchs geschrieben,

dass diese gänzlich außerhalb der unorganischen Elemente [liege] und nicht eine ihrer ursprünglichen Eigenschaften, wie Schwere, Undurchdringlichkeit, elektrische Polarität u.a.m. [sei]; aber was es ist, wie es entsteht und endigt, begreifen wir nicht.⁶⁴

Es ist sicher nicht auszuschließen, dass Berzelius mit der Abkehrung vom Vitalismus umso bestrebt war, seine Strukturüberlegungen auf physikalische Grundlagen zu stützen. Schon bei der Diskussion um die Schellingsche Naturphilosophie hatte er eindeutig Stellung genommen: Berzelius hielt Schelling für den „törichtesten aller Naturalisten“.⁶⁵ Berzelius hatte eine große Nähe zur Physik, sein seit 1822 jährlich erscheinender „Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften“ umfasste bis 1841 nicht nur Chemie, Mineralogie und Geologie, sondern auch die Entwicklung der Physik.⁶⁶ Und physikalisch begründbar war nach Stand der Zeit nur die elektrochemische dualistische Sichtweise, alle anderen Modelle waren rein empirisch-phänomenologisch.

Es wurde Berzelius und seinen Zeitgenossen natürlich auch zunehmend deutlich, dass das ursprüngliche Konzept der Radikaltheorie von Liebig und Wöhler nicht mehr alle beobachteten Phänomene befriedigend erklären konnte. Liebig hatte mittlerweile eine sehr pragmatische Einstellung zu Strukturfragen entwickelt:

Eine Theorie ist die Erläuterung positiver Thatsachen, die es uns nicht gestattet, aus dem Verhalten eines Körpers [...] mit apodiktischer Gewissheit Schlüsse rückwärts auf seine Constitution zu machen [...] Jede Ansicht eines Körpers über die Constitution eines Körpers ist wahr für gewisse Fälle, allein unbefriedigend und ungenügend für andere.⁶⁷

Die Begeisterung für die theoretische organische Chemie hatte Liebig verlassen, er widmete sich zunehmend anderen Themen. Am 28. Juli 1839 schrieb er an Berzelius:

Aufrichtig gestanden habe ich keine grosse Freude bei der organischen Chemie, es ist noch kein Halt, bei Allem was man macht noch keine feste Grundlage. Die Arbeiten sind zu schwierig und der Arbeiter zu wenig, es ist eigentlich trostlos, allein es ist wahr, wir machen Versuche, aber keine Fortschritte. Daher denn die vielen Meinungs-verschiedenheiten. Jeder hat in einem gewissen Sinne recht, und doch fühlt man, dass Alle vielleicht irren mögen.⁶⁸

III. Der Stand der organischen Chemie in den 1840er Jahren

In der chemischen Welt herrschte große Unsicherheit und Verwirrung. Die Korpuskulartheorie von Dalton (1803) und das Volumengesetz von Gay Lussac (1808) erklärten unabhängig voneinander das Phänomen, dass sich chemische Körper nur in festen Verhältnissen miteinander verbinden. Beide Theorien galten als starkes Indiz für den atomaren Aufbau der Materie. Die Erkenntnisse von André Marie Ampère (1775-1836) und Amadeo Avogadro (1776-1856) hatten ihren Weg in die allgemeine Wissenschaftswelt noch nicht gefunden, Korpuskular- und Volumen-theorie standen unvereinigt nebeneinander.

Die Bestimmung der relativen Atomgewichte insbesondere durch Berzelius und Dumas war eine der Hauptleistungen der Chemie der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Bei einigen Schlüsselementen wie Silber und Kalium waren die von Berzelius angegebenen Werte – wie bereits angesprochen – jedoch falsch und führten bei den entsprechende Salze bildenden organischen Verbindungen zur Verdoppelung der Molekulargewichte (Abb. 4).

Name des Körpers.	Zeichen	Atomgewichte		Aequivalente	
		O=100	H=1	O=100	H=1
Kalium *	K	489,916	78,515	489,916	39,257
Kobalt	Co	368,991	59,135	368,991	29,568
Kohlenstoff n. B.	C	76,438	12,250	76,438	6,125
– n. LIEBIG		75,850	12,140	75,850	6,070
– n. DUMAS		37,500	6,000	—	—
– n. MARCH. & ERDM.		75,000	12,000	75,000	6,000
Sauerstoff n. B.	O	100,000	16,026	100,000	8,013
– n. DUMAS u. And.	—	100,000	16,000	100,000	8,000
Schwefel †	S	201,165	32,239	201,165	16,119
Selen	Se	494,582	79,263	494,582	39,631
Silber ††	Ag	1351,607	216,611	1351,607	108,305
Silicium	Si	277,312	44,442	277,312	22,221
Wasserstoff n. BERZ.	H	6,239	1,000	12,478	1,000
– n. DUMAS, ERDM.	—	6,250	1,000	12,500	1,000

* MARIENAC nimmt das Atomgewicht des Kaliums = 490, also das Aeq. 39,3. Darüber ist auch noch Genaueres zu erwarten. Uebrigens wird man wohl bald allgemein annehmen, dass Kali = K₂O ist, und dann sind alle Zahlen zu halbiren.

†† Nach MARIENAC gerade 1350. Auch das Silber ist wahrscheinlich zu halbiren.

Abb. 4: Werte für Atomgewichte und Äquivalente 1843⁶⁹

Das Thema, welche Atomgewichte man den für die organische Chemie wichtigen Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff zuordnen sollte, beschäftigte die Wissenschaft. Bezugs- und Angelpunkt war die Zusammensetzung des Wassers. Berzelius sah Wasser als aus jeweils einem Doppelatom Wasserstoff (einem Äquivalent!) und einem Atom Sauerstoff aufgebaut an⁷⁰ und verwendete daher die Atomgewichte C=12, O=16 und H=1. Dumas benutzte die Werte C=6, O=16 und H=1, Wasser nahm er als zweiatomig (HO) an: Er akzeptierte damit zur großen Irritation von Berzelius, dass dann folglich im Wasser ein halbes Sauerstoffatom vertreten sein müsste.⁷¹

Die Existenz von physisch realen Atomen wurde kontrovers diskutiert und galt keineswegs als gesichert. Man bediente sich der Atome aber gerne als einer nützlichen Modellvorstellung. Liebig schrieb 1842 in seinem „Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie“

Die beiden entgegengesetzten Ansichten von der inneren Beschaffenheit der Materie haben noch in neueren Zeiten zu lebhaften Streitigkeiten Anlass gegeben, und während die Anhänger der einen mit einer Sicherheit von Atomen reden, wie wenn sie solche gesehen und betastet hätten, glauben die Verteidiger der anderen schon bei ihrer Vernunft etwas zu vergeben, wenn sie nur das Wort Atom in den Mund nehmen.⁷²

Dumas meinte sogar, das Wort Atomgewicht verdiene nicht das Vertrauen, welches ihm von den Chemikern geschenkt werde und wenn er, Dumas, es vermöge, so würde er das Wort Atom aus der Chemie verbannen.⁷³

Zunehmend wurde man der theoriebelasteten Atomgewichte und der spekulativen rationellen Atomformeln überdrüssig. William Hyde Wollaston (1766-1828) hatte 1814 Austauschwerte für chemische Reaktionen, sogenannte Äquivalente⁷⁴ (oder Mischungsgewichte) veröffentlicht.⁷⁵ Diese rein empirischen – im Übrigen von Wollaston nicht theoretisch begründeten – Werte fanden in den 40er Jahren zunehmend Verwendung, insbesondere Leopold Gmelin trug zu ihrer Verbreitung bei. Viele Chemiker wollten nur noch empirische Formeln verwenden und Werte benutzen, die direkt mess- und überprüfbar waren. Sogar Liebig konvertierte: Ab 1844 verwendete auch er Äquivalente statt der Berzeliusschen Atomgewichte.⁷⁶ 1848 stellte er sein Handbuch darauf um.

Es gab keine eindeutige Terminologie: Das Wort Atom wurde sowohl für Einzelatome der Elemente als auch für „zusammengesetzte Atome“ (Moleküle) benutzt.⁷⁷ Element-atome wurden auch als chemische Atome, Moleküle als physikalische Atome angesprochen. Der Begriff Molekül war in Frankreich gebräuchlich, galt in Deutschland aber laut etymologisch-chemischem Wörter-

buch⁷⁸ lediglich als französische Bezeichnung des deutschen Begriffs Atom. Eine eindeutige Definition von Atom und Moleküle sollte erst ca. 1850 durch Auguste Laurent erfolgen.⁷⁹

Viele Chemiker sahen keine Unterschiede zwischen Aequivalent⁸⁰- und Atomgewicht.⁸¹ Das „etymologisch-chemische Handwörterbuch“ bezeichnete Aequivalent, Atom und Mischungsgewicht als synonym.⁸² Die empirischen Formeln bedurften somit immer der Interpretation und Übersetzung.

Dumas hatte 1826/1827 eine elegante und einfache Methode zur Ermittlung der Molmassen für verdampfbare organische Stoffe durch Bestimmung der Gasdichten⁷¹ entwickelt. Die Molmasse ergibt sich hierbei aus dem Quotienten der Dampfdichten der gesuchten Verbindung und des Wasserstoffs unter Standardbedingungen. Berzelius ermittelte die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen vorwiegend aus Fällungsreaktionen. Volumometrische Messungen zur Bestimmung der Molekularmassen sah er im Gegensatz zu Dumas als auf permanente Gase beschränkt an.⁸³ Somit musste er die Molekülformeln aus den für die jeweiligen Substanzen bekannten „Metamorphosen“⁸⁴ ableiten. Die Analyse des „essigsauren Silbers“ mit $C_4H_6O_3 \cdot AgO$ führte ihn so beispielsweise zur Formel $C_4H_6O_3$ für die „wasserfreie Essigsäure“.

Die um 1840 zunehmende Verwendung der Aequivalent- statt der Atomgewichte verkomplizierte die Volumenbetrachtungen. Neben die Atomvolumina traten nun auch die Aequivalentvolumina.⁸⁵ Die durch die Aequivalentformeln ausgedrückten Mengen entsprachen bei dieser Betrachtungsweise aber nun unterschiedlichen Volumen im Gaszustand. 1859 beschrieb Kekulé die damals entstandene Situation wie folgt:

Die Vergleichung der specifischen Gewichte der Dampfe mit den s. g. Aequivalentgewichten konnte deshalb früher nur zu dem Schluss führen: die Zahlen, welche die specifischen Gewichte, bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit ausdrücken, sind entweder den Aequivalentgewichten geradezu gleich oder die Zahl für das specifische Gewicht steht in einem einfachen Verhältniss zu der Aequivalentgewichtszahl. Die durch die älteren Formeln [Aequivalentformeln] ausgedrückten Mengen entsprechen also nicht gleichen Volumen der betreffenden Substanzen im Gaszustand. Wenn man z. B. den Sauerstoff = 0 als Ausgangspunkt nimmt und den von O erfüllten Raum 1 Volum nennt, so entspricht ein Aequivalent Wasserstoff = H 2 Volumen; 1 Aequivalent Wasser = HO ebenfalls 2 Volumen; 1 Aequivalent Salzsäure = HCl dagegen 4 Volumen und ebenso 1 Aequivalent Alkohol = 4 Volumen. Die verschiedenen Substanzen (Elemente und Verbindungen) zerfallen also in Bezug auf die Raumerfüllung der Gase oder Dampfe in mehrere Klassen; die durch die Formel ausgedruckte Menge (das s. g.

Aequivalent) entspricht entweder 1, 2 oder 4 Volumen; die Körper sind entweder ein-, zwei oder viervolumig. [...] Die Volumverhältnisse ergeben sich nicht mehr aus den Formeln. [...] Ebenso wird die Ableitung der Formel aus der Dampfdichte völlig illusorisch.⁸⁶

Aus den oftmals unterschiedlichen, aber immerhin ineinander „übersetzbaren“ empirischen Formeln entwickelten die Chemiker dann die rationellen Formeln, die den chemischen Aufbau darstellen und „die näheren Bestandtheile einer Verbindung zum Ausdruck kommen“⁸⁷ lassen sollten. Diese spiegelten naturgemäß die persönlichen Überzeugungen der Wissenschaftler wider. Gerhardt zeigte 1844 am Beispiel des Ethanols die Vielfalt der Vorstellungen (Abb. 5):

(1) Dumas schreibt die Formel des Alkohols $C^4H^8 + H^4O^2$ oder $C^2H^6 + C^2H^4O^2$; Berzelius $(C^2H^6) O$; Liebig $(C^4H^{10}) O + H^2O$; Zeise und Mitscherlich $C^4H^{10}O^2 + H^2$; Malaguti $C^4H^6O + H^4 + H^2O$; Persoz $C^2(H^{12}C^2O^2)^{16}$.

Abb. 5: Verschiedene Vorstellungen über die Struktur des Ethanols
(aus K. Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie, 1844)⁸⁸

Und dann gab es da noch Verbindungen und Reaktionen, bei denen ganz offensichtlich alle strukturellen Vorstellungen versagten.

IV. „Merkwürdige, eigentümliche“ Säuren

IV.1. Faraday

Michael Faraday (1791-1867) hatte 1825 aus Leuchtgas mehrere Verbindungen, darunter einen leichtflüchtigen Stoff isoliert, den er als *Bi-carburet of Hydrogen* (Doppelkohlen-Wasserstoff, C_2H , $C=6$, $H=1$) bezeichnete.⁸⁹ Das Verhalten der neuen Stoffe gegen Schwefelsäure war irritierend:

Die Wirkung von Schwefelsäure auf diese und die anderen zu beschreibenden Verbindungen ist sehr merkwürdig. [...] Die Säure vereinigt sich direkt mit Kohlenstoff und Wasserstoff und ich finde, dass sie mit Basen verbunden, eine besondere Klasse von Salzen erzeugt, welche einigermaßen den schwefelsauren Salzen ähneln, aber doch von ihnen verschieden sind.

Auch bei dem 1819 von Alexander Garden (1784-1866) erstmals aus Steinkohlenteer isolierte Naphthalin zeigte sich dieses Verhalten. 1826 teilte Faraday in einem Aufsatz für die Royal Society in London mit,

dass, wenn Schwefelsäure und Naphthaline aufeinander wirken, eine Verbindung der Säure mit Kohlenwasserstoff gebildet wird, die von allen bekannten Substanzen verschieden ist und sich als Säure mit Salzbasen zu eigenthümlichen⁹⁰ Salzen verbindet.⁹¹

IV.2. Mitscherlich

Der Berliner Chemiker Eilhard Mitscherlich⁹² (1794-1863) hatte beim Erhitzen von Benzoësäure mit gelöschter Kalkerde 1833 einen Stoff erhalten, der „zu gleichen Maaßen aus Kohlenstoff- und Wasserstoffgas zusammengesetzt“ war und sich als identisch mit dem von Faraday beschriebenen *Bi-carburet of Hydrogen* erwies. Mitscherlich bezeichnete den Stoff als Benzin.⁹³

Aufgrund seiner Versuchsergebnisse schloss Mitscherlich, dass die Benzoësäure aus „Benzin“ und Kohlensäure zusammengesetzt sein müsse: Analog wäre dann aber auch das Liebigsche Bittermandelöl (Benzaldehyd) als Kombination von Benzin mit Kohlenoxyd (CO) anzusehen. Damit traf er auf heftigsten Widerspruch bei Liebig, der seine Benzoylradikal-Theorie in Frage gestellt sah, Mitscherlichs Beitrag in den *Annalen* äußerst kritisch kommentierte und Mitscherlich schulmeisterlich korrigierte: Mitscherlich habe dem sehr interessanten Körper „vorläufig eine Art von ultraliberalem Radikalgewand umgehängt“. Liebig bezweifelte sogar die Erstbeobachtung der Zersetzung der Benzoësäure durch Mitscherlich und schrieb diese statt dessen Eugène-Melchior Péligot (1811-1890) zu.⁹⁴ Und schließlich benannte Liebig auch noch das Mitscherlichsche Benzin in Benzol um, da er die nomenklatorische Nähe zu den Naturstoffen Strychnin und Chinin bemängelte.⁹⁵

Mitscherlich war zutiefst gekränkt und klagte gegenüber seinem Freund und Lehrer Berzelius in einem Brief Juni 1834 :

In diesem Angriff hat Liebig so niedrig gehandelt, dass er mich beschuldigt, als habe ich Herrn Péligot, weil derselbe am 21 Oct. die Darstellung des Benzins aus der Benzoësäure im Institut angekündigt hat, diese Beobachtung gestohlen; da Du und Faraday schon im August diese Substanz von mir erhalten hast, Ende August meine Abhandlung schon gedruckt war, so würde es mir leicht mich zu rechtfertigen. [...] Wirst Du mir es je übel nehmen, wenn ich Versuche anstelle, um eine Theorie, welche Du angestellt oder angenommen hast, zu vereinfachen? Ich werde es gewiss nie jemandem übelnehmen: auch glaube ich nicht, dass Wöhler sich im

Mindesten gekränkt gefühlt hat, wenn ich Versuche anstelle, um für die Thatsachen, welche er mit Liebig entdeckt hat, eine einfachere und vielleicht auch für viele andere Verbindungen geltende Erklärung zu suchen. Um Dich mit meiner Benzinabhandlung auszusöhnen, schicke ich Dir einliegend ein wenig benzin-schwefelsaures Kupferoxyd.⁹⁶

Im gleichen Monat bekräftigte er in einem weiteren Brief an Berzelius:

Ogleich ich viele andere böse Leute habe kennenlernen, so ist mir ein Mann wie Liebig nie vorgekommen (Juni 1834).⁹⁷

Nach dem Eklat veröffentlichte Mitscherlich seine weiteren Berichte über seine Untersuchungen zum Benzin in den Poggendorffschen „Annalen der Physik und Chemie“, so z.B. seine Mitteilungen zum Stickstoffbenzid,⁹⁸ zur Benzoeschwefelsäure⁹⁹ sowie zu Chlorbenzin¹⁰⁰ und Chlorbenzid.¹⁰¹ Liebig druckte diese – nun kommentarlos – in seinen „Annalen der Pharmacie“ nach. Allerdings nicht den Beitrag „Ueber zwei besondere Klassen von Atomen organischer Verbindungen“ in Poggendorffs Zeitschrift, in welchem Mitscherlich sich ganz offensichtlich in Richtung Liebig beklagte:

Für die Entwicklung der Gesetze, nach welchen die organischen Verbindungen zusammengesetzt sind, ist es unbestreitbar nützlich, dass man verschiedene Ansichten entwickele, und dass, selbst wenn diese Ansichten sich später als unrichtig erweisen sollten, derjenige, welcher sie aufstellt [...] Dank verdiene; und ich glaube, dass [...] die Ansichten, welche ich über die Art, die Zusammensetzung dieser Verbindungen anzusehen, nicht getadelt werden können.¹⁰²

Mitscherlich hatte sein Benzin/Benzol mit anorganischen Sauerstoff-Säuren umgesetzt und dabei äußerst verwirrende Reaktionsprodukte erhalten (Abb. 6): Während die Reaktion von Salpetersäure mit Benzol zu einem Neutralkörper führte, den er als Nitrobenzid¹⁰³ bezeichnete, verlief die Reaktion des Benzins mit „Nordhäuser Vitriolöl“¹⁰⁴ komplexer: Er erhielt auch hier einen – allerdings nur in geringer Menge anfallenden – Neutralstoff, den er Sulfobenzid¹⁰⁵ nannte.¹⁰⁶ Zu den Neutralkörpern vermutete Mitscherlich, dass

Salpetersäure und Schwefelsäure sich zu einer neutralen Verbindung mit dem Benzin [Benzol] vereinigt [...] und aus der Verbindung 2 Maaß Wasserstoff und 1 Maaß Sauerstoff sich als Wasser abgeschieden haben. Dieses ist unstreitig der Grund, weswegen die Verbindung so innig ist, dass man durch die gewöhnlichen Mittel, wodurch man die Säuren auszutreiben pflegt, diese Verbindungen nicht zerlegen kann. Sie sind ein entscheidendes Beispiel dieser Art, und lassen einen directen Schluss auf die Zusammensetzungen von organischen Verbindungen zu.

Da diese Verbindungen den Amiden am nächsten stehen, so schlage ich für die erste den Namen Nitrobenzid und für die zweite den Namen Sulfobenzid vor.

Hauptprodukt bei der Umsetzung mit Schwefelsäure¹⁰⁷ war allerdings die bereits von Faraday gefundene „eigenthümliche“ – d.h. von der Schwefelsäure unterschiedliche – Säure.¹⁰⁸ Diese erhielt Mitscherlich überraschenderweise auch, wenn er sein Sulfo-benzid mit konzentrierter Schwefelsäure erhitze. Mitscherlich ermittelte die Zusammensetzung der Säure mit 12C 5H 2S 5O und bezeichnete sie als Benzinschwefelsäure¹⁰⁹.

Grundkörper	Säure	Reaktionsprodukte
12C 12H Benzin (Benzol)	Rauchende Salpetersäure	12C 10H 2N 4O Nitrobenzid
	Wasserfreie Schwefelsäure	12C 10H S 2O Sulfobenzid
		12C 10H 2S 5O Benzinschwefelsäure

Abb. 6: Die Mitscherlichschen Formulierungen für „Benzin“, „Nitrobenzid“, „Sulfobenzid“ und „Benzinschwefelsäure“

Zum Mechanismus der Reaktionen schrieb Mitscherlich 1844 in seinem Lehrbuch, dass wahrscheinlich die räumliche Anordnung der „Atome“ von Benzin und Schwefelsäure bei der Reaktion zum Sulfobenzid von Bedeutung sei.¹¹⁰

Mitscherlich war über die Resonanz auf seine Arbeiten äußerst enttäuscht, insbesondere deshalb, weil Berzelius hinsichtlich der Deutung seiner Ergebnisse anderer Meinung war:

Diese Arbeit über Benzin sowie die Bekanntmachung derselben ist mir sehr verleidet und ich wünschte mir recht sehr, dass ich sie nie angefangen hätte, da es das erste Mal ist, daß Du [Berzelius] meine Ansicht nicht billigst, wodurch sie, wie die Resultate der Arbeit, für mich allen Wert verlieren (Juni 1835).¹¹¹

Auch die Auseinandersetzungen zwischen Mitscherlich und Liebig hatten unerfreuliche Nachwirkungen: Liebig schrieb am 7. März 1838 an Wöhler, dass er in Mitscherlich seinen „erbittertsten und bösesten Feind“ habe, der mit allen Mitteln seinen Ruf und seine Ehre vernichten wolle.¹¹²

IV.3. Berzelius

Auch Berzelius hatte sich schon mit den Verbindungen „organischer Körper mit unorganischen Säuren“ beschäftigt. Bei seinen Untersuchungen stellte er die Naphthalinschwefelsäure in den Mittelpunkt. Berzelius berichtete Liebig hierüber in einem Schreiben am 19. Mai 1837, bat aber darum, seine vorläufigen Resultate nicht zu publizieren.¹¹³ 1837 schrieb er an Wöhler:

Ich fange nun an, mit den von Schwefelsäure und einem organischen Körper gebildeten Säuren in's Klare zu kommen. [...] Was die Naphthalinschwefelsäure betrifft, so ist diese, wie ich gefunden habe, Naphthalin-Unterschweifelsäure.¹¹⁴

Ganz sicher war er sich aber offenbar doch nicht, denn bereits 1838 erklärte er, dass er bei der Deutung, dass die Naphthalinschwefelsäure als Naphthalin-Unterschweifelsäure anzusehen sei, durch die seinen eigenen Vorstellungen entsprechende, geistreiche Interpretation von H. Regnault¹¹⁵ bestärkt worden sei: Neue Analysen brächten ihn nun aber zu der Überzeugung, dass die Frage des Zustands der Schwefelsäure nach wie vor noch nicht entschieden sei. Hierbei bezog er sich auf die Mitscherlichschen Sulfobenzid-Untersuchungen.¹¹⁶

Positiver Bestandteil (Radikal)	Negativer Bestandteil	Verbindung
C ¹² H ¹⁰ Hypothetisches organisches Radikal "Benzid"	N ² O ⁴ "Zwischenverbindung" zwischen salpetriger und Salpetersäure"	C ¹² H ¹⁰ + N ² O ⁴ Nitrobenzid (Nitrobenzol)
	SO ² Schweifige Säure	C ¹² H ¹⁰ + SO ² Sulfobenzid
	SO ³ Schweifelsäure (wasserfrei)	(C ¹² H ¹⁰ + SO ²) + SO ³ Sulfobenzidschweifelsäure (wasserfrei)
	S ² O ⁵ Unterschweifelsäure (wasserfrei)	C ¹² H ¹⁰ + S ² O ⁵ Benzidunterschweifelsäure (wasserfrei)

Abb. 7: Die Berzeliusschen Formulierung der Reaktionsprodukte von Benzol mit Schwefelsäure

Zur Struktur der Mitscherlichen „Benzinschwefelsäure“ hatte Berzelius allerdings noch keine eindeutige Meinung: In seinem 1837 erschienenen Lehrbuch war er unentschieden: Er sah für die Benzinschwefelsäure zwei Strukturmöglichkeiten: $C_{12}H_{10}+S_2O_5$ oder $(C_{12}H_{10}SO_2)+SO_3$. Die erste Formel (Benzidunterschwefelsäure) erläuterte er mit einer Verbindung des von ihm Benzid benannten Radikals $C_{12}H_{10}$ mit Unterschwefelsäure¹¹⁷, die zweite (Sulfobenzidschwefelsäure) mit der Verbindung des Neutralkörpers Sulfobenzid mit Schwefelsäure. Berzelius bewertete die zweite Möglichkeit als wahrscheinlicher (Abb. 7).¹¹⁸ Auch die Struktur des Nitrobenzids war unklar, er hielt es für möglich, dass dieses zusammengesetzt sein könnte aus

1 Atom Benzid und einem Atom derjenigen Verbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff [N_2O_4], welche mehrere Chemiker zwischen Salpetersäure und salpeteriger Säure annehmen. Hierbei ist jedoch das indifferente Verhalten derselben zu Alkalien schwer zu begreifen.¹¹⁹

Auch die schließlich dann doch erfolgte Veröffentlichung der Berzeliusschen „Untersuchung einiger Säuren, welche mit Schwefelsäure aus organischen Stoffen gebildet werden“ in den Poggendorffschen Annalen (1838) zeigte keine Fortschritte in den Strukturfragen, dagegen aber um so deutlicher die Motivation von Berzelius:

Die beiden Verbindungen sind neue Zusätze zu einer wenig besprochenen Klasse von Körpern, die Mitscherlich uns zuerst im Sulfobenzid kennen gelehrt hat. Sie haben vermuthlich viele Seitenstücke in der organischen Natur. [...] Aus diesem Grunde verdienen Körper von der gleichen Zusammensetzung mit dem Sulfobenzid und Sulfo-naphthalin aufgesucht und sehr genau studiert zu werden, weil sie die Übergangsglieder von der unorganischen Zusammensetzung zu der organischen machen, und in diesen Übergangsgliedern liegt der Leitfaden zum Begriff von den letzteren.¹²⁰

Erst 1856, 20 Jahre später, wurden von Heinrich Gericke, einem Schüler von Heinrich Limpricht (1827-1909), im Laboratorium von Wöhler die Strukturen der Schwefelverbindungen aufgeklärt. Beim Sulfobenzid handelte es sich um das Diphenylsulfon. Und Gericke konnte auch zeigen, dass das Diphenylsulfon durch Schwefelsäure wieder in Benzolsulfonsäure gespalten wird.¹²¹

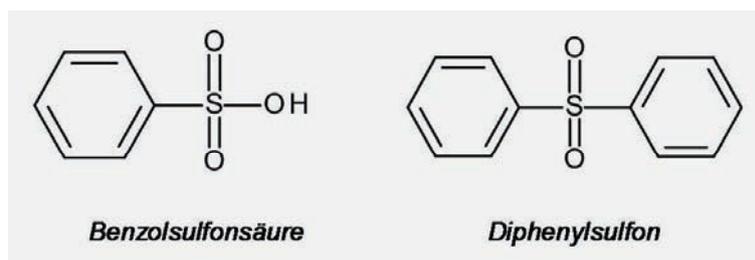


Abb. 8: Benzolsulfonsäure und Diphenylsulfon

Die Benzosulfonsäure, die von Mitscherlich in seiner Terminologie korrekterweise als Benzinsulfonsäure und bei Berzelius fälschlich wahlweise als Sulfobenzid-schwefelsäure oder Benzidunterschwefelsäure angesehen wurde, sollte eine der Referenzverbindungen für das Konzept der gepaarten Verbindungen werden.

V. Accouplement: die Idee von Gerhardt

Die französischen Chemiker standen allgemein im Rufe, hinsichtlich ihrer Strukturvorstellungen äußerst innovativ zu sein. Dieses galt im besonderen Maße für den Elsässer Charles Frédéric Gerhardt (1816-1856), einen ehemaligen Schüler sowohl von Liebig als auch von Dumas. 1839 veröffentlichte Gerhardt in den „*Annales de Chimie et de Physique*“ einen Beitrag mit dem Titel „*Sur la Constitution des Sels organiques à Acides complexes, et leurs Rapports avec les Sels ammoniacaux*“¹²² ein Konzept, in dem er mit einer *combinaison par accouplement* einen neuen Verbindungstyp postulierte. Er stellte die *combinaison par accouplement* als dritten Verbindungstyp gleichbedeutend neben die Berzeliussche Salzbildung bei binär zusammengesetzten Körpern und die Dumasschen Substitutionsreaktionen der organischen Verbindungen. Bei der Begründung spielten die rätselhaften Mitscherlichen Verbindungen eine herausragende Rolle.

Gerhardt ging – wie bereits zwei Jahre zuvor auch Berzelius – fälschlich davon aus, dass sich bei der Mitscherlichschen „eigenthümlichen“ Benzinschwefelsäure das Sulfobenzid mit der Schwefelsäure verbunden habe.

Die Umsetzung von organischen Körpern mit Säuren, bei denen die Säuren ihre Sättigungskapazität¹²³ verlieren, definierte Gerhardt als Substitutionsreaktion. Die Bildung des Neutralkörpers Sulfobenzid aus Benzol und Schwefelsäure gehörte demnach in diesen Reaktionstyp.

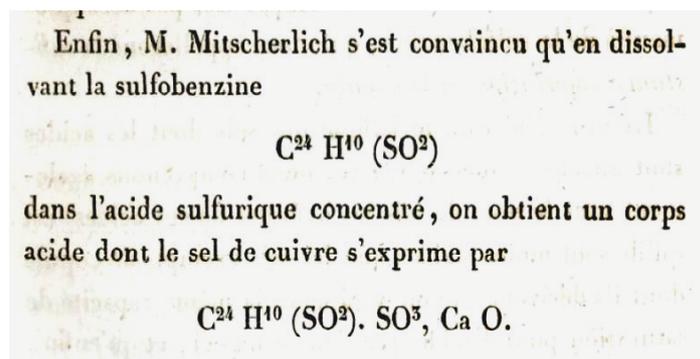


Abb. 9: Gerhardts *Accouplement* von Sulfobenzid und Schwefelsäure¹²⁴

Das eigentliche Interesse auch von Gerhardt galt der „eigenthümlichen Säure“ von Mitscherlich. Da die Schwefelsäure als einbasisch galt und das Sättigungspotenzial derselben mit der Bildung des Neutralkörpers Sulfobenzids schon erschöpft sein sollte, war das Auftreten einer Säure überraschend: Hier glaubte Gerhardt nun einen vollkommen neuen Verbindungstyp, den er als „*accouplement*“ bezeichnete, zu erkennen.

Welche Struktur nehmen diese Körper beim Eintritt in die Schwefelsäure ein? Wir wissen es nicht. Aber, was sicher ist, diese Struktur ist keine binäre, denn das Reaktionsprodukt zeigt nicht die Eigenschaften einer Salzfällung. Es ist auch kein Substitutionsprodukt, denn es trennen sich weder Bestandteile der Schwefelsäure noch des indifferenten Körpers ab, und es gibt auch keine Substitutionen – weder an der Schwefelsäure noch am indifferenten Körper. Es muss daher eine besondere chemische Kombination sein und um sie von den beiden anderen zu unterscheiden, werden wir sie als *forme d'accouplement* bezeichnen. Auch sagen wir, dass die Schwefelsäure ebenso wie eine große Anzahl anderer Sauerstoffsäuren sich mit indifferenten Verbindungen [...], insbesondere mit indifferenten organischen Verbindungen verbinden können. Dabei werden lediglich die Eigenschaften dieser Säuren geändert, ohne diese aber zu sättigen, d.h. ohne deren Sättigungskapazität zu verändern. Die Sulfobenzidschwefelsäure ist daher eine Schwefelsäure, die durch *accouplement* mit dem Sulfobenzid verbunden ist, das letztere bezeichnen wir als *substance copulative* oder *la copule*.¹²⁵

Gerhardt führte weitere Verbindungen wie z.B. die Methylschwefelsäure (*acide sulfométhylique*) auf, die seiner Vorstellung nach zur neuen Verbindungsform zu zählen seien.

Das wesentlichste Indiz für die Zuordnung der vermeintlichen Sulfobenzidschwefelsäure war ihr Fällungsverhalten: Im Gegensatz zur Schwefelsäure ließ sich mit löslichen Bariumsalzen kein Niederschlag erzielen. Gerhardts Vorstellung war,

dass [bei den durch *accouplement* gebildeten Körpern] die Verbindung der Säure mit dem organischen Körper so eng sei, dass eine ihrer wichtigsten Eigenschaften, die mit dem Baryt eine unlösliche Verbindung einzugehen, vernichtet oder unwirksam gemacht wird.¹²⁶

VI. Paarlinge: die Adaption der Gerhardtschen Idee durch Berzelius

Die *copule*-Idee von Gerhardt entsprach eigentlich weitgehend Berzelius' eigenen Vorstellungen, die aber nun Gerhardt präzisiert und terminologisch belegt hatte. Für seinen jährlichen deutschsprachigen Fortschrittsbericht für die schwedische Akademie der Wissenschaften suchte Berzelius eine passende deutsche Übersetzung für die Gerhardtschen Begriffe, wie aus einem Schreiben vom 30. April 1841 an Wöhler hervorgeht:

...es handelt sich dort darum, wie die Gerhardtschen Worte *copule* und *copulé* ins Deutsche übersetzt werden sollen. Wenn gekuppelt nicht angeht, so schlage ich „gefesselt“ vor, aber für das Wort *copule*, im Schwedischen *koppling*, weiß ich keinen Rat. Du musst also etwas Passendes ausfindig machen. Diese Nomenklatur ist von höchster Wichtigkeit und für den Rest des Jahresber[ichts] an einer sehr großen Anzahl Stellen erforderlich, denn *kopplade* Säuren und Basen sind im vorigen Jahre in unglaublicher Menge entdeckt worden.¹²⁷

In seinem Jahresbericht für 1840 über die Arbeit von Gerhardt übersetzte Berzelius dann *accouplement* mit „Paarung“ und *substance copulé* als „gepaarte Verbindung“. Die angekoppelte Verbindung – bei Gerhardt *copule* – bezeichnete er fortan als Paarling.¹²⁸ Berzelius erkannte sofort, dass die Gerhardtschen *copulés* im Sinne seiner elektrochemischen dualen Vorstellungen interpretiert werden konnten:

Bei der Vereinigung einer Säure mit einer Basis muss angenommen werden, dass immer ein bestimmter und unveränderlich bleibender Punkt von dem Atom der Säure gegen einen ebenso bestimmten Punkt der Basis richtet, woraus folgt, dass das Atom der Säure andere Punkte hat, an welche sich niemals eine Basis legt, wie als Axiom aus den elektrochemischen Ansichten folgt. Mitscherlich hat dabei die sehr wahrscheinliche Vermuthung aufgestellt, dass sich andere nicht basische Körper, in Folge einer uns unbekanntem Modification der Vereinigungskraft, an einen oder mehrere von diesen Punkte legen können, mit oder ohne Umsetzung der relativen Lage der Grundatome der Säure, woraus dann folgen muss, dass diese nicht durch Basen verdrängt werden können, mit denen sich also die Säure frei verbindet, ohne die Bindung zu ihrem Paarling aufzugeben.¹²⁹

Damit eröffnete sich für ihn die Argumentationsbasis gegen die Substitutionstheorie. Insbesondere das schwierige Thema der Dumasschen Chloressigsäure schien sich damit endlich in seinem Sinne aufzuklären.

Die Dumassche Chloressigsäure gehörte nun nach Berzelius ab sofort in die gleiche Kategorie wie die Mitscherlichsche Sulfobenzidschwefelsäure. Berzelius klassifizierte die Chloressigsäure als gepaarte Säure, bestehend aus dem Paarling aus wasserfreier Oxalsäure C_2O_3 und dem 1821 von Faraday erstmals dargestellten Kohlensuperchlorür C_2Cl_6 (Abb. 10).¹³⁰

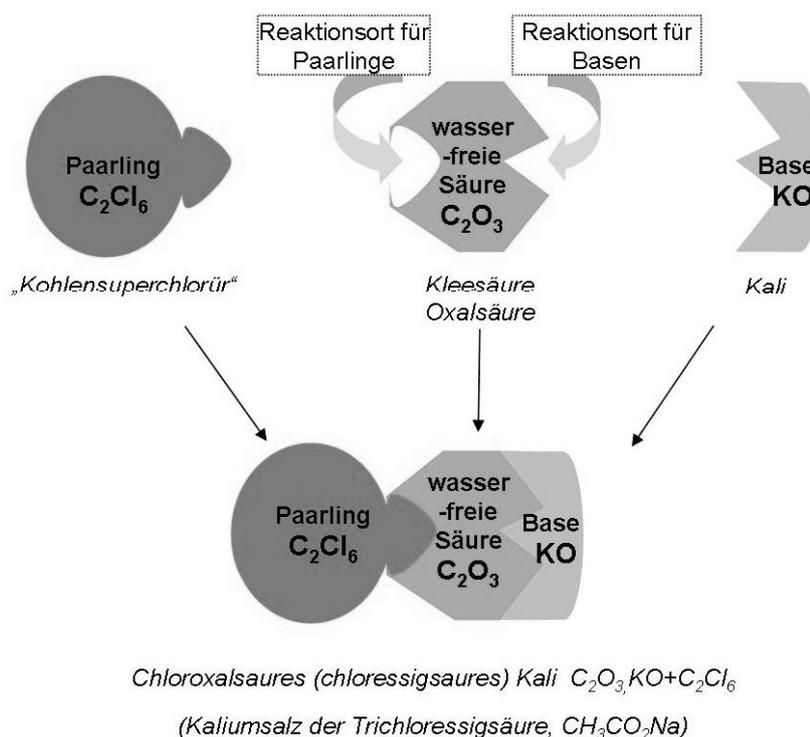


Abb. 10: Die Paarlingsvorstellung von Berzelius (Beispiel: Kaliumsalzes der Trichloressigsäure)

Konsequenterweise erhielt die Dumassche *acide chlorique* dann auch einen neuen Namen, nämlich Chloroxalsäure oder Oxal-aci-chlorid.¹³¹

Die Vorstellung von Berzelius war, dass in der gepaarten Verbindung, gebildet durch die enge paarlingstypische Koppelung des Kohlensuperchlorürs an die Oxalsäure, die Säurefunktion der Oxalsäure dominiert und die Eigenschaften des Kohlensuperchlorürs überdeckt werden.

Experimentelle Ergebnisse standen dem Berzeliusschen Paarlingskonzept nicht entgegen: Es gab keine. Das Kohlensuperchlorür war ebenso wie das Sulfobenzid oder das Naphthalin ein indifferenter organischer Körper. Deren empirische Formeln waren zwar bekannt, über die Strukturen gab es keine konkreten Kenntnisse. Dass die Isolierung der Paarlinge aus den gepaarten Verbindungen sich als nicht möglich erwies, irritierte in einer Welt der hypothetischen Radikale kaum. Die Paarlinge bereicherten nur die ohnehin schon breite Palette anderer hypothetischer Verbindungen, die sich allesamt dadurch auszeichneten, dass sie stofflich nicht fassbar waren.

Auch die Analogie zur Anorganik konnte dargestellt werden: Ebenso wie beim chromsauren Chromchlorid von Rose, so sah Berzelius nun auch in der Unterschwefelsäure S_2O_5 ein geeignetes Beispiel, nämlich eine gepaarte Säure aus Schwefelsäure SO_3 und schwefliger Säure SO_2 , in welchem der letzteren die Rolle des Paarlings zukommen sollte.¹³²

Im Raume stand aber nach wie vor die Frage des Zusammenhanges zwischen Essigsäure und Trichloressigsäure, die Berzelius vehement bestritten hatte. Berzelius gab in seinem von Wöhler auf deutsch übersetzten, 1843 erschienenen Lehrbuch zwar nach wie vor zunächst einmal die rationale Formel der Essigsäure im Sinne der traditionellen Radikaltheorie an, d.h. C_4H_6+3O als Trioxid des Kohlenwasserstoff-Radikals Acetyl (C_4H_6).¹³³ Aber ganz offensichtlich war er sich doch der Schwäche seiner Argumentation bewusst. Und zudem fügte sich auch die Essigsäure mühelos in das Paarlingskonzept:

So biete sich noch eine andere Ansicht von der Zusammensetzung der Acetylsäure als möglich dar, nach welcher sie nämlich eine gepaarte Oxalsäure wäre, deren Paarling C^2H^6 [Methyl¹³⁴] ist, gleichwie der Paarling in der Chloroxalsäure C^2Cl^6 ist, dem zufolge die Einwirkung des Chlors auf die Acetylsäure in der Verwandlung des Paarlings von C^2H^6 zu C^2Cl^6 bestehen würde. Es ist natürlicher Weise unmöglich schon jetzt einzusehen, ob diese Ansicht richtiger als die oben vorgetragene ist. Inzwischen ist es nützlich geworden, auf deren Möglichkeit aufmerksam gemacht zu haben.¹³⁵

Das Paarlingskonzept reduzierte sogar mittlerweile die weit ausgefertete Anzahl der hypothetischen Radikale: Der Preis hierfür war allerdings, dass Berzelius nun die „scheinbare Endlosigkeit in den Verbindungsverhältnissen von einer grossen Mannigfaltigkeit in den Paarungsverhältnissen ableitet[e]“. ¹³⁶

Die historisch-chemische Literatur stellt gerne die unterschiedliche Betrachtungsweise von Berzelius für Essigsäure (Trioxid des Acetyls) und Trichloressigsäure (Paarling) als eklatanten Widerspruch dar und wertet dieses als Indiz für

sein inhaltendes Taktieren, um seine elektrochemische Lehre nicht preiszugeben.¹³⁷ Diese Sichtweise wird Berzelius nicht gerecht, denn Berzelius war – bei aller Starrhalsigkeit – durchaus offen, auch die Essigsäure als gepaarte Verbindung zu sehen. Sein Beharren auf der elektrochemischen Sichtweise weist ihn als einen, der Spekulation im Grunde eher abgeneigten Wissenschaftler aus, denn seine Theorie der elektrochemischen Bindung war die einzige Theorie, die sich auf physikalische Vorstellungen berufen konnte.

Mit der Zeit schwächte sich die Position von Berzelius zunehmend. Immer mehr Befunde sprachen für die Substitutionstheorie und die enge Familienverwandtschaft zwischen der Essigsäure und der Chloressigsäure: Nachdem bereits durch den Nachweis von Methan und Chloroform gleichartiges Pyrolyseverhalten von Essigsäure und Chloressigsäure nachgewiesen worden war, konnte Louis Henri Frédéric Melsens (1814-1886), ein belgischer Schüler von Dumas, 1842 den endgültigen Strukturbeweis führen.¹³⁸ Melsens reduzierte die Chloressigsäure mit Kaliumamalgam zur Essigsäure. Chloressigsäure und Essigsäure gehörten demnach zweifelsfrei zu einer Stofffamilie und nicht zu zwei unterschiedlichen. Berzelius berichtete 1844 in seinen Fortschrittsberichten zwar über die Melsensche Reduktion, kommentierte diese aber nicht weiter.¹³⁹ Er musste nun zwangsläufig akzeptieren, dass in seinen Paarlingen der Wasserstoff durch Chlor ausgetauscht werden konnte. Dennoch gab er das Konzept der gepaarten Verbindungen nicht auf: Der Paarling war für ihn offensichtlich der unwichtigere Teil der gepaarten Verbindung und hier konnte er offensichtlich leichter Konzessionen machen.

Andererseits gab es nun doch wieder neue Befunde, die die Radikaltheorie stützten: Es schien auch endlich gelungen zu sein, nach dem „Cyan“ ein weiteres Radikal stofflich zu isolieren. Die 1841 von Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) veröffentlichten „Untersuchungen über die Kakodylreihe“¹⁴⁰ wurden als Beweis des real existierenden Radikals Kakodyl $C_4H_{12}As_2$ (heute: Tetramethyldiarsin) bewertet. Die Radikaltheorie befand sich wieder im Aufwind.

Berzelius fühlte sich in seiner Sache weiterhin sicher und bestätigt, denn auch Dumas hatte sich 1842 auf die Mitscherlichschen Arbeiten bezogen und folgte mit der Definition einer *acide conyugué*, welche ganz offensichtlich dem Paarlingskonzept sehr nahe stand.¹⁴¹ Dumas und Rafaele Piria (1814-1865) sahen in der Weinsäure eine Zusammensetzung aus 2 „Atomen“ Oxalsäure mit 1 „Atom“ Essigsäure, wobei „1 Atom“ Wasser durch Abspaltung von 2 Atomen Wasserstoff aus der Essigsäure und 1 Atom Sauerstoff aus der Oxalsäure erfolgt sein sollte, auch hier stand wieder die Sulfbenzoesäure von Mitscherlich Pate:

Man muss die Schwefelsäure durch Oxalsäure und Benzoesäure durch Essigsäure ersetzen, dann erhält man $C_8O_5, C_8H_4O_3$ als Formel für Weinsäure.¹⁴² So wäre die Weinsäure eine Oxalessigsäure entsprechend der Sulfobenzoesäure von Mitscherlich.¹⁴³

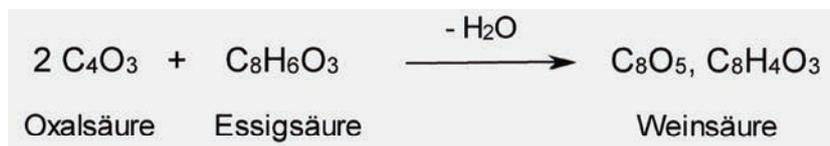


Abb. 11: Dumas und Piria: Weinsäure als *acide conyugué* aus Oxalsäure und Essigsäure

Berzelius kommentierte die Veröffentlichung von Dumas und Piria in seinen Fortschrittsberichten mit resignativer Verbitterung:

Und diese Entwicklung, welche Dumas 1842 in seinem Namen mit meinen Ansichten in Opposition stellt, ist dem Inhalte nach vollkommen dieselbe, wie ich sie im Jahresberichte 1840 über die wahrscheinliche Zusammensetzung denjenigen Oxyde gegeben habe, welche mehr als 7 Atome Sauerstoff enthalten [...], nämlich die über die Vereinigung von zwei Oxyden in derselben Weise, wie in den Verbindungen der Schwefelsäure mit organischen Körpern in den Säuren, welche wir seit 1841 auf Gerhard's Vorschlag copulirte oder gepaarte Säuren nennen. Da Dumas diese Ansicht nun neu entdeckt, so nennt er diese Säuren *acides conyugués*. Ich führe dies nicht an, um mir die Priorität einer Idee anzumassen, [...] sondern um eine Probe zu geben, wie Dumas gegen die zu Werke geht, welche er als seine Gegner in wissenschaftlichen Ansichten betrachtet.¹⁴⁴

Berzelius wurde zunehmend zur tragischen Person. Bereits 1841 hatte er gegenüber Wöhler geklagt:

Ich bin nun in einer Lebensperiode, wo nur noch das Gedächtnis für die übrigen Zeiten übrig ist, aber wo das, was gestern oder vorgestern geschah, vollständig vergessen wird. Aus diesem Grunde taue ich jetzt zu keinen anderen Untersuchungen mehr, als solchen einfachen, die in wenigen Tagen vollendet werden können, und bei denen man keine verwickelten Details zu behalten hat.¹⁴⁵

Zwischen Berzelius und Liebig kriselte es, die Konflikte nahmen zu. Bereits 1838 hatte ein Dissens über die Liebigschen Vorstellungen zu den organischen mehrbasischen Säuren als Wasserstoffsäuren zu Verstimmungen geführt. (Berzelius: „Sie haben ein künstliches Haufwerk aufgebaut, welches durch den ersten wissenschaftlichen Windstoss heruntergeworfen wird.“)^{23,146} Um die 1842 erschienene *Thierchemie*¹⁴⁷, die Liebig „seinem Freund Berzelius“ gewidmet hatte, entwickelte sich eine heftige und bittere Auseinandersetzung. Die Weigerung von

Liebig, die Berzeliussche Schreibweise in dessen Veröffentlichungen zu verwenden, sorgte für weitere Spannungen (Okt. 1843).¹⁴⁸ 1844 zerbrach die Verbindung dann endgültig. Liebig zürnte öffentlich in seinen Annalen:

Jeder Autor einer langen und mühsamen Untersuchung nimmt gewiß das erste Recht in Anspruch, Folgerungen daran zu knüpfen und Schlüsse daraus zu ziehen, die Zusammensetzung der entdeckten Körper zu interpretieren und ihnen einen Ausdruck zu geben. Was war nun der Antheil, den Berzelius an diesen Untersuchungen nahm? Zeigte er durch neue Versuche die Unrichtigkeit dieser Ausdrücke, bewies er die Falschheit der Folgerungen und Schlüsse durch den Widerspruch mit seinen eignen Erfahrungen? Alles dies geschah nicht. Warum, aus welchen Gründen nun ändert er die Formeln der Chlorätherverbindungen von Malaguti, der Naphthalinverbindungen von Laurent, der Benzoylverbindungen und der aus der Harnsäure hervorgehenden Producte nach einer bis dahin beispiellosen Willkür und warum nimmt er in die Constitution dieser Körper Verbindungen auf, die entweder gar nicht existiren, oder deren Existenz höchst zweifelhaft ist.¹⁴⁹

Persönliche Kontakte gab es nicht mehr. In den bis zum Jahr 1842 reichenden Berzeliusschen „selbstbiographischen Aufzeichnungen“ kommt der Name Liebig nicht vor.¹⁵⁰

Auch Gerhardt wehrte sich gegen die Umdeutung seiner *sels copulés* durch Berzelius:

Herr Berzelius hat die Bezeichnungen übernommen und diese sogar auf Körper ausge-dehnt, die meiner Meinung nach keinerlei Zusammenhang mit denen aufweisen, für die ich sie verwendet habe.¹⁵¹

In der von Laurent und Gerhardt herausgegebenen Zeitschrift *Comptes rendus des travaux*¹⁵² wurde ein allgemeines Gesetz für das *accouplement* formuliert: Die Basiszität einer „copulierten Verbindung“ sollte sich aus $B = (b + b') - 1$ ergeben, wobei „B die Basicität der copulirten Verbindung, b und b' die Basicitäten der bei der Bildung beteiligten Körper“ bedeuteten. Gerhardt sah – anders als Liebig¹⁵³ – die Schwefelsäure nun als zweibasisch an,¹⁵⁴ bei zweimaliger Anwendung der vorgenannten Formel erklärte sich damit auch, dass es z.B. bei der Umsetzung mit Alkohol sowohl neutrale als auch saure Reaktionsprodukte gab.¹⁵⁵ Gleiches gilt natürlich auch für die Mitscherlichschen Umsetzungsprodukte von Benzol mit Schwefelsäure.

In seinem 1848 erschienenen Buch definierte Gerhardt seine *sels copulés* neu und betrachtete nun die Wasserabspaltung bei der Bildung derselben als entscheidendes Kriterium:

Einige hydrierte Körper wie Alkohol, Holzgeist, Ammoniak, Anilin, Naphthalin etc. haben das Vermögen, sich mit Säuren unter Wasserabspaltung derart zu verbinden, dass sie neue Säuren bilden, die aus der ersten Säure und dem hydrogenierten Körper zusammengesetzt sind.¹⁵⁶

Und damit schloss sich Gerhardt nun der von Liebig so angefeindeten Sichtweise von Mitscherlich an.

VII. Modifikation des Paarlingskonzepts durch Kolbe

August Wilhelm Hermann Kolbe (1818-1884) hatte in Göttingen Chemie bei Wöhler studiert und war auf dessen Empfehlung 1842 Assistent bei Bunsen in Marburg geworden. Dort promovierte er 1843 mit der noch bei Wöhler begonnenen Arbeit „Ueber die Produkte der Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff“, deren Ergebnisse in Liebigs Annalen publiziert wurden. Kolbe erhielt bei Umsetzung von Schwefelkohlenstoff (CS_2) mit Chlor Kohlensuperchlorid (CCl_4) und „eine dem Chlorkohlenoxyd (COCl_2) analoge Schwefelverbindung“ CSCl_2 :

zur Bezeichnung der eigentlichen Zusammensetzung dieses Körpers [würde man] die obige Formel zu verdoppeln haben und dieselbe als eine Verbindung von Kohlensuperchlorid mit Kohlensulfid = $\text{CCl}_4 + \text{CS}_2$ zu betrachten sein.¹⁵⁷

Diese erste Veröffentlichung von Kolbe, die kurioserweise unter dem Namen Heinrich Kolbe gedruckt wurde, zeigte also im Ergebnis einen Paarling – sehr zur Freude von Berzelius. Verständlicherweise hatte Kolbe eine besondere Nähe zur dualen Weltsicht der Chemie. Aus seiner Göttinger Zeit hatte Kolbe die hohe Achtung von Wöhler vor dessen väterlichem Freund Berzelius mitgenommen und sein Doktorvater Bunsen hatte gerade mit seinen Kakodyl-Arbeiten die Berzeliusche Radikal-Sichtweise gestützt.

1845 berichtete Kolbe unter dem Titel „Kenntnisse der gepaarten Verbindungen“ über Verbindungen, die aus „der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs mittels Chlorgas hervorgegangen sind“.¹⁵⁸ Dabei beschrieb Kolbe u.a. die Reduktion der Chlorunterschwefelsäure¹⁵⁹ zur Methylunterschwefelsäure¹⁶⁰ und stellte eine Analogie-beziehung zur Dumasschen Chloressigsäure / Essigsäure her. Die Arbeit erntete das äußerste Wohlwollen von Berzelius, denn Kolbe bezog sich bei seinen Strukturzuordnungen dezidiert auf die Berzeliuschen Paarlingsvorstellungen. Insbesondere auch auf dessen neue – nach der Hydrierung der Trichloressigsäure durch Melsens unumgänglich gewordene – Konstitutionsauffassung für Essigsäure, den Paarling aus Oxalsäure und C_2H_6 , dem Methyl-Radikal¹⁶¹.

Gleichwohl sah Kolbe, dass seine Ergebnisse durchaus auch als Unterstützung der Substitutionstheorie interpretiert werden könnten:

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass wir eine große Zahl derjenigen organischen Säuren, worin wir gegenwärtig noch aus Mangel besserer Einsichten ein hypothetisches Radical annehmen, künftig, ebenfalls als gepaarte Säuren anerkennen werden. [...] Die [...] Thatsachen stehen in einer gewissen Beziehung zu der neueren Substitutionstheorie, und scheinen dieselbe auf den ersten Anblick mit neuen Beweggründen kräftig zu unterstützen. Es lässt sich nicht in Abrede stellen [...], dass in gewissen organischen Verbindungen ein Austausch von Wasserstoff gegen Chlor und umgekehrt stattfinden kann, ohne dass die Verbindung ihre generellen Charactere verliert. Aber ehe man daraus auf Kosten der herrschenden Theorie ein neues allgemeines Gesetz entwickelt, verdienen die wenigen bis jetzt beobachteten Fälle [...] von allen Seiten gehörig erwogen und auch aus einem anderen Gesichtspunkt betrachtet zu werden.¹⁶²

Obwohl die Worte von Kolbe durchaus Vorsicht erkennen ließen: Berzelius war begeistert. Seine letzte Veröffentlichung zu einem chemischen Thema in einer wissenschaftlichen Zeitschrift vor seinem Tode drückte gleichzeitig Freude über die Bestätigung und Resignation über die erwartete Rezeption der Ergebnisse aus:

Dies Resultat von Kolbe's Versuchen vollendet die Widerlegung der metaleptischen¹⁶³ Ansichten und das Phantasiespiel mit chemischen Typen. [...] Ich bin nicht so vermessend, mir Hoffnung zu machen, dass diese Ansichten von den Schwierigkeiten einer richtigen Beurteilung der rationellen Zusammensetzung organischer Stoffe einigermassen Gehör finden werden bei den Anhängern der Metalepsie. Sie fassen ihre Theorie mit voller Überzeugung von deren Unfehlbarkeit auf, und gegen blinden Glauben lässt sich mit Grund und Beweis wenig ausrichten.¹⁶⁴

1847 erschien Band IV von Berzelius Lehrbuch in 5. Auflage, hier legte er seine Vorstellungen zum Paarlingskonzept letztmals dar:

Unsere rationelle Einsicht beschränkt sich darauf, dass wir eingesehen haben, dass zusammengesetzte Radicale existieren, so wie auch, dass die Verbindungen derselben mit Sauerstoff, Schwefel und Salzbildnern eine große und allgemeine Neigung haben, gepaarte Verbindungen einzugehen, worin der eine von den verbundenen Körpern seine chemische Wirksamkeit behält und sich mit anderen Körpern vereinigen lässt, wiewohl sich der Charakter dieser Verbindungen durch die Hinzukunft des Paarlings sehr verändert hat, und der andere, welchen wir mit dem Namen Paarlung belegen, alles Vereinigungsstreben zu anderen Körpern verloren hat.¹⁶⁵

In der Nacht vom 6. auf den 7. August 1848 starb Berzelius. Einer der Größten der Chemie war gegangen. Zum Bannerträger der Radikaltheorie und der Paarlings-Sichtweise wurde nun Kolbe.

Kolbe hatte 1845 in London bei einem Auslandsaufenthalt als Assistent bei Lyon Playfair (1818-1898) den Engländer Edward Frankland (1825-1899) kennengelernt. Hieraus entwickelte sich eine lebenslange Freundschaft und auch zeitweise eine gemeinsame Forschungstätigkeit.

Ab 1847 kam den Vertretern der Radikalfraktion wieder Zuversicht auf: Kolbe und Frankland schien endlich die Isolation der lange gesuchten Kohlenwasserstoff-Radikale gelungen zu sein:

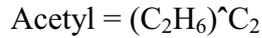
- 1848 meldeten Kolbe und Frankland die Darstellung des Methyl bei der Umsetzung von Cyanäthyl¹⁶⁶ mit Kalium,¹⁶⁷
- 1849 folgte ein Beitrag von Kolbe, der mitteilte, das Methyl auch bei der Elektrolyse von Essigsäure erhalten zu haben,¹⁶⁸ im gleichen Jahr
- 1849 ergänzte Frankland die Radikalpalette um das Äthyl als Ergebnis der Reaktion von Jodäthyl¹⁶⁹ und schließlich
- 1850 veröffentlichte Frankland eine Notiz¹⁷⁰ über die Isolation von Amyl¹⁷¹.

1850 legte Kolbe einen ausführlichen, mehrteiligen theoretischen Beitrag „Über die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale“¹⁷² in den Annalen vor. Inhalt war ein grundsätzlich überarbeitetes Paarlings-Konzept, das nun auch Substitutionsreaktionen umfasste. Kolbe ging auf die Vorstellungen von Dumas und Berzelius ein und kam zum Schluss:

dass wir beim längeren Festhalten an der Unveränderlichkeit der zusammengesetzten Radicale den eben durch die Radicaltheorie gewonnenen sichern Boden immer mehr verlieren. Die Thatsachen drängen uns vielmehr im gegenwärtigen Augenblick fast gewaltsam zu der Ansicht hin, dass die organischen Radicale veränderliche Atomgruppen sind, in denen Chlor, Brom, Salpetersäure, Untersalpetersäure etc. an die Stelle von Wasserstoffäquivalenten treten können, wobei die molekulare Gliederung ihrer Atome unverändert bleibt, und dass dadurch secundäre Radicale entstehen, welche zum Theil noch mit ähnlichen, wie die primären, begabt sind.¹⁷³

Kolbe sah die Existenz von Radikalen durch seine und Franklands Arbeiten bestätigt. Er entwickelte aus dem Berzeliusschen Paarlingskonzept eine neue, flexiblere Theorie:

Wenn wir an der Unveränderlichkeit der organischen Radicale weniger streng festhalten, so bietet sich noch eine andere [...] sehr verwandte Hypothese über die chemische Konstitution der Essigsäure, [...] dass [das Acetylradical] aus 2 Aeq. Kohlenstoff und Methyl als dessen Paarling zusammengesetzt ist:



worin C_2 ausschließlich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors etc. darbietet.¹⁷⁴

Kolbe kehrte zu der vor dem Strukturnachweis von Melsens für die Trichloressigsäure bereits von Berzelius vertretenen Strukturauffassung für die Essigsäure als einem Oxid des Radikals Acetyl mit drei Sauerstoffatomen zurück. Das Acetyl wurde von Kolbe aber nun nicht als homogener Körper, sondern als „gepaartes Radical“ angesehen. Damit war eine neue Spezies definiert: In der Carbonsäurereihe ab Essigsäure bestanden die Radikale jeweils aus dem Paarling Kohlenwasserstoff und der Atomgruppe C_2 , die Kolbe als Carbonyl¹⁷⁵ bezeichnete.¹⁷⁶ (Abb.12)

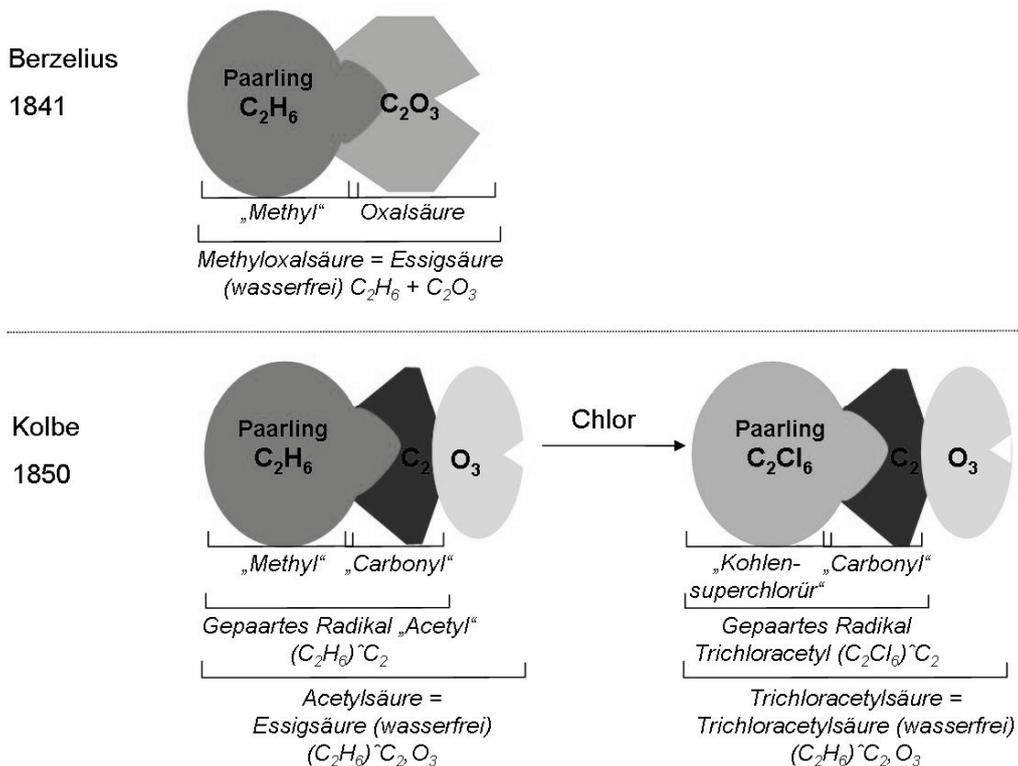


Abb. 12: Gegenüberstellung der Paarlingskonzepte von Berzelius und Kolbe am Beispiel Essigsäure: Der Kolbesche Paarling erlaubt Substitutionsreaktionen.

Kolbe schuf mit dem C_2 so etwas wie eine „reactive site“ des gepaarten Radikals. Das Zeichen \wedge , welches Kolbe für die Paarlingsbindung verwendete, soll auf einen Vorschlag des Braunschweiger Professors Friedrich Otto zurückgehen,¹⁷⁷ der bei Vieweg in Braunschweig ein sehr geschätztes mehrbändiges Chemie-Lehrbuch herausgab, dessen organischen Teil Kolbe verfasste.

Kolbe verdeutlichte seine Vorstellungen an vielen Beispielen, in der Reihe der Carbonsäuren wird dieses besonders deutlich (Abb.13):

$HO \cdot H \wedge C_2, O_2$	Ameisensäure
$HO \cdot (C_2 H_3) \wedge C_2, O_2$	Essigsäure
$HO \cdot (C_4 H_5) \wedge C_2, O_2$	Propionsäure (Metaceton säure)
$HO \cdot (C_6 H_7) \wedge C_2, O_2$	Buttersäure
$HO \cdot (C_8 H_9) \wedge C_2, O_2$	Valeriansäure
$HO \cdot (C_{10} H_{11}) \wedge C_2, O_2$	Capronsäure
$HO \cdot (C_{12} H_{13}) \wedge C_2, O_2$	Oenanthylsäure
$HO \cdot (C_{14} H_{15}) \wedge C_2, O_2$	Caprylsäure
$HO \cdot (C_{16} H_{17}) \wedge C_2, O_2$	Pelargonsäure
$HO \cdot (C_{18} H_{19}) \wedge C_2, O_2$	Caprinsäure

Abb. 13: Carbonsäurereihe in der Schreibweise von Kolbe¹⁷⁸

Mit dem Kolbeschen Konzept ließ sich nun auch die Bildung der Dumasschen Chloressigsäure zwanglos erklären. Ungeklärt blieb aber natürlich die Frage, warum der elektropositive Wasserstoff sich eigentlich durch das negative Chlor austauschen lassen sollte. Kolbes Erklärungsversuch wirkt da etwas zwanghaft – zumindest aber spekulativ:

Ist es aber denkbar, dass der elektropositive Wasserstoff und das negative Chlor [bei der Reaktion] in einem Zustand existieren, wo sie sich dieser elektrochemischen Eigenschaften bis zu einem Grade entäußert haben, dass sie sich in ihren Verbindungen einander vertreten können? Ich glaube, wir können diese Frage bejahen.¹⁷⁹

Auch die Mitscherlichsche Zersetzung der Benzoësäure $(HO(C_{12}H_5) \wedge C_2, O_3)$ ¹⁸⁰ zu Benzol und Kohlendioxid, deren Deutung bei Liebig so viel Emotionen ausgelöst hatte, ließ sich mit dem Kolbeschen Paarlingschema und der Struktur als Phenylcarbonsäure befriedigend erklären. Der Paarling Phenyl wird bei der Thermolyse als Phenylhydrür (Benzol) freigesetzt.¹⁸¹

Die Auseinandersetzungen zwischen den Vertretern von Substitutionstheorie und Radikaltheorie gingen weiter.

Es hatten sich zwischen den französischen und deutschen Chemikern Lager gebildet, die sehr stark an die anfänglichen Auseinandersetzungen zwischen den vorwiegend deutschen Phlogisten und den überwiegend französischen Lavoisier-Anhängern erinnern.

Gerhardt und Laurent bezweifelten die Isolation der Radikale von Kolbe und Frankland und nahmen an, dass die von Frankland und Kolbe isolierten Radiale ein doppelt so hohes Molekulgewicht haben müssten¹⁸², dieses erwies sich als zutreffend.

Gerhardt verspottete das Kolbesche Paarlingskonzept als „Schnallenchemie“. Gerhardt vertrat hinsichtlich der Konstitution der chemischen Verbindungen ohnehin die Ansicht, dass es nicht nur eine rationelle Formel geben könne, die die Struktur widerspiegele, sondern dass jeweils unterschiedliche Formeln entsprechend dem Reaktionsverhalten der Stoffe für eine chemische Verbindung notwendig seien. Sein Konzept, in sog. synoptischen Formeln dieses Reaktionsverhalten zu erfassen, erwies sich aber auch nicht als durchsetzbar.¹⁸³

Anfang der 50er Jahre eröffnete Gerhardt dann eine neue Sicht auf die organische Chemie. Er ordnete die organischen Verbindungen ziemlich willkürlich vier sogenannten Grundtypen, nämlich Wasserstoff, Wasser, Ammoniak und Chlorwasserstoff zu:¹⁸⁴ Die Radikale hatten in dieser neuen Typentheorie auch ihren Platz gefunden. Die terminologische Trennung zwischen den Gerhardtschen Resten und den Radikalen verwischte. Radikal- und Substitutionstheorie waren zusammengeführt.

Die neue, durch Einfachheit bestechende Sichtweise sollte sich nun langsam durchsetzen. Man arbeitete allgemein mit empirischen Äquivalenten, an die Formeln der neuen Typentheorie wurden keine konkreten Strukturvorstellungen mehr geknüpft, sondern man beschrieb phänomenologisch das Reaktionsverhalten. Das physikalische Verständnis für die chemische Bindung in organischen Verbindungen war nicht mehr gefragt. Eine belastbare physikalische Grundlage sollte die Chemie erst im 20. Jahrhundert wieder finden.

Der Kreis der Anhänger von Kolbes Ansichten, von denen Frankland der prominenteste war, blieb ohnehin überschaubar. 1852 änderte sogar Frankland aufgrund seiner Untersuchungen zu den Metallalkylen seine Sichtweise und vertrat nicht mehr die Paarlingsvorstellung. Kolbe blieb bei seinem Radikal-Paarlingskonzept aber weiterhin treu, im ersten Band seines 1854 erschienenen Lehrbuchs ist dieses nochmals ausführlich dargestellt.¹⁸⁵

VIII. Kekulé und das endgültige Ende der „Paarlinge“

1857 nahmen sich Veröffentlichungen aus dem von Heinrich F. P. Limpricht¹⁸⁶ (1827-1909) geleiteten „academischen Laboratorium der Universität Göttingen“ des Themas der „gepaarten Säuren“ nochmals an.¹⁸⁷ Dieses veranlasste Friedrich August Kekulé (1829-1896) im gleichen Jahr in den Liebigschen Annalen zu einem kritischen Beitrag mit dem Titel „Über die s.g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radikale“:

Man ist nicht mehr weit entfernt von der Form der 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. [...] Die s.g. gepaarten Verbindungen sind nicht anders zusammengesetzt, wie die übrigen Verbindungen; sie können in derselben Weise auf Typen bezogen werden, in welchen H vertreten ist durch Radicale; so folgen in Bezug auf Bildung und Sättigungsvermögen denselben Gesetzen, die für alle Verbindungen gültig sind.¹⁸⁸

Kekulé's Artikel über die gepaarten Säuren ist von chemiehistorischer Bedeutung, da Kekulé hier erstmals explizit die Vierwertigkeit des Kohlenstoff ansprach. 1858 folgte in diesem Zusammenhang dann der Beitrag „Über die Konstitution und Meta-morphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“¹⁸⁹, der als eine der Schlüsselschriften zum Verständnis der organischen Chemie gilt.

Nun löste sich auch Kolbe von der Paarlings-Vorstellung, ab 1857 trat der Begriff des Paarlings auch bei ihm nicht mehr auf. In seiner 1860 erschienenen Schrift „Über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen“ sah er nun die Kohlensäure als Schlüsselverbindung.¹⁹⁰ Die Vorstellung ähnelt seinem eigenen Paarlingskonzept mit dem reaktiven Carbonyl C₂. Die Kohlensäure¹⁹¹ schreibt er als 2HO.(C₂O₂),O₂, bei dieser unterscheidet er intra- und extramolekulare Sauerstoffatome, die jeweils unterschiedlich substituiert werden können. Paarlinge waren das aber nun nicht mehr.

Kolbe blieb weiterhin ein kämpferisch streitlustiger Vertreter der dualistischen Radikaltheorie, der

als Anhänger der konservativen Partei unserer Wissenschaft, welche an dem, was sich bewährt, so lange festhält, bis sich etwas Besseres an die Stelle setzen lässt, und welche mit Vorsicht und strenger Kritik prüft, ehe sie neuen Hypothesen Eingang gestattet.¹⁹²

Dieser Selbstverpflichtung blieb er treu, seine Stimme wurde wegen seiner über-
ragenden wissenschaftlichen Leistungen geachtet, wegen seiner verbalen Aggres-
sivität aber auch gefürchtet – insbesondere bei seinen auch heute noch
lesenswert-aggressiven Beiträgen in seinem von ihm ab 1870 herausgegebenen
„Journal für praktische Chemie“. Wilhelm Ostwald schrieb in seinem Buch „Der
energetische Imperativ“ in einem anderem Zusammenhang etwas süffisant, Her-
mann Kolbe habe sich wie der alternde Berzelius, aber mit weniger Recht, selbst
zum getreuen Eckardt der organischen Chemie ernannt, hätte dieses Amt aber
mehr mit Eifer als Erfolg ausgeübt.¹⁹³ Kekulé und später Jacobus Henricus van't
Hoff (1852-1911) mussten am eigenen Leibe erfahren, dass sich Paradigmen-
wechsel nur gegen den erheblichen Widerstand der etablierten Lehrmeinungen
oder – konkreter – gegen den persönlichen Widerstand von Hermann Kolbe
durchsetzen ließen.

Die Episode der Paarlinge war vorüber, sie währte zwei Dekaden.

Summary

In the beginning of the 19th century, the first outlines of a basic understanding of
inorganic chemistry were recognizable. Berzelius was motivated by the success
of his electrochemical dualistic theory in inorganic chemistry to transfer his basic
concept to the organic chemistry, too. Berzelius was convinced that identical nat-
ural laws are valid in inorganic and organic chemistry. According to the initial
ideas from Lavoisier, Berzelius considered that organic acids are oxides of "com-
pound radicals" (zusammengesetzte Radikale). He assumed that "compound radi-
cals" are composed of carbon and hydrogen without any electronegative
components. They should play the same role as the elements in inorganic chemis-
try. Berzelius' concept was endangered by Dumas' substitution theory, which
based on the observation that hydrogen can be substituted by chlorine in acetic
acid. For Berzelius, the exchange of the electropositive hydrogen by the electro-
negative chlorine was inconceivable. Stimulated by findings of Mitscherlich and
based on comparable ideas from Gerhardt concerning the reactions between inor-
ganic acids and inherent organic compounds, Berzelius developed the concept of
pairings (Paarlinge). He considered a wide variety of organic substances consist-
ing of a pair of compounds of which one has lost its original properties while be-
ing dominated by the properties of the other. He divided the empirical formulas

of the organic substances until no negative element existed in the resulting sub compounds anymore. According to his idea, these sub compounds should then aggregate to the respective molecules. Although Berzelius was still a major authority in chemistry, the concept failed. Kolbe modified Berzelius' pairing concept and proposed a new type of compounded radicals which should be partially substitutable. With the introduction of the new type theory, the pairing concept was outdated. However, the pairing concept was used to find a physical background for the formation of organic substances. The new type theory from Gerhardt was just a phenomenological approach; a real physical explanation for the formation was realized in the next century.

Aus Vereinfachungsgründen wurde bei den im Text angegebenen Formeln die 1842 von Liebig eingeführte Schreibweise mit tiefer gesetzten Indizes für die Anzahl der Elemente verwendet. Sofern nicht anders angegeben, gelten die heute verwendeten Atommassen. Ebenso wird aus Gründen der leichteren Verständlichkeit – abgesehen von Zitaten – im vorliegenden Text die begriffliche Trennung zwischen Atom und Molekül auch dann verwendet, wenn dieses nicht dem zeitgenössischen Sprachgebrauch entspricht. Gleiches gilt für Atom- und Molekülmassen. Französischsprachige Zitate sind in das Deutsche übersetzt, die Originaltexte finden sich in den Endnoten.

- ¹ Louis Bernard Guyton de Morveau, Antoine Laurent de Lavoisier, Claude Louis Berthollet, Antoine François de Fourcroy, *Méthode de nomenclature chimique* (Paris 1787).
- ² Der Begriff „Element“ tritt bei Lavoisier nur am Rande auf: Lavoisier bevorzugte für noch nicht analytisch zerlegte Stoffe den Begriff *substance simple*, wobei eine Zuordnung immer unter dem Vorbehalt einer späteren Zerlegung stand. „Ich werde mich also damit begnügen, zu sagen, daß wenn wir mit dem Namen Elemente die einfachen untheilbaren Theilchen belegen, aus welchen die Körper zusammengesetzt sind, es wahrscheinlich ist, dass wir sie nicht kennen. Verbinden wir im Gegentheile mit dem Ausdrücke Element oder Grundstoff der Körper den Begriff des höchsten Ziels, das die chemische Analyse erreicht, so sind alle Substanzen, die wir noch durch keinen Weg haben zerlegen können, für uns Elemente.“ [Anton Lorenz Lavoisier, System der antiphlogistischen Chemie, aus dem Französischen übersetzt von Sigismund Friedrich Hermbstädt (Berlin, Stettin 1803), S. 14].
- ³ Louis Bernard Guyton de Morveau, Antoine Laurent de Lavoisier, Claude Louis Berthollet, Antoine François de Fourcroy, *Méthode der chemischen Nomenklatur* – übersetzt von Karl Freyherr von Meidinger (Wien 1893), S. 77.
- ⁴ Übersetzung: Tafel der Radikale oder der zusammengesetzten oxidierbaren und acidifizierbaren Basen, die wie einfache Substanzen in Verbindungen eingehen. Quelle: Antoine Laurent de Lavoisier, *Traité de chimie*, troisième Edition (Paris 1801), S. 196.
- ⁵ Die Einteilung in die drei Reiche der Natur (Mineral-, Pflanzen- und Tierreich) geht auf Nicolas Lémery (1614-1672) zurück und wurde häufig als Ordnungsschema verwendet. Vgl.

- N. Lemeris, *Cursus Chymicus oder vollkommener Chymist* – aus dem Französischen übersetzt von J.C. Zimmermann (Dresden 1754), S. 3.
- ⁶ Die Isolation des Cyan-Radikals erwies sich als Irrtum, bei der Zersetzung des Quecksilbercyanids bildet sich Dicyan.
- ⁷ Friedrich Wöhler, Justus Liebig, *Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure* von Wöhler und Liebig (1832), *Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften* Nr. 22 (Leipzig, 1891), S. 35. - Guy Lussac, Gilbert, *Von dem Blausstoff, oder dem Radikal der Blausäure*, *Annalen der Physik* 53 (1816), S. 139-140
- ⁸ Jöns Jacob Berzelius, *Lehrbuch der Chemie* (Reutlingen 1821), Band 1, S. 61. Die Berzeliussche Terminologie bei der Darstellung der Franklinschen Fluid-Theorie ist etwas eigenwillig, da sich Berzelius der Begriffe „positive und negative Electricität“ bedient, die eher der dualistischen Electizitätstheorie von Nollet und Symmer entsprechen.
- ⁹ Jöns Jacob Berzelius, *Lehrbuch der Chemie* (Reutlingen 1821), Band 1, S. 78; Ernst von Meyer, *Geschichte der Chemie* (Leipzig 1895), S. 199.
- ¹⁰ Friedrich Wöhler, Justus Liebig, „*Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure*“, *Annalen der Pharmazie* III (1832), S. 249-282.
- ¹¹ Entspricht C_7H_5O : Liebig und Wöhler kamen zu einer verdoppelten empirischen Formel für das Benzoyl-Radikal, da die Analysen der Silbersalze das Atomgewicht 216,6 (richtig: 107,9) für Ag zugrunde legten. Berzelius hatte diesen Wert aus dem Oxyd ermittelt, dabei als Formel hierfür aber fälschlich AgO angenommen. Gerhardt wies 1842 auf diesen Fehler hin. Bis dahin waren die über die Silbersalze bestimmten Molekulargewichte der organischen Verbindungen systematisch verdoppelt. Die Richtigkeit einiger der Berzeliusschen Atomgewichte wie z.B. auch für Natrium und Kalium war auch von anderen Chemikern in Zweifel gezogen worden.
- ¹² Jöns Jacob Berzelius, *Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften: dreizehnter Jahrgang* (Tübingen 1834), S. 203.
- ¹³ Jöns Jacob Berzelius, „*Über die Constitution organischer Zusammensetzungen*“, *Annalen der Pharmacie* 6 (1833), S. 173-176.
- ¹⁴ Justus Liebig, „*Elementar-Zusammensetzung der bisher zerlegten Substanzen organischen Ursprungs, nach zuverlässigen Angaben*“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 33 (1836), S. 1-162.
- ¹⁵ Joseph Castell, *Kritische Uebersicht der herrschenden Theorien über die Constitution der org. Verbindungen* (Zürich 1847), S. 16.
- ¹⁶ Justus Liebig, *Handbuch der organischen Chemie* (Heidelberg 1842), Band 1, S. 1.
- ¹⁷ Thomas Graham, Friedrich Otto, *Lehrbuch der Chemie*, Band 2 (Braunschweig 1844), S. 1.
- ¹⁸ Jean Baptiste Dumas, „*Über das Gesetz der Substitution und der Theorie der Typen*“ *Annalen der Chemie* 33 (1840), S. 259-360.
- ¹⁹ Metalepsie: aus dem Griechischen von *metalepsis* = Vertauschung, Tausch.

- ²⁰ Jean Baptiste Dumas, „Considerations générales sur la composition des matières organiques“, *Journal de Pharmacie* 20 (1834), S. 262-294.
- ²¹ K.-D. Röker; „Die Suche nach der Struktur organischer Verbindungen: Auguste Laurents Kernhypothese und deren Adaption durch Leopold Gmelin“, *Mitt. – Ges. Dtsch. Chem., Fachgruppe Gesch. Chem.* 22 (2012), S. 67-92.
- ²² Jean Baptiste Dumas, Justus Liebig „Note sur l'état actuelle de la Chimie organique“, *Comptes rendus hebdomadaires de Scéances de l' Académie des sciences*, 1837, S. 567-572.
- ²³ Grund für den Bruch zwischen Dumas und Liebig war die Diskussion um Prioritätsansprüche an einer Theorie der mehrbasischen Säuren. Am 11. Juni wurde in der Académie ein an den Präsidenten Antoine César Becquerel (1788-1878) gerichteter Brief von Liebig verlesen, in welchem dieser seine Position in der Diskussion klarstellte. – Justus Carrière, Berzelius und Liebig – Ihre Briefe von 1831-1845 (München / Leipzig 1893), S. 171. – Justus Liebig, „Lettre de M. Liebig à M. le Président“, *Comptes rendus hebdomadaires de Scéances de l' Académie des sciences*, 6 (1838), S. 823-829. – Dieselbe Theorie brachte Liebig auch in Konflikt mit Berzelius. Liebig hatte im Rahmen seiner Theorie die organischen Säuren als Wasserstoffsäuren bezeichnet und den Glaubenssatz der Radikaltheoretiker, dass in den organischen Säuren Wasser gebunden sei, angegriffen.
- ²⁴ E. Julia-Fontenelle, „Notice sur l'acide chloroxalique“, *Journal de Chimie médicale, de pharmacie et de toxicologie* (1830), Tome 6, S. 659-662. – Ders., „Über die Chloroxalsäure“, *Annalen der Physik und Chemie* 20 (1830), S. 166-169. Formulierung in den *Annalen*: Die Zusammensetzung entspräche demnach einer Verbindung von Oxalsäure (C₂O₃) und Chlorwasserstoffsäure (Cl₂H₂).
- ²⁵ Trichloressigsäure. Dumas bezeichnete sie als acide chlorique. Die Monochloressigsäure wurde 1857 (Reinhold Hoffmann, *Über die Monochloressigsäure – Inauguraldissertation* (Heidelberg), 1857) und die Dichloressigsäure 1865 (Edme Jules Maumené, „Über die Bichloressigsäure“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 133 (1865), S. 154-156 sowie Hugo Müller, „Über die Bichloressigsäure“, ebenda S. 156-161) beschrieben.
- ²⁶ Jean Baptiste Dumas, „Note concernant un acide produit par l'action du chlorure sur l'acide acétique“ *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.* 7 (1838), S. 474.
- ²⁷ C=6, H=1, Cl=35,5, O=16; Verdoppelte Formel, Dumas verwendete für Chlor das chemische Symbol Ch.
- ²⁸ Jean Baptiste Dumas, *Mémoire sur la constitution de quelques corps organiques et sur la théorie des substitutions*, *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.* 8 (1839), S. 609-622.
- ²⁹ Originaltext: C'est que l'introduction du chlore à la place de l'hydrogène, ne change en rien les propriétés extérieures de la molécule. [...] Il est évident qu'en m'arrêtant à ce système d'idées dictés par les faits, je n'ai pris en considération, les théories électro-chimiques sur lesquelles M. Berzélius a généralement basé les idées qui dominent des les opinions que cet illustre chimiste à faire prévaloir. Mais ces idées électro-chimiques, cette polarité spéciale attribuée aux molécules des corps simples, reposent donc sur les faits tellement évidents qu'il faille les ériger en articles de foi ? On, du moins, s'il faut y voir des hypothèses, ont-elles la propriété de se plier aux faits, de les expliquer, de les faire prévoir avec une sureté si

parfaite qu'on ait tiré un grand secours dans les recherches de chimie ? [...] Il faut bien conclure: Qu'en Chimie organique il existe certains types qui se conservent alors même qu'à la place de l'hydrogène qu'ils renferment on vient à introduire des volumes égaux de chlore, de brome ou d'iode. C'est-à-dire que la théorie des substitutions repose sur les faits, et sur les faits les plus éclatants de la Chimie organique.

- ³⁰ August Wilhelm Hofmann, Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel in den Jahren 1829-1873 (Braunschweig 1888), S. 145.
- ³¹ Acetylradikal: C_2H_6 – nicht identisch mit der Acetylgruppe CH_3CO .
- ³² August Wilhelm Hofmann, Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel, loc. cit., S. 147.
- ³³ Jöns Jacob Berzelius, „Über die Substitutionstheorie“ Annalen der Pharmacie 31 (2) (1839), S. 113-120.
- ³⁴ Jöns Jacob Berzelius, „Über die Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Aethoxydsalze gebildet werden“ Annalen der Pharmacie 32 (1) (1839), S. 72-75.
- ³⁵ Faustino Jovito Malaguti war ein Schüler von Gay-Lussac. Ab 1831 arbeitete er an der Porzellan-Manufaktur von Sèvres über Koalin und ab 1840 hatte er einen Lehrstuhl an der Faculté von Rennes.
- ³⁶ Faustino Jovito Malaguti, „Action du Chloreure sur plusieurs substances étherées et sur le Méthylal“, Annales de Chimie et de Physique, 70 (1939), S. 337-406.
- ³⁷ Faustino Jovito Malaguti, „Einwirkung des Chlor's auf mehrere ätherartige Substanzen und auf das Méthylal“, Annalen der Pharmacie 32 (1839), S. 15-70.
- ³⁸ Jöns Jacob Berzelius, „Über die Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Aethoxydsalze gebildet werden“ Annalen der Pharmacie 32 (1839), S. 72-76.
- ³⁹ Ameisensäure-(1,1-dichlorethylester), verdoppelte Formel. Der Begriff Ester war noch nicht eingeführt, stattdessen wurde dieser Verbindungstyp als Äther bezeichnet. Vgl. Friedrich Konrad Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 2. Auflage (Hamburg / Leipzig 1888), S. 380.
- ⁴⁰ Ameisensäureethylester, verdoppelte Formel.
- ⁴¹ „Wasserfreie“ Ameisensäure: verdoppelte Formel minus Wasser.
- ⁴² Äther (Diethylether) wurde von Liebig im Sinne der Radikaltheorie als Oxid des Aethyl-Radikals C_4H_{10} angesehen.
- ⁴³ Justus Carrière, Berzelius und Liebig, loc. cit. S. 174.
- ⁴⁴ Jöns Jacob Berzelius, „Über einige Fragen des Tages in der organischen Chemie“ Annalen der Pharmacie 31 (1839), S. 1-35. Jöns Jacob Berzelius, „Extrait d'une lettre de M. Berzelius à M. Pelouze“, Comptes rendus de l'Acad. des Sc. 8 (1839), S. 352-356.
- ⁴⁵ Justus Liebig, „Bemerkungen zu vorstehenden Abhandlung“ Annalen der Pharmacie 31 (1839), S. 35-38.
- ⁴⁶ Essigsäure

- ⁴⁷ Ameisensäure
- ⁴⁸ Das angegebene Berzeliussche Acetylchlorid ist nach seinem eigenen Lehrbuch Acetylsuperchlorid ($C_4H_6Cl_6$, heute Trichlorethan). Dieses ist nicht identisch mit der heute unter diesem Namen verstandenen Verbindung Acetylchlorid = Essigsäurechlorid.
- ⁴⁹ Das Berzeliussche Formylchlorid ($C_2H_2Cl_6$, heute Chloroform) ist nicht identisch mit der heute unter diesem Namen verstandenen, nur bei tiefen Temperaturen oder hohem Druck beständigen Verbindung Formylchlorid = Ameisensäurechlorid.
- ⁵⁰ Liebig kommentierte auch den Beitrag von Malagutti, dabei unterstützte er die Vorstellung, dass Wasserstoff durch Chlor substituiert worden war. Justus Liebig, „Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung“, *Annalen der Pharmacie* 32 (1839), S. 70-72.
- ⁵¹ Jean Baptiste Dumas, „Ueber die Chloressigsäure, die Constitution einiger organischer Körper und über die Substitutionstheorie“, *Annalen der Pharmacie* 32 (1839), S. 101-119.
- ⁵² Originaltext: M. Berzélius n'a certainement pas compris ce que j'appelle les propriétés fondamentales d'un corps.
- ⁵³ Jean Baptiste Dumas, „Note sur la composition de l'acide acétique et de l'acide chloracétique“ *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.* 9 (1839), S. 813-815.
- ⁵⁴ Otto Wallach, Schriftwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler (Leipzig 1901), S. 159.
- ⁵⁵ Dumas definierte neben chemischen auch mechanische Typen: Diesen ordnete er Verbindungen zu, bei denen man durch formale Substitutionsreaktionen zwar vergleichbare Formeln erhielt, deren Eigenschaften aber nicht als ähnlich angesehen werden konnten.
- ⁵⁶ Jean Baptiste Dumas, „Über das Gesetz der Substitution und der Theorie der Typen“ *Annalen der Chemie* 33 (1840), S. 259-300. Im gleichen Jahr war auch in den *Comptes rendus* ein Artikel zum gleichen Thema erschienen: Jean Baptiste Dumas, „Mémoire sur la loi des substitutions et la théorie des types“ *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.* 10 (1840), S. 149-178.
- ⁵⁷ Die von Dumas in dieser Veröffentlichung vorgestellte Typentheorie wird allgemein als die „Ältere Typentheorie“ bezeichnet, 1853 legte Gerhardt seine „Neuere Typentheorie“ vor.
- ⁵⁸ Gemeint ist die Isomorphismus-Vorstellung von Eilhard Mitscherlich (1794-1863), die dieser ab 1818 entwickelt hatte.
- ⁵⁹ Karl Gerhardt, *Grundriss der organischen Chemie* (Straßburg 1844), Band 1, S. 15.
- ⁶⁰ Justus Liebig, *Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung*, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 33 (1840), S. 301.
- ⁶¹ S.C.H. Windler, „Über das Substitutionsgesetz und die Theorie der Typen“ *Annalen der Chemie und Pharmacie* 33 (1840), S. 308-310.
- ⁶² Originaltext: Je viens d'apprendre qu'il y a déjà dans les magasins à Londres des étoffes en chlore filé, très recherchés dans les hopitaux et préférés à tout autres pour bonnets de nuits, caleçons etc.
- ⁶³ August Wilhelm Hofmann, *Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel*, loc. cit. S. 157.

- ⁶⁴ Jöns Jacob Berzelius, Lehrbuch der Chemie, dritter Band, erste Abteilung (Reutlingen 1928), S. 147.
- ⁶⁵ Zitiert nach: Fernando Abbri, Die Chemie zwischen Aufklärung und Romantik, hrsg. von Paul Ziche, Gian Franco, Die bessere Richtung der Wissenschaften (Stuttgart, Bad Cannstadt 2011), S. 287.
- ⁶⁶ Ab 1842 wurde die Berichtsreihe von Berzelius unter dem Namen „Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie“ bis zu seinem Tode weitergeführt. Über Physik wurde nicht mehr berichtet.
- ⁶⁷ Justus Liebig, „Über die Konstitution der Organischen Säuren“, Annalen der Pharmacie 26 (2) (1838), S.113-189.
- ⁶⁸ August Wilhelm Hofmann, Aus Justus Liebigs und Friedrich Wöhler's Briefwechsel, loc. cit. S. 192.
- ⁶⁹ Pharmaceutisches Zentralblatt 14 (1843) , 14. Januar 1843, S. 2-4.
- ⁷⁰ Berzelius gab das Äquivalent für Wasserstoff mit 2 an. Hier handelte Berzelius eigentlich inkonsequent, da er beim Silberoxid ebenso spekulativ von der Formel AgO ausging. Da in sehr vielen Verbindungen Doppelatome vorkommen, so schlägt Berzelius vor, theils um die Formeln zu vereinfachen, theils um ihre Deutlichkeit zu vermehren, diesen Doppelatomen besondere Bezeichnungen zu geben, welche darin bestehen, dass man im unteren Drittel des Zeichens für das einfache Aequivalent einen geraden Strich zieht. [...] Diese Anordnung gewährt im Grunde nur bei denjenigen Stoffen, bei welchen 2 Atome = 1 Aequivalent, nämlich bei Wasserstoff, Chlor, Brom, Iod und Fluor, einen wesentlichen Vortheil. Quelle: H. Buff, Leitfaden der Stöchiometrie (Nürnberg 1842), S.127.
- ⁷¹ Jean Baptiste Dumas, Mémoire sur quelques Points de la Théorie atomistique, Annales de chimie et de physique 33 (1826), S. 337-391. Vgl. Jöns Jacob Berzelius, Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften: siebter Jahrgang f (Tübingen 1828), S. 79.
- ⁷² Justus Liebig, Johann Christian Poggendorff und Friedrich Wöhler, Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, Band 1 (Braunschweig 1842), S. 571.
- ⁷³ Hermann Kopp, Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit, München 1873, S. 438.
- ⁷⁴ Aequivalentgewichte: C= 6, H=1, N=14, O=8
- ⁷⁵ William Hyde Wollaston, „A Synoptic Scale of Chemical Equivalents“, Philosophical Transactions of the Royal Society, 104 (1814), S. 1-22.
- ⁷⁶ Pharmaceutisches Centralblatt Nr. 1 (1844) vom 3. Januar 1844, S. 1.
- ⁷⁷ Insbesondere in der französischen Schule unterschied man zwischen physikalischen und chemischen Atomen. Vgl. Albert Ladenburg, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren (Braunschweig 1869), S. 109.
- ⁷⁸ Georg Christian Wittstein, Vollständiges etymologisch-chemisches Handwörterbuch (München 1847), Band 2, S. 97.
- ⁷⁹ Auguste Laurent, „Recherches sur les combinaisons azotées“, Annales de Chimie et der Physique, 18 (1846), S. 296.

- ⁸⁰ Äquivalent: relative Gewichtsmenge, in denen die Körper in chemischen Verbindungen einander vertreten können. (Quelle: Friedrich Otto, Lehrbuch der Chemie (Braunschweig 1840), S. 221).
- ⁸¹ Johann Heinrich Buff, Hermann Kopp, Friedrich Georg Karl Zammer, Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie (Braunschweig 1857), S. 729.
- ⁸² Georg Christian Wittstein, Vollständiges etymologisch-chemisches Handwörterbuch, loc. cit. S. 15.
- ⁸³ Jöns Jacob Berzelius, Lehrbuch der Chemie (Dresden / Leipzig 1835), Band 5, S. 40.
- ⁸⁴ Metamorphose – Umgestaltung, Verwandlung (von griech: metamórphōsis): zeitgenössischer Begriff im 19. Jahrhundert für chemische Umsetzung.
- ⁸⁵ Atom- oder Äquivalentvolumen (Quotient aus Atom- oder Äquivalentgewicht und spezifischem Gewicht).
- ⁸⁶ August Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie (Erlangen 1859), Band 1, S. 243.
- ⁸⁷ Alfred Polis, Grundzüge der theoretischen Chemie für Studierende (Aachen 1887), S. 55.
- ⁸⁸ Karl Gerhardt, Grundriss der organischen Chemie (Straßburg 1844), Band 1, S. 14.
- ⁸⁹ Michael Faraday, "On New Compounds of Carbon and Hydrogen and on Certain Other Products Obtained during the Decomposition of Oil by Heat" Phil. Trans. R. Soc. Lond., 115 (1825), S. 440-466; Michael Faraday, „Über neue Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff und über einige andere bei der Zersetzung des Oels durch Hitze zersetzten Substanzen“, Annalen der Physik 81 (1825), S. 303-334.
- ⁹⁰ „Eigenthümlich“ ist hier nicht im Sinne des heutigen Sprachgebrauchs als sonderbar oder merkwürdig zu verstehen: Lexikoneintrag zu „Eigenthümlich“ (Pierer's Universal-Lexikon (Altenburg 1858), Band 5, S. 538): „1) was Einem rechtlich zugehört; 2) was sich durch sein Wesen , seinen Zweck etc. von einem Anderen unterscheidet; 3) was nicht von einem Anderen entlehnt od. empfangen, sondern das Erzeugniß der eigenen Geisteskräfte ist.“
- ⁹¹ Michael Faraday, „Über die Schwefelnaphthalin-Säure“, Annalen der Physik 83 (1826), 104-112.
- ⁹² Mitscherlich war ebenso wie Wöhler Schüler von Berzelius. Beide hatten in Stockholm bei Berzelius in dessen Laboratorium gearbeitet. Mitscherlich erhielt auf Empfehlung von Berzelius den Lehrstuhl an der Universität von Berlin als Nachfolger von Martin Heinrich Klaproth (1743–1817).
- ⁹³ Eilhard Mitscherlich, „Über das Benzol und die Säuren der Öl- und Talgarten“ Annalen der Pharmacie 9 (1834), S. 39-48.
- ⁹⁴ Anmerkungen und Nachtrag von J. Liebig zum Beitrag von Eilhardt Mitscherlich, Annalen der Pharmacie 9 (1834), S. 39-56. Eugène-Melchior Péligot (1811-1890) brachte im Oktober 1833 vor der Akademie in Paris zwar einen entsprechenden Beitrag ein, Mitscherlich hatte aber bereits früher im August Proben des Benzols an Berzelius und Faraday gesandt, auch die Veröffentlichung war schon eingeleitet.

- ⁹⁵ Mitscherlich benutzte den Namen Benzin auch weiterhin; vgl. E. Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie, 1. Band: Metalloide (Berlin 1844), S. 150.
- ⁹⁶ Henrik Gustaf Söderbaum, „Jac. Berzelius, J. -Lettres publiées au nom de l'Académie Royale des Sciences de Suède – Correspondance entre Berzelius et Eilhardt Mitscherlich (Upsala 1932), S. 217.
- ⁹⁷ Henrik Gustaf Söderbaum, „Jac. Berzelius – Lettres publiées“, loc. cit. p. 223.
- ⁹⁸ Eilhardt Mitscherlich „Über das Stickstoffbenzid“, Annalen der Physik und Chemie 32 (1834), S. 225-227 [= Azobenzol].
- ⁹⁹ Eilhardt Mitscherlich „Über die Benzoëschwefelsäure“ Annalen der Physik und Chemie 32 (1834), S. 227-232 [= Sulfobenzoesäure].
- ¹⁰⁰ Hexachlorbenzol.
- ¹⁰¹ Eilhardt Mitscherlich, „Chlorbenzin und Chlorbenzid“ Annalen der Physik und Chemie 35 (1835), S. 370-374 [Chlorbenzid = Trichlorbenzol].
- ¹⁰² Eilhardt Mitscherlich, „Üeber zwei besondere Klassen von Atomen organischer Verbindungen“, Annalen der Physik und Chemie 31 (1834), S. 631-636.
- ¹⁰³ Nitrobenzol.
- ¹⁰⁴ rauchende Schwefelsäure.
- ¹⁰⁵ Diphenylsulfon.
- ¹⁰⁶ Eilhardt Mitscherlich „Über die Benzinschwefelsäure“ Annalen der Physik und Chemie 31(1834), S. 283-287.
- ¹⁰⁷ Die Schwefelsäure galt als einbasisch, unter diesem Gesichtspunkt waren die Ergebnisse noch verwirrender.
- ¹⁰⁸ Eilhard Mitscherlich, „Über die Zusammensetzung des Nitrobenzids und Sulfobenzids“, Annalen der Physik und Chemie 31 (1834), 623; Annalen der Pharmacie 12 (1834), 305-311.
- ¹⁰⁹ Benzolsulfonsäure.
- ¹¹⁰ Eilhard Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie, 1. Band Metalloide, loc. cit. S. 606.
- ¹¹¹ Henrik Gustaf Söderbaum, Jac. Berzelius, J. – Lettres publiées, loc. cit. S. 231 .
- ¹¹² Jacob Volhard, Justus von Liebig (Leipzig 1909), Band 2, S. 224.
- ¹¹³ Justus Carrière, Berzelius und Liebig – Ihre Briefe von 1881-1845 (München / Leipzig 1893), S. 129.
- ¹¹⁴ Jöns Jacob Berzelius, Über Aether und Naphthalinschwefelsäure, Annalen der Pharmacie 22 (1837), S. 69.
- ¹¹⁵ Henri Victor Regnault (1810–1878), französischer Physiker und Chemiker.

- ¹¹⁶ Jöns Jacob Berzelius, Über die Constitution der organischen Säuren u. s. w. – II. Schreiben des Freiherrn v. Berzelius an H. Pelouze, *Journal für praktische Chemie* 14 (1838), S. 350-368.
- ¹¹⁷ Dithionsäure $H_2S_2O_6$ (Die Dithionsäure ist nur in wässrigen Lösungen bekannt.)
- ¹¹⁸ Jöns Jacob Berzelius, *Lehrbuch der Chemie* (Dresden / Leipzig 1837) Band 6, S. 185.
- ¹¹⁹ Jöns Jacob Berzelius, *Lehrbuch der Chemie*, Band 6, loc. cit. S. 189.
- ¹²⁰ Jöns Jacob Berzelius, Untersuchung einiger Säuren, welche mit Schwefelsäure aus organischen Stoffen gebildet werden, *Annalen der Physik und Chemie* 44 (1838), S. 369-414.
- ¹²¹ Heinrich Gericke, Beiträge zur Kenntnis des Sulfobenzids Inaugural Dissertation (Göttingen 1856).
- ¹²² Charles Gerhardt, „Sur la Constitution des Sels organiques à Acides complexes, et leurs Rapports avec les Sels ammoniacaux“ *Annales de chimie et de physique*, 22 (1839), S. 184-214.
- ¹²³ Sättigungskapazität: Fähigkeit einer Säure, eine Base zu neutralisieren.
- ¹²⁴ $C=6$, $H=1$, $O=16$. In die Gerhardtsche Formel hatte sich ein Fehler eingeschlichen: Statt des Calciums sollte in der Formel Kupfer stehen..
- ¹²⁵ Charles Gerhardt, „Sur la Constitution des Sels organiques à Acides complexes, et leurs Rapports avec les Sels ammoniacaux“ *Annales de chimie et de physique*, 22 (1839), S. 184-214: «Quelle forme prennent ces corps en entrant dans la constitution de l'acide sulfurique? Nous l'ignorons; mais ce qui est positif, c'est que cette forme n'est ni la forme binaire (i), car le produit n'offre pas le caractère de déplacement des sels; ni la forme de substitution, car il ne s'est séparé aucun élément de l'acide sulfurique ni du corps indifférent, et il ne s'est rien substitué ni au corps indifférent ni à l'acide sulfurique; il faut donc que ce soit une forme particulière de combinaison chimique, et pour la distinguer des deux autres, nous la désignons sous le nom de forme d'accouplement. Ainsi l'on dira que l'acide sulfurique, et comme lui un grand nombre d'autres acides oxigénés peuvent s'accoupler avec des corps qui ne sont pas des oxides métalliques, et particulièrement avec des substances organiques indifférentes, lesquelles modifient seulement les propriétés de ces acides sans les saturer, c'est-à-dire sans en altérer la capacité de saturation. L'acide sulfobenzoinique est donc de l'acide sulfurique uni par accouplement à de la sulfobenzine, que nous appellerons la substance copulative ou la copule.»
- ¹²⁶ Adolphe Wurtz, *Geschichte der chemischen Theorien seit Lavoisier auf unsere Zeit* (Berlin 1870), S. 62.
- ¹²⁷ Otto Wallach, *Schriftwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler* (Leipzig 1901), S. 243.
- ¹²⁸ Jöns Jacob Berzelius, *Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften: einundzwanzigster Jahrgang* (Tübingen 1841), S. 108.
- ¹²⁹ Jöns Jacob Berzelius, *Lehrbuch der Chemie* (Dresden / Leipzig 1843), Band 1, S. 459.
- ¹³⁰ Hexachlorethan.

- ¹³¹ Jöns Jacob Berzelius, Lehrbuch der Chemie (Dresden / Leipzig 1843), Band 1, loc. cit. S. 629.
- ¹³² Justus Castell, Kritische Uebersicht der herrschenden Theorien über die Constitution der org. Verbindungen, loc. cit. S. 15.
- ¹³³ Jöns Jacob Berzelius, Lehrbuch der Chemie (Dresden / Leipzig 1843), Band 1, loc. cit. S. 704.
- ¹³⁴ Verdoppelte Formel.
- ¹³⁵ Jöns Jacob Berzelius, Lehrbuch der Chemie (Dresden / Leipzig 1843), Band 1, loc. cit. S. 709.
- ¹³⁶ Justus Castell, Kritische Uebersicht der herrschenden Theorien über die Constitution der org. Verbindungen, loc. cit. S. 17.
- ¹³⁷ Ernst von Meyer, Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart (Leipzig 1895), S. 243. – Albert Ladenburg, loc. cit. S.181. – Adolphe Wurtz, Geschichte der chemischen Theorien (Berlin 1870), S. 61.
- ¹³⁸ Louis Henri Frédéric Melsens, „Note sur l'acide chloracétique“ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, 14 (1842), S. 114-119.
- ¹³⁹ Jöns Jacob Berzelius, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie: dreiundzwanzigster Jahrgang (Tübingen 1844), S. 320.
- ¹⁴⁰ Robert Bunsen, „Untersuchungen über die Kakodylreihe“, Annalen der Chemie und Pharmacie 37 (1841), S. 1-69.
- ¹⁴¹ Jean Baptiste Dumas, Rafaele Piria, „Cinquième Mémoire sur les types chimiques“ Annales de chimie et de Physique, 5 (1842), S. 351-395. Jean Baptiste Dumas, Rafaele Piria, „Über die chemischen Typen“ Annalen der Chemie und Pharmacie 43 (1842), 66-100.
- ¹⁴² C=6, H=1, O=16. Die Bruttoformel von Dumas und Paria ergibt sich aus C₄H₆O₆ (Zusammensetzung der Weinsäure) bei Verwendung der Dumasschen Atomgewichte, Verdoppelung und Abzug von 4 H₂O.
- ¹⁴³ Originaltext: il faut remplacer l'acide sulfurique par de l'acide oxalique, et l'acide benzoïque par de l'acide acétique, ce qui donne C⁸O⁵, C⁸ H⁴O⁸ pour la formule de l'acide tartrique anhydre. Ainsi l'acide tartrique serait de l'acide oxalacétique correspondant à l'acide sulfobenzoïque de M. Mitscherlich.
- ¹⁴⁴ Jöns Jacob Berzelius, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie: dreiundzwanzigster Jahrgang (Tübingen 1844), S. 323.
- ¹⁴⁵ August Wilhelm Hofmann, Aus Justus Liebigs und Friedrich Wöhler's Briefwechsel, loc. cit. S. 169.
- ¹⁴⁶ Justus Carrière, Berzelius und Liebig – Ihre Briefe von 1831-1845, loc. cit. S. 154-173.
- ¹⁴⁷ Justus Liebig, Die Thierchemie, oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie (Braunschweig, 1842).

- ¹⁴⁸ August Wilhelm Hofmann, Aus Justus Liebig und Friedrich Wöhler's Briefwechsel, loc. cit. S. 234.
- ¹⁴⁹ Justus Liebig, „Berzelius und die Probabilitätstheorien“, Liebig's Annalen der Chemie 50 (1844), S. 295-335.
- ¹⁵⁰ Jacob Volhard, Justus von Liebig, loc. cit. S. 246.
- ¹⁵¹ Charles Gerhardt, „Sur les combinaisons de l'acide sulfurique avec les matières organiques“, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, 17 (1843), S. 312-317. Originaltext: «M. Berzelius a adopté ces dénominations et les a même étendues à des corps qui ne me semblent présenter aucun rapport avec ceux auxquels je les avais appliquées.»
- ¹⁵² Die Zeitschrift erschien zwischen 1846 und 1852. W.H. Brock bezeichnete den Stil als ikonoklastisch. Die Beiträge stellten pointiert die Sichtweise von Laurent und Gerhardt dar. Quelle: W.H. Brock, Viewegs Geschichte der Chemie (Braunschweig /Wiesbaden 1997), S. 143.
- ¹⁵³ Liebig hatte als Kriterium für mehrbasische Säuren die Existenz von Salzen mit verschiedenen Kationen angesehen (z.B. KNaSO_4). Beim Versetzen von KHSO_4 mit NaOH kristallisieren die Salze K_2SO_4 und Na_2SO_4 aus. Liebig ging von folgenden rationellen Formeln aus: Schwefelsäurehydrat HO.SO_3 , neutrales schwefelsaures Kali KO.SO_3 , saures schwefelsaures Kali $\text{KO.SO}_3 + \text{HO.SO}_3$. Vgl. Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften 259: Carl Schorlemmer Ursprung und Entwicklung der organischen Chemie (Leipzig 1984), S. 91.
- ¹⁵⁴ Zu diesem Zeitpunkt wurde die Schwefelsäure noch allgemein als einbasisch angesehen. Für Kaliumsulfat wurde die Formel KO.SO_3 verwendet.
- ¹⁵⁵ Comptes rendus des travaux de Chimie par Laurent et Gerhardt 1845, S. 161 (zitiert nach Albert Ladenburg, loc.cit. S. 195, hier liegt wahrscheinlich ein Fehler in der Jahresangabe vor, Gerhardt selbst gibt in Quelle 143 das Erscheinungsjahr 1846 an).
- ¹⁵⁶ Charles Gerhardt, Introduction à l'étude de la Chimie par le Système unitaire (Paris 1848), S. 133: „Certains corps hydrogénés, tels que l'alcool $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, l'esprit de bois CH^4O , l'ammoniaque NH^3 , l'aniline $\text{C}^6\text{H}^7\text{N}$, la naphthaline C^{10}H^8 , etc., ont la propriété de se combiner avec les acides, en éliminant les éléments de l'eau, de manière à former des acides nouveaux, renfermant une partie des éléments du premier acide et une partie des éléments du corps hydrogéné.“
- ¹⁵⁷ Hermann Kolbe „Über die Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff“, Annalen der Chemie und Pharmacie 40 (1843), S. 41-46.
- ¹⁵⁸ Hermann Kolbe, Beiträge zur Kenntnis der gepaarten Verbindungen“, Annalen der Chemie und Pharmacie 54 (1845), S. 145-188.
- ¹⁵⁹ Trichlormethansulfonsäure.
- ¹⁶⁰ Methansulfonsäure.
- ¹⁶¹ Verdoppelte Formel.

- ¹⁶² Hermann Kolbe, „Beiträge zur Kenntnis der gepaarten Verbindungen“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 54 (1845), S. 187.
- ¹⁶³ Metalepsie: Substitution.
- ¹⁶⁴ Jöns Jacob Berzelius, „Ansichten in Betreff der organischen Zusammensetzung“, *Annalen der Physik und Chemie* 68 (1846), S. 161-188.
- ¹⁶⁵ Jöns Jacob Berzelius, *Lehrbuch der Chemie* (Braunschweig 1847), Band 4, S. 52.
- ¹⁶⁶ Ethylcyanid (Propionitril).
- ¹⁶⁷ Hermann Kolbe, Edward Frankland, „Über die Zersetzungsprodukte des Cyanäthyls durch die Einwirkung von Kalium“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 65 (1848), S. 269-287.
- ¹⁶⁸ Hermann Kolbe, „Untersuchungen über die Elektrolyse organischer Verbindungen“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 64 (1849), S. 257-294.
- ¹⁶⁹ Edward Frankland, „Über die Isolierung der organischen Radikale“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 71 (1849), S. 171-213.
- ¹⁷⁰ Edward Frankland, „Untersuchungen über die organischen Radicale“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 74 (1850), S. 63-70.
- ¹⁷¹ Pentyl (C₅H₁₁).
- ¹⁷² Hermann Kolbe, „Über die chemische Konstitution und Natur der organischen Radicale“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 75 (1850), S. 211-239; 76 (1850), S. 1-73.
- ¹⁷³ Hermann Kolbe, „Über die chemische Konstitution und Natur der organischen Radicale“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 75 (1850), S. 213.
- ¹⁷⁴ Hermann Kolbe, „Über die chemische Konstitution und Natur der organischen Radicale“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 75 (1850), S. 216.
- ¹⁷⁵ Nicht zu verwechseln mit der heutigen Bezeichnung Carbonyl in der Anorganik für Kohlenmonoxid-Komplex-Liganden und in der Organik für die funktionelle Gruppe C=O.
- ¹⁷⁶ Hermann Kolbe, *Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie* (Braunschweig 1854), Band 1, S. 575.
- ¹⁷⁷ Alan J. Rocke, *The Quiet Revolution: Hermann Kolbe and the Science of Organic Chemistry* (Berkeley 1993), S. 41.
- ¹⁷⁸ Hermann Kolbe, „Über die chemische Konstitution und Natur der organischen Radicale“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 75 (1850), S. 224 [C=6, H=1, O=8].
- ¹⁷⁹ Hermann Kolbe, *Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie*, Band 1, loc. cit. S. 29.
- ¹⁸⁰ Hermann Kolbe, „Über die chemische Konstitution und Natur der organischen Radicale“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 76 (1850), S. 26 [C=6, H=1, O=8].
- ¹⁸¹ Hermann Kolbe, *Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie*, Band 1, loc. cit. S. 274, 439.

- ¹⁸² Hermann Kolbe, Über die chemische Konstitution und Natur der organischen Radicale, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 76 (1850), S. 71.
- ¹⁸³ Charles Gerhardt und Gustave Chancel, *Journal für praktische Chemie* 43 (1851), S. 257-279.
- ¹⁸⁴ Charles Gerhardt, „Recherches sur les acides organiques anhydrides“, *Annales de chimie et de physique* 37 (1853), S. 285-384.
- ¹⁸⁵ Hermann Kolbe, *Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie*, Band 1.
- ¹⁸⁶ Heinrich Limpricht verfasste das erste deutschsprachige Lehrbuch gemäß der Gerhardtschen Typentheorie.
- ¹⁸⁷ Heinrich Limpricht, Otto Mendius, „Über gepaarte Säuren und insbesondere über Sulfosalicylsäure“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* , 103 (1857), S. 39-80; Heinrich Limpricht, Louis von Uslar, „Über die Sulfobenzoësäure“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 102 (1857), S. 239-259.
- ¹⁸⁸ August Kekulé, „Ueber die sog. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radikale“ *Annalen der Chemie und Pharmacie* 104 (1857), S. 9-150.
- ¹⁸⁹ August Kekulé, „Über die Konstitution und Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 106 (1858), S. 129-159.
- ¹⁹⁰ Hermann Kolbe, „Über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 113 (1860), S. 293-332.
- ¹⁹¹ C=6, H=1, O=8.
- ¹⁹² Hermann Kolbe, *Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie*, Band 1, loc. cit. S. VI.
- ¹⁹³ Wilhelm Ostwald, *Der energetische Imperativ – erste Reihe* (Leipzig 1912), S. 484.