

Anmerkungen.

1) Zu S. 3. Die hier wiedergegebene Abhandlung *Eilhard Mitscherlich's* ist ein Abdruck seiner zusammenfassenden Veröffentlichung in den »Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Aus dem Jahre 1833«, Berlin 1835. Einzelne Theile sind schon vorher in *Poggendorff's Annalen* 29 (1833) und 31 (1834) erschienen.

Die Arbeit ist in mehreren Beziehungen grundlegend für die Entwickelung der organischen Chemie gewesen.

Sie brachte zum erstenmale an der Benzoësäure den Nachweis, dass organische Säuren sich in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe zerlegen lassen. Da die Benzoësäure sich demnach als eine Verbindung von Kohlensäure mit dem »Benzin« auffassen liess, dachte sich *Mitscherlich* auch die übrigen organischen Säuren analog zusammengesetzt. Erst viel später ist dieser Gedanke wieder aufgenommen und namentlich von *Kolbe* zu einer umfassenden Theorie ausgebildet worden.

Den bei trockner Destillation der Benzoësäure mit einem Ueberschuss stark basischer Hydrate neben kohlenurem Salz entstehenden Kohlenwasserstoff erkannte *Mitscherlich* als identisch mit dem »Bicarburet of Hydrogen«, welches *Faraday* 1825 beim Zusammenpressen von aus Oel hergestelltem Leuchtgas entdeckt hatte, und gab ihm dieser neuen Bildungsweise wegen den Namen »Benzin«. *Peligo*t, der ihn bald darauf — vielleicht ohne Kenntniss von der *Mitscherlich'schen* Entdeckung zu haben — auf dem gleichen Wege gewann, bezeichnet ihn dagegen als »Benzol«. Letzterer Name wurde später von den deutschen Chemikern allgemein angenommen, namentlich als auch andere, bei ähnlicher Temperatur siedende und wegen ihrer analogen Verwendbarkeit als Fleckenwasser benutzbare Kohlenwasserstoffgemenge im Handel als »Benzin« bezeichnet worden sind. Im Englischen dagegen

ist der Name »Benzin« (benzene) für Benzol beibehalten worden.

Ist so *Mitscherlich* auch nicht der Entdecker des Benzols, so hat er doch den eminent wichtigen Nachweis des genetischen Zusammenhanges des *Faraday'schen* »bicarburet of hydrogen« mit der Benzoëssäure erbracht und hat ferner seine Nitrierung durch rauchende Salpetersäure und Sulfonierung durch Nordhäuser Schwefelsäure aufgefunden: zwei Vorgänge, auf denen sich die spätere Chemie der aromatischen Verbindungen im Wesentlichen aufgebaut hat. Dazu kommt noch die seinerzeit höchst merkwürdige und unvorhersehbare Beobachtung, dass das »Nitrobenzid« (Nitrobenzol) durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung allen Sauerstoffs beraubt wird und sich in ein »Stickstoffbenzid«, das heutige Azobenzol, umwandelt, welches das Prototyp für eine grössere Klasse auch technisch hochwichtig gewordener Verbindungen, der Azokörper, geworden ist.

Zur Zeit der Veröffentlichung der *Mitscherlich'schen* Arbeit konnten die Folgen dieser Beobachtungen noch nicht vorausgesehen werden. Sie erschienen den Zeitgenossen an sich ja interessant, wurden aber — selbst in den nächstfolgenden Jahrzehnten — nicht in verdientem Maasse gewürdigt. Die chemische Welt stand just unter dem Einflusse der glänzenden Arbeiten von *Liebig* und *Wöhler* über die Derivate des Bittermandelöles und der Benzoëssäure und der auf dieselben gegründeten Auffassung der letzteren als des Oxydhydrates des sauerstoffhaltigen zusammengesetzten Radicales Benzoyl. Mit dieser »Benzoyltheorie« liess sich die *Mitscherlich'sche* Vorstellung von der »Benzin-Kohlensäure« vorläufig nicht vereinigen. Erst durch die Arbeiten *Kolbe's* über die elektrolytische Zerlegung der Salze organischer Säuren und seine und anderer Chemiker spätere Speculationen über die Constitution der letzteren wurde die Versöhnung und Verschmelzung der widerstreitenden Meinungen angebahnt, in der Structurchemie vollständig erreicht, und damit erst die volle Würdigung der Entdeckung *Mitscherlich's* gebracht. Für uns ist der grosse Entdecker des Isomorphismus damit aber zugleich ein bahnbrechender Forscher auf dem Gebiete der organischen Chemie geworden.

2) Zu S. 3. Die scharfe Scheidung der Begriffe »Atom« und »Molekül« ist ja eine Errungenschaft viel späterer Zeit und erst seit den sechziger Jahren allgemein vollzogen worden.

Früher nannte man auch die kleinsten Einheiten chemischer Verbindungen »Atome«.

3) *Zu S. 4.* Die Vorstellungen, welche sich die Chemiker jener Zeit über die grössere oder geringere Beständigkeit chemischer Verbindungen machten, konnten nur sehr unklare und unbestimmte sein. Man führte die Erscheinungen der schwereren oder leichteren Abspaltung einzelner Atome oder Atomgruppen aus den zusammengesetzten Atomen (Molekülen) ganz im Allgemeinen auf innigere oder weniger innige Bindung, also auf intensivere oder schwächere Wirkungen der Affinität, zuweilen auf grössere oder geringere gegenseitige Annäherung der verbundenen Atome, zurück. Diese Versuche hatten ein um so grösseres Interesse, als man durch Verschiedenheiten letzterer Art die Existenz isomerer Verbindungen erklären zu können hoffte. Die Chemiker jener Zeit suchten daher möglichst viele Beispiele für solche innigeren oder lockereren Bindungen beizubringen.

4) *Zu S. 4.* *Mitscherlich* steht hier auf dem Boden der zur »Radicaltheorie« gegensätzlichen »Aetherintheorie« von *Dumas* und *Boullay* (1828), nach welcher der Aethylalkohol und seine Derivate als binäre Verbindungen des ölbildenden Gases (Aetherins) mit anderen Verbindungen zu betrachten sind, so

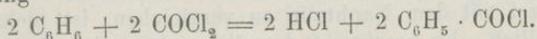
Alkohol	=	1	At.	Aetherin	+	2	At.	Wasser
Aether	=	1	»	»	+	1	»	»
Chloräthyl	=	1	»	»	+	1	»	Salzsäure

u. s. w.

5) *Zu S. 5.* Hier wird dem »Atom« des Benzols die halbe Grösse seines Molekulargewichtes ertheilt. Es ist nämlich diejenige Benzolmenge, welche als Dampf dasselbe Volum einnimmt wie 1 Atom Wasserstoff im Wasserstoffgase. Es sind ja die Dampfvolumen von C_6H_6 und H_2 gleich gross.

6) *Zu S. 7.* Anstatt von »Atomen« zieht *Mitscherlich* meist vor von »Maassen« (Dampfvolumenheiten) zu reden. Gegenüber den damals sehr zweifelhaften und viel und heftig umstrittenen Atomgewichten suchten zahlreiche Chemiker die Volumeneinheiten der Gase und Dämpfe als empirisch bestimmbare und dadurch aller hypothetischen Unsicherheiten entkleidete Grössen den Bestimmungen chemischer Proportionen zu Grunde zu legen. *Mitscherlich* hat in jenen Jahren zahlreiche Dampfdichtebestimmungen ausgeführt, um sichere Grundlagen für dieses Verfahren zu gewinnen.

Der hier fragliche specielle Fall: 4 Maass Benzindampf und 4 Maass Kohlenoxychloridgas geben 2 Maass Wasserstoffgas in Verbindung mit 2 Maass Chlorgas ab, entspricht der Gleichung



7) *Zu S. 8.* Bicarburet of Hydrogen, weil *Faraday* das Atomgewicht des Kohlenstoffs nur sechsmal so gross als das des Wasserstoffs annahm. Bedeutet also $\text{C} = 6$ Theile, so würde Benzol C_{12}H_6 , d. h. $6 \times \text{C}_2\text{H}$ sein.

8) *Zu S. 8.* Der Schmelzpunkt des Benzols liegt bei $5,4^\circ$, der Siedepunkt bei $80,4^\circ$.

9) *Zu S. 9.* Auch die Kohlenstoffmenge wird hier wie auch in der Folge in »Maass«, also in Volumeneinheiten von Kohlenstoffdampf ausgedrückt. Da die Dichte des letzteren nicht bestimmbar ist, so ist die Annahme über das Gewicht dieser Volumeneinheit rein hypothetisch, demnach ohne die von *Mitscherlich* angestrebte (s. Anmerkung 6) empirische Sicherheit. Als Volumgewicht des Kohlenstoffdampfes wurde diejenige Menge des Elementes angesehen, welche sich mit 1 Maass Sauerstoffgas zu 2 Maass Kohlenoxydgas verbindet, ganz wie 1 Maass Wasserstoffgas mit 1 Maass Chlorgas 2 Maass Chlorwasserstoff liefert.

10) *Zu S. 10.* Sulfobenzid schmilzt bei 128° und siedet bei 376° . Die Temperaturangaben *Mitscherlich's* weichen öfters nicht unbeträchtlich von den wahren Werthen ab. Die Ursache mag bisweilen die in jener Zeit noch nicht leichte Erreichbarkeit vollkommener Reinheit der Präparate sein, liegt aber theilweise wohl auch in der damals im Vergleich zu jetzt grösseren Unvollkommenheit der Thermometer.

11) *Zu S. 11.* Unter Schwefelsäure ist hier, den Anschauungen der Zeit entsprechend, das Anhydrid verstanden.

12) *Zu S. 11.* »Nitrobenzid« ist das heutige Nitrobenzol. Der Schmelzpunkt ist richtig zu 3° , der Siedepunkt etwas zu hoch, nämlich 213° anstatt $209,4^\circ$ (nach Anderen 206°) angegeben.

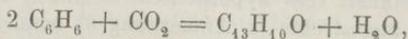
13) *Zu S. 14.* »Stickstoffbenzid« ist das Azobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

14) *Zu S. 15.* Der Schmelzpunkt des reinen Azobenzols ist etwas höher, 68° statt wie angegeben 65° ; der Siedepunkt

liegt bei 293°. In der Originalpublikation steht wie in vorliegendem Abdruck 193°. Es scheint dies fast auf einem Druck- oder Schreibfehler zu beruhen.

15) *Zu S. 15.* Wie *Mitscherlich* hier dazu kommt, das Azobenzol mit dem Naphthalin zu vergleichen, ist nicht recht verständlich. Er beschreibt dasselbe richtig als rothe krystalinische stickstoffhaltige Substanz, während das Naphthalin, welches von *Kidd* 1823 im Steinkohlentheer entdeckt wurde, als farbloser Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_8$ bekannt war. Möglicherweise ist für den Entdecker des Isomorphismus die den Schuppen und Tafeln des Naphthalins ähnliche Krystallform des Azobenzols die Veranlassung gewesen.

16) *Zu S. 16.* »Carbobenzid« ist Benzophenon oder Diphenylketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *Mitscherlich* erkannte bereits die Analogie in der Constitution mit dem Sulfobenzid. Die hier in »Maassen« ausgedrückte Zusammensetzung entspricht der Gleichung



da 1 Maass Benzoldampf = C_3H_3 (s. Anmerkung 5).

17) *Zu S. 16* unten. Die Angaben über die Eigenschaften des »Carbobenzid« sind augenscheinlich den Angaben *Peligot's**) seines Entdeckers, entnommen, der es als bei 250° siedendes Oel gewann, aus dem sich beim Abkühlen auf — 20° etwas Naphthalin krystallinisch abschied. Dieses Naphthalin ist wahrscheinlich krystallisiertes Benzophenon gewesen. Jedenfalls hat *Peligot* das Benzophenon, welches in der labilen Modification bei 26°, in der stabilen bei 48° schmilzt und unter normalem Druck bei 306° siedet, nicht in reinem Zustande in Händen gehabt. Dadurch erklären sich auch die schon von *Berzelius****) hervorgehobenen Abweichungen der Resultate seiner Analyse von den theoretischen Werthen.

18) *Zu S. 17.* Unter Benzoëssäure ist wiederum das Anhydrid (vergl. Anmerkung 11) verstanden.

19) *Zu S. 17.* »Benzinschwefelsäure« ist die Benzolsulfonsäure.

20) *Zu S. 19.* Das hypothetische Anhydrid.

21) *Zu S. 21.* »Benzoëschwefelsäure« wird heute Sulfobenzoëssäure oder Benzoëlsulfonsäure genannt.

*) Ann. d. Chimie et de Phys. LV, 59.

**) *Berzelius'* Jahresbericht. XV, 435.

22) *Zu S. 30.* »Chlorbenzin« = Benzolhexachlorür, das in zwei Isomeren-Formen, der Cis- und der Transverbindung entsteht.

23) *Zu S. 30.* Ein Maass Benzingas = C_3H_3 (s. Anmerkung 5).

24) *Zu S. 31.* »Chlorbenzid« = Trichlorbenzol, und zwar die 1. 2. 4. Verbindung, welche rein bei 16° schmilzt und bei 213° siedet.

25) *Zu S. 33.* »Brombenzin und Brombenzid« = Benzolhexabromür und 1. 2. 4. Tribrombenzol.

J. Wislicenus.

Ueber *E. Mitscherlich's* Lebenslauf siehe Klassiker
Heft 94. D. R.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.