

WARBURG INSTITUTE
FGM 210

CHEMIE.



189

F
G
M
210

UEBER DIE ENTWICKELUNG

DER

THEORETISCHEN CHEMIE.

VORTRAG

gehalten in der Aula der Universität Basel

am 16. November 1875

von

DR. FRIEDRICH KRAFFT.

BASEL.

Druck und Verlag von Felix Schneider.
1875.



Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Lehre von der constanten Werthigkeit der Elementaratome zur Erklärung aller dermalen bekannten chemischen Erscheinungen nicht ausreicht: der Streit um constante oder wechselnde Valenz zeigt dieses zur Genüge. Den innern Causalzusammenhang dieses Streites mit der Entwicklung der jetzt herrschenden theoretischen Ansichten darzulegen, dabei einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der constanten wie auch der wechselnden Werthigkeit zu gewinnen, und so ein wichtiges Problem seiner Lösung näher zu bringen, habe ich nach Massgabe meiner geringen Kräfte in vorliegender Abhandlung versucht. Bei Beurtheilung dieses Versuchs wolle man Angesichts der Schwierigkeit des behandelten Gegenstandes, welche über der Sache nur zu leicht die Form vergessen lässt, Nachsicht üben.

Basel, 16. November 1875.

Friedrich Krafft.

The first part of the book, which is the first of the
two volumes, is devoted to the history of the
English language, and is written in a very
clear and concise style. The author, who is
a well-known authority on the subject, has
written this book for the purpose of
providing a general introduction to the
study of the English language, and for
the use of students in the various
departments of the University. The book
is written in a very clear and concise
style, and is well adapted for the
purpose of a general introduction to the
study of the English language.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

English 101

Wenn ein stetiger und sicherer Fortschritt, der sich auf die bereits vorhandenen Resultate stützt, sowie eine fortwährende und allseitige Erweiterung des schon beherrschten Gebietes, welche einen Einblick in noch unbekannte Gegenden eröffnet, für die Lebensfähigkeit einer Wissenschaft Zeugniß ablegen: so wird man der neueren Naturforschung nicht bestreiten können, dass sie eine Richtung eingeschlagen hat, deren Weiterverfolgung noch eine lange Reihe der schönsten Früchte in Aussicht stellt. Ohne weiteres ergibt sich aber auch aus dieser unablässigen Entwicklung der Naturwissenschaften aus sich selbst heraus die Art und Weise ihrer Lehr- und Lernmethode: auch dem weniger Betheiligten kann es nicht zweifelhaft sein, dass dieselbe vor der Hand so viel als irgend möglich eine inductive sein muss. In der That hat vielfache Erfahrung gezeigt, dass nur bei Beobachtung dieses Grundsatzes der Mensch von gewöhnlicher Begabung sich Selbstständigkeit des Denkens und Handelns aneignen und wahren könne.

Erst die Endresultate einer möglichst weitgeführten Induction haben die Berechtigung, zum Ausgangspunkte der deductiven Behandlung eines Stoffes zu dienen: mit den wahren Principien für eine solche werden sie aber erst dann zusammenfallen, wenn die Induction zu einem vollkommenen Abschlusse in sich selbst gelangt ist. So lange das letztere nicht der Fall ist, tritt eine Beschränkung des Forschens dadurch ein, dass man die hypothetischen Grundlagen irgend einer Theorie, auch wenn diese alle zur Zeit ihrer Aufstellung bekannten oder allgemeiner berücksichtigten Thatsachen in befriedigender Weise erklärt, als das Fundament des ganzen zu behandelnden Gegenstandes hinstellt, an welchem überhaupt

nicht, am wenigsten aber von den Lernenden, gerüttelt werden dürfe. In diesem Falle wird nur zu leicht der weiterstrebende Geist in Fesseln gelegt und aus einem speculativen gar oft ein in unlogische Detailhypothesen sich verlierender Kopf erzeugt, welcher nicht mehr im Stande ist, neu aufgefundene oder früher vielleicht übersehene Thatsachen in unbefangener Weise zu interpretiren.

Allerdings vermag das Talent in seltenen Ausnahmefällen auf wesentlich deductivem Wege Leistungen hervorzu- bringen, welche bei einem rein empirischen Verfahren viel schwieriger zu erreichen gewesen wären: man denke nur an Dalton und die Art, wie er bei Darlegung der atomistischen Theorie verfuhr. Liessen die Beobachtungen, welche er dieser zu Grunde legte, an Genauigkeit und Schärfe manchmal vieles zu wünschen übrig, so waren um so bewundernswerther die Schlussfolgerungen, welche er aus denselben zog, um zu dem Ziele zu gelangen, welches er sich von vorneherein gesteckt hatte. Aber was so einerseits seine Stärke ausmachte, es war gleichzeitig seine schwache Seite, denn wenn er einmal etwas erkannt zu haben glaubte, so vermochten ihn davon keinerlei berichtigende Thatsachen abzubringen, waren dieselben auch noch so klar und bestimmt gefasst. So konnte es nicht ausbleiben, dass der ihm zu Gebote stehende geistige Mechanismus sich rasch abnutzte, und die von ihm für seine Behauptungen gebotene Beweisführung den immer steigenden Anforderungen nicht mehr genügte, wie aus der verhältnissmässig kurzen Dauer seiner so einfluss- und folgereichen Thätigkeit hervorgeht.

Sehr wohl erklärt sich dieses indessen, sobald man auf Dalton den einmal von Berzelius gethanenen Ausspruch anwendet, dass die Gewohnheit einer Meinung oft die völlige Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit einflösst, die schwächeren Theile davon verbirgt und uns unfähig macht, Beweise dagegen anzunehmen. Gewiss war die Absicht dieses letztgenannten Chemikers immer die, einem so unbestreitbaren Erfahrungssatze Rechnung zu tragen, und wenn Dalton's atomistische Theorie, um über alle gegen sie ausgesprochenen

Zweifel erhoben zu werden und der Gesamtwissenschaft als eine einigermassen sichere Grundlage zu dienen, einer strengen inductiven Beweisführung bedurfte und Thatsachen verlangte, welche die dazu erforderlichen Schlüsse auf unzweideutige Weise lieferten: so hat Berzelius das ganz unschätzbare Verdienst, diese wichtige Aufgabe gelöst zu haben. Aber auch er entging in der Folge nicht dem Schicksale so vieler bedeutender Männer: als er den obigen Ausspruch that, da ahnte er wohl kaum, dass Niemand so wie er durch hartnäckiges Festhalten an einer anfänglich mit der grössten Vorsicht und Zurückhaltung aufgestellten Theorie den Fortschritt der Wissenschaft hemmen würde, obwohl diese unaufhaltsam neuen Bahnen zulenkte.

Wir wollen, so leicht dieses auch wäre, die Beispiele nicht noch mehr häufen, welche darthun, wie schwer es ist, sich eine dauernde Unbefangenheit bei Beurtheilung und Auslegung der Thatsachen zu wahren: und in nicht geringem Maasse ist das in der Chemie der Fall. Als die jüngste unter den mit ihr verwandten Wissenssphären ist sie, Dank den Erfolgen vielseitiger und angestrebter Geistesarbeit, in kurzer Zeit auf einem Standpunkte angelangt, welcher an und für sich schon dem Forscher eine gewisse Befriedigung zu gewähren vermag. Aber gerade darum liegt bei ihr die ange deutete Gefahr besonders nahe, eine Reihe von auf inductivem Wege erlangten Resultaten, wenn dieselben auch zweifels- ohne von einem endgültigen Abschlusse des positiven Wissens noch sehr weit entfernt sind, mit den wahren Endprincipien zu verwechseln, wie sie zu einem rein deductiven Aufbau der Gesamtdisciplin erforderlich sind und, wenn überhaupt, nur durch ein stetes Zusammenwirken aller hierhergehörigen Gebiete zu erreichen sein dürften.

Wohl das beste Mittel gegen eine solche Einseitigkeit bietet, wie ich nicht zum ersten Male hervorhebe, eine möglichst gewissenhafte Verfolgung des Entwicklungsganges der theoretischen Chemie. Wenn man sieht, in welcher Art und Weise diese fortgeschritten ist, so lernt man von selbst das richtige Maass innehalten bei aller gebührenden Werthschätzung,

welche Theorien deshalb verdienen, weil sie uns die jedesmalige Gesammtheit der Thatsachen in übersichtlicher Weise darzustellen und auf möglichst kurzem Wege zu Neuem zu führen suchen.

Zu diesem allgemeinen Nutzen historisch-kritischer Zergliederung der Theorien an der Hand der sie begründenden Thatsachen gesellt sich noch ein weiterer nicht weniger hoch anzuschlagender: es giebt wohl kaum ein schärferes Mittel, Schwächen und Widersprüche einer Theorie aufzudecken und, was das wichtigste ist, die Ursachen davon zu erkennen, als die Betrachtung ihres Zusammenhangs mit früheren, zur Zeit mehr oder minder als irrig betrachteten Ansichten.

Ein solcher Zusammenhang lässt sich fast immer mit Leichtigkeit nachweisen, und bestünde er auch nur in einem directen Widerspruch: denn schwer ist es selbst dem unabhängigen Geiste, sich gänzlich von angelerntem und angewöhntem zu befreien. Man findet daher in der Regel, dass bei Aufstellung einer neuen Anschauungsweise, wenn sie auch in der That einen Theil der Irrthümer ihrer Vorgängerin eliminirte, doch ein anderer Theil derselben beibehalten wurde.

Nicht zu verwundern ist es daher, dass die chemische Forschung die Richtung, welche ihr der grosse Lavoisier gegeben hat, noch jetzt verfolgt: die Chemie beherrscht von der Waage. Niemals wird man übrigens diese Epoche — und sollte man ihr später gleich den früheren mancherlei Irrthümer vorwerfen können — als eine für das Gedeihen des Menschengeschlechts unfruchtbare bezeichnen können: denn seit dem angedeuteten Zeitpunkte hat die Chemie in allen ihren Zweigen, von denen manche neuesten Ursprungs sind, eine stetige Entfaltung des Kennens und Könnens aufzuweisen ¹⁾).

Versetzen Sie sich mit mir, um die Entwicklung unserer Wissenschaft in theoretischer Hinsicht einer Prüfung zu unterwerfen, zunächst für einen Augenblick in die Mitte des vorigen Jahrhunderts, so finden Sie dort noch den vorwiegenden Einfluss alter, wesentlich auf inductiver Grundlage beruhender

Principien. Allerdings waren die aristotelischen Elemente — Erde, Wasser, Feuer, Luft — die Träger von allgemeinen Eigenschaften alles Seienden, bei deren Annahme weniger die qualitative Verschiedenheit der Körper im heutigen Sinne, als der Unterschied gewisser physikalischer Zustände berücksichtigt wird, in dieser Form fast ganz aus der Wissenschaft verschwunden. Aehnliche Versuche, bei welchen schon mehr Gewicht auf die chemische Verschiedenheit der Substanzen gelegt worden war, hatten dann dazu veranlasst, als Grundbestandtheile derselben den brennbaren Schwefel, das ohne Zersetzung flüchtige Quecksilber und das feuerbeständige Salz zu betrachten: bei der Interpretirung dieses Dogma's waren die verschiedensten Ansichten geltend gemacht worden und hatten mit mehr oder weniger Glück sich des Beifalls der Chemiker zu erfreuen gehabt. Zwar schon Boyle hatte in streng wissenschaftlicher Weise gegen eine solche Dogmatisirung nicht direct bewiesener Annahmen protestirt: allein wenn auch von ihm die Aera der als Wissenschaft selbstständigen Chemie datirt, so war man doch nicht dazu gelangt, sich von den durch ihr Alter mit einer gewissen ehrwürdigen Unnahbarkeit bekleideten Lehren loszumachen. So war es möglich, dass dieselben noch einmal in hellem Glanze erleuchten konnten, um dann schliesslich zu der Erkenntniss zu führen, dass die deductive Forschung niemals auf so fester Grundlage beruhen, noch zu so sicheren Resultaten führen könne, als ein streng exactes, nur auf directe Beobachtungen gegründetes Wissen, dessen Hauptverwendung nicht in einer Bestätigung der vorhandenen Theorie bestehe, sondern für welches Theorieen nur leitende und erklärende Schlussfolgerungen seien, die nach Bedürfniss zu verlassen oder zu berichtigen Jedermann das Recht und die Pflicht habe.

Die Metamorphosen der Körper durch das Feuer waren es, welche gegen Ende des 17. Jahrhunderts Stahl, dem Begründer der Phlogistontheorie, vor allen übrigen von Wichtigkeit erschienen. Die bei Verbrennungerscheinungen stattfindenden Vorgänge schrieb er dem Vorhandensein eines und

desselben Bestandtheiles, des Phlogistons, zu: einer Modification dessen, was man bis dahin als Schwefel zu bezeichnen beliebt hatte und die nach der heutigen Auffassung gleichsam negativer Sauerstoff ist — dessen Annahme überhaupt nur durch eine gänzliche Ausserachtlassung aller quantitativen Verhältnisse ermöglicht wurde. Trotzdem wäre es Unrecht, wollte man dieser Theorie, weil sie später als irrig erkannt wurde, den Vorwurf machen, sie habe die Forschung durch die von ihr angenommenen Grundsätze schwer geschädigt: dies ist überhaupt immer nur dann der Fall, wenn hartnäckiges Festhalten an einer Hypothese Besserem und sicherer Begründetem die Anerkennung erschwert. Männer von scharfem Verstande, die mit Erfolg an der Förderung der Wissenschaft arbeiteten, gab es damals eben so viele, wie zu jeder anderen Zeit, und ein eingehenderes Studium der phlogistischen Lehre zeigt, dass sie die von ihr berücksichtigten Thatsachen in logischer Weise erklärte, sowohl Oxydations- als Reductionsvorgänge von Einem Gesichtspunkte aus betrachtend, welcher ganz befriedigend erscheinen musste, so lange man die Existenz des Phlogistons unangetastet liess. Das letztere konnte aber nur dann geschehen, wenn man sich auf das damals übliche Gebiet des rein qualitativen Experimentes beschränkte.

Beobachtungen, welche mit den Lehren der Phlogistontheorie im Widerspruche standen, waren längst vor dem Sturze derselben gemacht worden. Die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung und die gleichzeitige Abnahme des hierzu verwandten Luftvolums — Thatsachen, die heutzutage zwingende Schlüsse nach sich ziehen — waren schon den Chemikern des 17. Jahrhunderts bekannt, aber von der Mehrzahl derselben theils ausser Acht gelassen, theils mit sehr ungenügenden Erklärungen abgefertigt worden.

Lavoisier war es vorbehalten, die Interpretation der Verbrennungserscheinungen in der noch heute als richtig erkannten Weise zu geben und auf dieselbe unter Zuhilfenahme der quantitativen Methode ein System zu gründen, das seitdem wohl mancherlei Umgestaltungen erfahren hat,

dessen wesentliche Principien aber bisher allen Angriffen siegreichen Widerstand leisteten. Er gab mit mehr Erfolg, als frühere Chemiker dies gethan hatten, eine sachgemässe Definition der chemischen Elemente als unzerlegbarer Körper, welche als solche in ihren Verbindungen bestehen und daraus wieder abgeschieden werden können. Die Metalle vereinigen sich mit Sauerstoff zu Oxyden, die nicht metallischen Elemente bilden mit Sauerstoff Säuren: Oxyde und Säuren treten zusammen zu Salzen, deren nähere Bestandtheile sie bilden — dies waren die Hauptlehren der Theorie Lavoisier's und gleichzeitig die Grundlagen des Dualismus.

Wenn auch kaum daran gezweifelt werden kann, dass Lavoisier sehr bestimmte Ansichten über die Gründe gehabt habe, welche man für die constante Zusammensetzung chemischer Verbindungen angeben kann, so fehlen doch hierüber directe Belege, obwohl sich dieser Grundsatz als ein leitender durch alle seine Arbeiten verfolgen lässt: wie denn auch schon vor ihm vielfach hierauf hingedeutet worden war. Eine eingehendere Schilderung dieses ganzen Zeitraumes liegt uns hier ferne: bekannt ist zudem Jedermann die Beharrlichkeit, mit welcher der deutsche Chemiker Richter für den Nachweis fester Zusammensetzungsverhältnisse gearbeitet hat und wie es dem Genie des Engländers Dalton gelungen ist, durch Wiederaufnahme der alten atomistischen Hypothese ein Grundprincip hinzustellen, welches zunächst darum mit Beifall aufgenommen wurde, weil es eine sehr präzise Formulirung der Lavoisier'schen dualistischen und anderen Ansichten gestattete, dem sich aber auch alle späteren modificirten Anschauungen in gleich ungezwungener Weise anpassten. In den Arbeiten Gay-Lussac's über die Verhältnisse, nach denen gasförmige Körper sich vereinigen, erhielt die atomistische Hypothese eine mächtige Stütze, obwohl gerade ihr Urheber dieser Bestätigung seiner Ansichten die Anerkennung versagen zu müssen glaubte.

Der Dualismus, welcher sich aus Lavoisier's Ansichten herabbildete, bekam zunächst für die unorganischen Verbindungen eine weitere thatsächliche Begründung in den Beobach-

tungen, deren Folge die verschiedenen electro-chemischen Theorien waren: vornehmlich der von Berzelius aufgestellten gelang es, für die Mineralchemie dualistische Grundsätze, wie es schien, über jeden Zweifel zu erheben.

Während so im Anfange dieses Jahrhunderts sachliche und theoretische Kenntnisse der unorganischen Chemie ein stattliches Lehrgebäude geschaffen hatten, war man in der organischen Chemie verhältnissmässig noch weit zurück. Dass in den Körpern, welche dem Thier- und Pflanzenreiche entstammen, Phlogiston als wesentlicher Bestandtheil enthalten sei, war schon eine Ansicht Stahl's gewesen. Durch Berthollet wurde diese Art von Phlogiston 1803 in den zeitgemässeren Kohlenstoff übersetzt, neben welchen sich noch Wasserstoff, oft auch Sauerstoff und Stickstoff vorfinden. Wie auch die Kohlenstoffverbindungen dem Gesetze der constanten Proportionen unterliegen, zeigten in gleicher Weise, wie sie dies für die unorganischen Substanzen gethan, besonders Berzelius für die Gewichtsverhältnisse und Gay-Lussac für die Volumbeziehungen, indem sie für derartige Zwecke geeignete Methoden schufen.

Zur Vergleichung der organischen Substanzen mit den unorganischen nahm man, wie leicht verständlich ist, besonders die sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen — die noch dazu am besten gekannt waren — zu Hülfe: den Unterschied beider grosser Körperklassen sprach Berzelius dahin aus, dass in der unorganischen Natur alle oxydirten Körper ein einfaches Radical haben, während dagegen alle organischen Substanzen aus Oxyden mit zusammengesetztem Radical bestehen (welches als solches in ihnen existire).

Die so aufgestellte Radicaltheorie kam zu allgemeiner Geltung und zu ausgedehnter Verwendung erst längere Zeit nachher, weil die Aetherintheorie, welche einer Beobachtung Gay-Lussac's über die Dampfdichten von Alcohol, Aether, Aethylen und Wasser ihre Existenz verdankt, für diese und andere Verbindungen eine gleichmässige und elegante Formulirung zuließ. Ein wesentlicher Aufschwung der Radicaltheorie hatte Statt, als Wöhler und Liebig 1832 ihre schönen

Untersuchungen über die Benzoylverbindungen veröffentlichten. Es wurde nun die dadurch lebenskräftige Radicaltheorie Gemeingut fast aller Chemiker: als Anwendung der in der Mineralchemie feststehenden Ansichten auf die organische Chemie verdient sie noch aus dem Grunde unser Interesse, weil heute das gerade Gegentheil eingetreten ist.

Die vielfachen Modificationen, welche diese Anschauungsweise später erfuhr, können wir hier nicht aufzählen: wir müssen dagegen, um die uns gestellte Aufgabe zu lösen, etwas ausführlicher betrachten, wie die organische Chemie sich allmählich durch die Entdeckung zahlreicher Thatsachen zu der Selbstständigkeit erhob, die ihr gestattete, der Gesamtwissenschaft eine theoretische Entwicklung zu geben.

Thatsachen, welche die organische Chemie zur Bekämpfung der Lehre von der binären Gliederung der Molecüle veranlassten, wurden zuerst auf französischem Boden gefunden. Schon Gay-Lussac hatte in seinen Vorlesungen die Beobachtung vorgetragen, dass das Wachs bei Einwirkung von Chlorgas Wasserstoff verliert und für jedes austretende Wasserstoffvolum ein Chlorvolum aufnimmt. Dieselbe Erscheinung bemerkte Dumas für das Terpentinöl und als er ein Gleiches auch am Alcohol wahrgenommen hatte, stellte er das auf empirischem Wege Gefundene in Form allgemeiner, übrigens von weiteren theoretischen Schlussfolgerungen ganz freier Regeln ²⁾ auf:

1) Wenn einem wasserstoffhaltigen Körper durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff etc. der Wasserstoff entzogen wird, so nimmt er für jedes Wasserstoffatom, welches er abgibt, ein Atom Chlor, Brom, Jod oder ein halbes Atom Sauerstoff auf.

2) Enthält der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff, so gilt diese Regel ohne Modification.

3) Enthält der Körper Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff ohne Ersatz; entzieht man ihm aber noch mehr Wasserstoff, so wird dieser nach der ersten Regel substituiert.

Laurent nahm übrigens beim Studium des Naphtalins und Aethylens in dieser Richtung bald wahr, dass die empirischen Regeln seines Lehrers Dumas sehr oft bei Ein-

wirkung der Halogene etc. auf organische Substanzen nur einen Theil der Thatsachen wiedergeben, indem eine Verbindung Chlor aufnehmen kann ohne Wasserstoff zu verlieren, oder mehr Chlor aufnimmt als sie Wasserstoff abgibt, und so fort: er drückte diese Beobachtung aus, indem er sagte, dass die Verbindung, in deren Form der substituirte Wasserstoff austrete, frei werden oder mit dem gebildeten Substitutionsproduct vereinigt bleiben könne. Mit diesen Worten ist klar ausgesprochen, dass der Bildung von „Substitutionsproducten“ diejenige von „Additionsproducten“ vorhergehe³⁾: man wird sich dabei durch die Annahme „fertig gebildeter Salzsäure, oder Wassers in Verbindung mit dem Substitutionsproduct“ nicht irre machen lassen, sobald man sich daran erinnert, dass damals beispielsweise auch im Alcohol fertig gebildetes Wasser angenommen wurde. Bald darauf machte Laurent noch darauf aufmerksam, dass das den Wasserstoff im „Stammradical“ ersetzende Chlor und das als Chlorwasserstoff mit dem Substitutionsproduct vereinigt gebliebene ein verschiedenes Verhalten gegen Reagentien zeigen, gleichzeitig jedoch wies er auch schon darauf hin, dass das Substitutionsproduct und die ursprüngliche Substanz ähnlich gebaute und sich analog verhaltende Substanzen seien⁴⁾.

So gründete Laurent die Kerntheorie, durch die Annahme, dass die Molecüle der organischen Körper entweder Kerne oder Verbindungen derselben mit ausserhalb an den Kern angelagerter Substanzen sind. Die zum Unterschiede von den „Stammkernen“ als „abgeleitete Kerne“ bezeichneten Substitutionsproducte haben mit den ersteren die Zahl und Anordnung der Atome gemeinsam⁵⁾.

Manche der in der Kerntheorie ausgesprochenen Ideen, wie Gmelin dieselben seinem trefflichen Handbuch zu Grunde legte, fanden nur wenig Anklang und blieben daher auf die weitere theoretische Entwicklung der Chemie ohne Einfluss: hätte man sie ihrer etwas phantastischen Hülle entkleidet und einer sorgfältigen, durch Nachforschung unterstützten Kritik gewürdigt, so wäre man einer Wahrheit, welche sich so den Augen der Forscher verhüllen sollte, vielleicht näher ge-

kommen und wahrscheinlich würde dann die chemische Forschung einen anderen Weg eingeschlagen haben, als dies so der Fall war. Es ist uns, wenn man so will, nur ein Fragment dieser Ansichten geblieben, nämlich der „Benzolkern“, und auch dieser musste lange nachher wieder neu geschaffen werden *).

Uebrigens muss man Laurent selbst den grössten Theil der Schuld daran, dass der eigentliche Kern seiner Kerntheorie übersehen worden ist, zumessen. Er war nämlich der erste, welcher die bei Substitutionsvorgängen gebildeten Endproducte mit dem angewandten Material verglich, indem er sagte †): „Viele organische Substanzen verlieren, wenn sie mit Chlor behandelt werden, eine gewisse Anzahl Wasserstoffäquivalente, welche als Salzsäure entweichen; dem eliminirten Wasserstoff substituirt sich eine gleiche Zahl Chloräquivalente, so dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften der ursprünglichen Substanz nicht wesentlich verändert werden. Die Chlormolecüle nehmen daher den durch die Wasserstoffmolecüle leergelassenen Raum ein. Das Chlor spielt gewissermassen in der neuen Verbindung dieselbe Rolle, wie der Sauerstoff in der ursprünglichen Substanz.“

Aus Dumas' empirischen Regeln wurde so durch Laurent die Theorie der Substitution, eine Theorie, welche trotz des Widerspruchs, den sie anfangs fand — und theilweise wohl gerade wegen dieses Widerspruchs — die Hauptgrundlage der Entwicklung der theoretischen Ansichten wurde, und aus welcher die neueren Ansichten hervorwuchsen.

Ein solcher Widerspruch wurde den Behauptungen Laurents zuerst von Dumas selbst, welchem — mit vollem Recht — eine solche Verallgemeinerung seiner rein empirischen Regeln viel zu weit zu gehen schien und der sich deshalb ausdrücklich gegen den ihm gemachten Vorwurf verwahrte, dass er dem Substitutionsproduct und der ursprünglichen Substanz analoge Constitution zuschreibe und der Ansicht sei, dass in eine organische Verbindung an die Stelle von Wasserstoff eintretende Chlor spiele dieselbe Rolle wie dieser ‡).

Liebig, der zu jener Zeit mit Wöhler in Deutschland an der Spitze der chemischen Forschung stand, versuchte, wie auch der letztgenannte, darzulegen, dass die Ansichten Laurent's durchaus verwerflich seien ⁹⁾.

Die Widersprüche eines anderen, damals ganz besonders hervorragenden Chemikers, Berzelius, können wir, so lehrreich sie in mancher Beziehung sind, hier nur andeuten: übrigens hat wohl der Widerspruch dieses so einflussreichen Forschers einen dem beabsichtigten entgegengesetzten Erfolg gehabt, indem er nur dazu diente, gerade den Vergleich der Anfangs- und Endproducte der in Betracht kommenden Reaction als vor allem anderen vorzugsweise wichtig erscheinen zu lassen. So wurden die von Laurent und Anderen in vielen Fällen beobachteten und Anfangs von ihm selbst in seiner Kerntheorie genugsam hervorgehobenen Zwischenproducte des Substitutionsvorganges der Aufmerksamkeit der Chemiker entzogen, indem sich diese ganz auf das Object des von Berzelius — zunächst mit Laurent — geführten Streites concentrirte.

Ein so allseitiger Protest gegen die Hypothese Laurents war übrigens, abgesehen von anderen Gesichtspunkten, auch darin begründet, dass dieselbe von ihrem genialen Urheber aufgestellt worden war ohne Zugabe eines wirklich schlagenden Beispiels an einem besonders bekannten Körper.

Die eben dargestellte Lage der Dinge dauerte indessen nicht sehr lange, denn der Zufall wollte, dass bald nach den erwähnten Vorgängen Dumas selbst eine Beobachtung machte, welche die von ihm bis dahin bekämpften Sätze in merkwürdiger Weise bestätigte. Es war die Entdeckung der Trichloressigsäure, und diese sollte für den späteren Gang der chemischen Forschung entscheiden. Denn Dumas ¹⁰⁾ erkannte nun, unter dem Einflusse einer solchen, ihm selbst sehr nahestehenden Thatsache, wie dies in solchen Fällen sehr oft geschieht, nicht nur die Laurent'sche Substitutionstheorie an, er glaubte sogar noch einen Schritt weiter gehen zu müssen und stellte daher 1839 die Typentheorie in folgenden Sätzen auf:

„1. Der Versuch beweist, dass ein Körper eines seiner Elemente verlieren und an dessen Stelle, Aequivalent für Aequivalent, ein anderes aufnehmen kann.

2. Wenn sich ein Körper in der Art verändert, so kann man annehmen, dass sein Molecul immer ungeändert geblieben ist, indem es eine Gruppe, ein System bildet, in welchem rein und einfach ein Element die Stelle eines anderen eingenommen hat.

Nach diesem ganz mechanischen Gesichtspunkt, welcher der ist, den Hr. Regnault verfolgt, besässen alle durch Substitution gebildeten Körper dieselbe Gruppierung und reihten sich demselben molecularen Typen an. In meinen Augen constituiren sie eine natürliche Familie.

3. Unter den durch Substitution gebildeten Körpern gibt es viele, welche bestimmt denselben chemischen Charakter beibehalten, indem sie die Rolle einer Säure oder Base auf dieselbe Weise und in demselben Grade, wie vor der Modification, welche sie erlitten haben, spielen.

Diess sind die Körper, welche ich als demselben chemischen Typus angehörend betrachtet habe oder welche, um mit den Naturforschern zu reden, Theilganze derselben Gattung sind.

Auf diese Art erklärt sich das Substitutionsgesetz und auf diese Art gibt man sich Rechenschaft von den Umständen, in welchen es nicht beobachtet wird.

Allemaal, wenn ein Körper sich verändert, ohne aus seinem molecularen Typen herauszutreten, verändert er sich nach dem Substitutionsgesetz. Allemaal, wenn ein Körper bei seiner Modification in einen anderen molecularen Typen übergeht, wird bei der Reaction das Substitutionsgesetz nicht mehr eingehalten. Das Indigblau gehört einem anderen Typen an, als das Indigweiss, das Kohlenstoffperchlorid einem anderen als das ölbildende Gas; der Aldehyd ist aus dem Typen des Alcohols herausgetreten, die wasserhaltige Essigsäure gehört nicht dem Typen des Aldehyds an u. s. w. ¹¹⁾“

Von welchen Folgen diese Auseinandersetzungen Dumas später waren, wie darnach und dagegen gehandelt worden ist, wird uns, so denke ich, durch die folgenden Betrachtungen zu einiger Klarheit kommen.

Wie man weiss, war Berzelius von den bedeutenden Chemikern, welche gegen die Theorie Laurent's Einspruch erhoben hatten, der hartnäckigste Gegner der nunmehr auch von Dumas vertretenen und erweiterten Ansicht: nur ganz zuletzt und nach heftigem Streit gab er (so nimmt man an) nach, und dies auch nur so, dass er (ich citire ebenfalls) „die von der Substitutionstheorie besonders hervorgehobenen Beziehungen der Körper in der ihm geläufigen Sprache ausdrückte“. Berzelius selbst trug so, wie schon gesagt ohne es zu wollen, viel dazu bei, der Substitutionstheorie, wie Laurent sie aufgestellt, Dumas in den „Typen“ sie erweitert hatte, ein ganz besonderes Ansehen zu geben.

Auch Liebig¹²⁾ glaubte schliesslich, dass so vielen neuen und überraschenden Thatsachen die Berücksichtigung nicht wohl dürfe versagt werden, und dass dadurch für zahlreiche Erscheinungen auf dem Gebiete der organischen Chemie der Schlüssel gegeben sei. Er äusserte sich u. a. so: „Ich theile nämlich die Ansichten nicht, welche er (Berzelius) der Zusammensetzung der von Malaguti entdeckten Verbindungen zu Grunde legt, ich glaube im Gegentheil, dass diese Materien durch einfache Substitution entstanden sind; etc.“ Nicht allzu sehr Wunder nehmen dürfte übrigens die etwas reservirte Haltung, die dieser bedeutende Forscher gegen Ende seiner reichen Laufbahn in Bezug auf die theoretische Entwicklung der Chemie beobachtete: sicherlich beruhte dieselbe nicht nur auf einem Mangel an „Verständniss“, eher wohl auf einem richtigen Gefühle der einseitigen Grundlage für die theoretische Entwicklung der Chemie!

So war die Substitutionstheorie zugegeben und ist seitdem in alle theoretischen Ansichten aufgenommen worden.¹³⁾

Um sich hiervon zu überzeugen, bedarf es nur eines kurzen Ueberblicks über die chemische Entwicklung, wie

sie sich seit dem zuletzt angedeuteten Zeitpunkte vollzog. Eine besonders hervorzuhebende Folge der Dumas'schen Typentheorie war die durch sie auf chemische Betrachtungsweise gegründete Unterscheidung zwischen Molecül und Atom, sowie zwischen Atom und Aequivalent. Die erstere war schon früher auf physikalische Ueberlegungen hin aufgestellt worden, die zweite ist ihrem Ursprung nach ein rein chemischer Begriff, welcher sich auf die Typen in Dumas' Sinne gründet. Die Lehre von der verschiedenen Werthigkeit oder Atomigkeit der einzelnen Elementaratome ist eine hypothetische Verallgemeinerung der auf die Typen basirenden Trennung von Atom und Aequivalent: diese Lehre beurtheilt sich demnach nach demselben Maasstabe, wie die ihr zu Grunde gelegten „Typen“.

Die Verbindung oder, wie man sich oft ausgedrückt hat, die Versöhnung der Radical- und Typentheorie wurde eingeleitet, als man bei Substitutionsvorgängen die Vertretbarkeit der Elemente durch zusammengesetzte Körper annahm. Wir müssen hier besonders erwähnen Gerhardt's, welcher in seiner Theorie der Reste den Radicalen eine von der früheren verschiedene Bedeutung beilegt. Er theilte nicht mit der Radicaltheorie die Ansicht, dass die Bildung eines Körpers aus einem anderen die Präexistenz desselben in der Muttersubstanz voraussetzte. Man könnte dann auch in einem Körper je nach verschiedenen Bildungsweisen ganz verschiedene nähere Bestandtheile annehmen, und das wäre unzulässig. Nach seiner Ansicht braucht beispielsweise kein fertig gebildetes Wasser in einer Verbindung vorhanden zu sein, um sich aus derselben abzuscheiden. Die Abtrennung solcher Producte beruht wesentlich auf der grossen Verwandtschaft ihrer Bestandtheile zu einander. Gerhardt berücksichtigte so Beziehungen, welche die Radicaltheorie besonders hervorhebt, ohne sich deren hypothetischer Radicale zu bedienen, indem er sagt ¹⁴⁾:

„Meine Ansicht, welche sich auf sehr viele Thatsachen stützt, ist die, dass bei der Substitution eines einfachen

Körpers durch einen zusammengesetzten, der erstere nicht rein und einfach ersetzt wird, sondern die Reaction scheint immer in der Art einzutreten, dass ein Element (Wasserstoff) des einen Körpers sich mit einem Element (Sauerstoff) des andern vereinigt, um ein Produkt (Wasser) zu bilden, welches weggeschafft wird, während die restirenden Elemente vereinigt bleiben.“

Es ist schwer, mit vollkommener Schärfe den Standpunkt zu definiren, auf welchem Gerhardt sich hier befindet: jedenfalls nähert derselbe sich schon sehr der doppelten Zersetzung, wie sie als allgemeine Reactionsform später von ihm den Typen unterstellt wurde. Die doppelte Zersetzung ist, wie man deutlich sieht, nur eine Ausdehnung der Substitution: auf die letztere hatte schon Dumas seine „chemischen Typen“ gegründet und indirect, aber doch noch immer, beruhen darauf auch die „mechanischen“.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Entwicklung der Typentheorie kam nun durch weitere Entdeckungen zu Stande. Bekannt ist, wie Wurtz und gleichzeitig Hofmann 1849 die zusammengesetzten Ammoniake darstellten, in welchen 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch ebenso viele Alcoholgruppen oder „Radicale“ vertreten sind: es entstand so der „Typus Ammoniak“, welcher sich sofort mit Leichtigkeit auf eine Reihe von organischen Basen ausdehnen liess. So waren die Radicale in die Typen aufgenommen und der Anstoss zur neueren Typentheorie gegeben.

Ein zweiter Typus, der „Typus Wasser“, verdankt seine Existenz besonders den 1851 von Williamson veröffentlichten Untersuchungen über die Aetherbildung und über das Bestehen gemischter Aether.

Es war demnach nur ein Ausbau des begonnenen Gebäudes, wenn Gerhardt noch die Typen „Wasserstoff“ und „Chlorwasserstoff“, die später mit einander verschmolzen wurden, hinzufügte.

Zuletzt stellte Kekulé noch den Kohlenwasserstofftypus CH_4 auf, indem er eine Reihe von Körpern demselben Typus zuzählend „dies Wort nicht im Sinne der Gerhardt“-

schen Unitätstheorie gebrauchte, sondern in dem Sinn, in dem es zuerst von Dumas gelegentlich seiner folgenreichen Untersuchungen über die Typen gebraucht wurde, etc.¹⁵⁾“

Man erinnert sich, dass mit der Aufstellung dieses Typus auch die Theorie von der constanten Werthigkeit der Elementaratome eingeführt wurde. —

Von grossem Interesse ist es nun noch, etwas näher zu sehen, welche Principien Gerhardt den Typen zu Grunde legt. Man höre nur seine eigenen Worte:¹⁶⁾

„Die doppelte Zersetzung ist die Interpretation der Prozesse in die chemische Sprache, indem sie durch eine Gleichung ausgedrückt werden, deren beide Glieder aus zwei Ausdrücken bestehen. Diese Form der Prozesse ist bei weitem die häufigste in der Chemie; in der Praxis gibt sie stets die bestimmtesten Resultate und auf sie ist der Wahrheit nach die dualistische Nomenclatur gegründet.

„Es gibt allerdings einige Prozesse, welche wenigstens für unsere unmittelbare Wahrnehmung, keine doppelten Zersetzungen zu sein scheinen, mag nun die Zahl der Ausdrücke in den beiden Gliedern der Gleichung differiren, oder diese Zahl ist zwar dieselbe, aber die Natur der Producte lässt auf eine andere Art Process schliessen.

„Chlorwasserstoffsäure und Zink liefern zwei Producte, Wasserstoff und Chlorzink (Verdrängung des Wasserstoffs durch das Zink); Phosphorsuperchlorid und Benzoesäure liefern drei Producte, Chlorwasserstoffsäure, Chlorbenzöil und Phosphoroxychlorür (Umwandlung von zwei Körpern in drei); Chlor und Wasserstoff liefern ein einziges Product, die Salzsäure (unmittelbare Verbindung zweier Körper); Cyanquecksilber verwandelt sich beim Erhitzen in Cyan und metallisches Quecksilber (Zersetzung eines Körpers). Es erscheint auf den ersten Blick schwierig, doppelte Zersetzungen in diesen vier Fällen zu sehen; doch prüfen wir jeden für sich.“

Diese Prüfung, welche wir hier nicht ihrem ganzen Wortlaut nach wiedergeben können, führt Gerhardt zu dem Resultat, dass man in den erwähnten Fällen doppelte Zersetzung (Austausch) sehen müsse — selbst da, wo eine

Spaltung oder Vereinigung zweier Körper stattzufinden scheint.

In Bezug auf die letztere z. B. sagt er: „Zwei Körper können eine doppelte Zersetzung selbst dann bewirken, wenn man nur ein Produkt erhält, welches dann die Summe der Elemente enthält, die von beiden Seiten in Freiheit gesetzt wurden, nur bleiben hier die Producte der doppelten Zersetzung, statt sich zu trennen, vereinigt.“¹⁷⁾

Da man jetzt nicht mehr fertig gebildetes Wasser oder fertig gebildete Salzsäure etc. in den Verbindungen annahm, so ist dieser Ausspruch Gerhardt's von dem gleichlautenden Laurent's (s. o.) seinem Inhalte nach wesentlich verschieden.¹⁸⁾ Man sieht vielmehr ganz klar das Bestreben Gerhardt's, die doppelte Zersetzung zum allgemeinen Reactionsschema zu machen: mit ihm fühlt man das Bedürfniss, ein solches allgemeinen theoretischen Anschauungen zu Grunde zu legen. „Die doppelte Zersetzung,“ sagt er¹⁹⁾, „welche die häufigste Form des chemischen Processes ist, kann selbst die allgemeine Form aller Erscheinungen sein, man begreift, dass wir sie vorzugsweise vor allen anderen zur Construction unserer rationellen Formeln wählten. Diese Wahl gestattet übrigens die Erhaltung der alten dualistischen Nomenclatur und die Anwendung dieser Nomenclatur auf organische Verbindungen.“

Uebrigens hebt Gerhardt sehr ausdrücklich hervor, dass ein und derselbe Körper je nach verschiedenen Bildungs- und Zersetzungsarten verschiedene rationelle Formeln erhalten könne. Demzufolge drücken ihm „chemische Formeln nur Beziehungen und Analogieen aus und können nur dieses ausdrücken; die besten sind diejenigen, welche die meisten Beziehungen und Analogieen andeuten“²⁰⁾.

Hören wir nur noch, welcher Art die Typen Gerhardt's sind: „Meine Typen bezeichnen etwas ganz anderes als die Typen von Dumas, indem sich diese auf die in Körpern eingenommene Anordnung der Atome beziehen, eine meiner Ansicht nach für die Erfahrung unerreichbare Anordnung; Meine Typen sind die Typen der doppelten Zersetzung.“²¹⁾

Genug: wir wissen nun, worauf sich die neueren Typen gründen und können den übrigen Ausführungen Gerhardt's — wie sie zu bei weitem dem grössten Theil, Theile des jetzigen Lehrgebäudes ausmachen — an diesem Orte wenigstens nicht weiter folgen. —

Durch die Einführung der Radicale in die Typen, welche nun wirklich stattfand, waren die beiden zu Grunde liegenden Anschauungen mit einander vereinigt worden und die nächste Folge davon war die, dass man mit Gerhardt die organischen Verbindungen auf einfache unorganische als Typen beziehen konnte. Die Verschmelzung beider Ansichten kann man in gewisser Beziehung eine ganz naturgemässe nennen, denn beide ziehen ihre theoretischen Schlüsse, einem uralten Brauche gemäss, aus den Endproducten einer besonders betonten Reactionsform²⁷⁾.

Lavoisier hatte aus dem Umstande, dass Oxyde und Säuren sich zu Salzen vereinigen, annehmen zu dürfen geglaubt, dass beide Ingredientien im Reactionsproduct noch als solche existirten, und Berzelius hatte dieser Ansicht eine Stütze dadurch gegeben, dass er mittelst geeigneter Zerlegung der Salze wieder zu Oxyden und Säuren gelangt war.

Obwohl man sich dessen bis auf den heutigen Tag nicht immer bewusst ist, haben die Substitutions- und Typentheorie und die aus ihr hervorgegangenen Anschauungsweisen den angeedeuteten Grundsatz der Radicaltheorie und früherer Theorien adoptirt, und der Streit zwischen den beiden Anschauungsweisen rührt wesentlich von der Form her, in welcher dies geschah: während die Radicaltheorie — ihrem anfänglichen Grundsatz nach wenigstens — die Ingredientien einer Reaction in ihrer Integrität zu berücksichtigen suchte, zog in ähnlicher Weise die Substitutionstheorie und die ihr verwandten Anschauungen auch Bruchtheile der Ingredientien in Betracht, ohne deren Existenzfähigkeit in freiem Zustande als möglich vorauszusetzen — es war dieses also nur eine Erweiterung der Radicaltheorie. So wurde das Radical wie das chemische Element zu dem „bei einer bestimmten Zersetzung gerade unangegriffenen Rest“.

Wie bei den Typen in nun immer mehr bestimmter Weise die Sättigungscapacität der Atome als eine verschiedene erkannt wurde, waren schon längere Zeit Atomgruppen oder Radicale bekannt, welche in gleichem Verhältnisse zu einander standen.

Die schönen Arbeiten Graham's und Liebig's hatten Verschiedenheiten in der Sättigungsfähigkeit der Säuren darge-
gethan und ein Gleiches wurde bekanntlich auch für die Basen nachgewiesen. Im Gebiet der organischen Chemie, der nun die Theorie beherrschenden, wurden von Wurtz Körper entdeckt, welche die Aufmerksamkeit der Theoretiker diesem Punkte zulenkten: der genannte Forscher untersuchte in bekannter Weise Verbindungen, welche zu dem Aethylalcohol dieselben Beziehungen haben, wie die zwei- und dreibasischen Säuren zu den einbasischen.

Besonders hervorheben wollen wir heute nur, dass man auch hier auf die Art und Weise, wie sich die Endproducte bei den fraglichen Reactionen bildeten, gar kein Gewicht legte. In diesem Sinne sagt Liebig²²⁾: „Beim Zusammenbringen einer Säure mit einem Metalloxyd wird der Wasserstoff in den meisten Fällen abgeschieden in der Form von Wasser. Für die Constitution der neuen Verbindung ist es völlig gleichgültig, auf welche Weise man sich das Auftreten dieses Wassers denkt, in vielen Fällen wird es durch die Reduction des Oxydes gebildet, in anderen mag es auf Kosten der Elemente der Säure entstehen, wir wissen es nicht.“

Bemerken wir hierzu nur noch, dass dasjenige, was für Kohlenstoff- und andere Verbindungen heutzutage moleculare Anlagerungen (oder Additionsproducte „wasserstoffärmerer Körper“) sind, viel Aehnlichkeit mit dem besitzt, was für Säuren und Basen die sogenannten übersauren und basischen (resp. wasserhaltige) Salze sind.

Die erwähnten Unterschiede im Verhalten der ein- und mehrbasischen Säuren und Alcohole suchte man nun dadurch zu erklären, dass man in ihnen Radicale von verschiedener Sättigungscapacität annahm.

Eine Verbindung der Lehre von den mehratomigen Ra-

dicalen mit dem aus der Substitutions- und Typentheorie gefolgerten Werthe der Atome geschah in ungezwungener Weise durch Kekulé, in der Art, dass er die erstere Erscheinung durch die letztere zu erklären suchte: es entstand so die Theorie der Werthigkeit, welche als ein Ausbau der Substitutions- und Typentheorie dasteht, indem man dahin strebte, die Substitutionserscheinungen auf die Eigenschaften der Elemente — wie sie sich bei den Substitutionen äussern — zurückzuführen.

Die Betrachtungen, welche zu den heutigen Ansichten führten, sind zu sehr mit der Gegenwart verknüpft, als dass es nöthig wäre, hier auf dieselben weiter einzugehen: von Wichtigkeit ist nur, dass man sich ganz klar darüber wird, wie sich dieselben aus der Substitutions- und Typentheorie nach und nach entwickelt haben und dass die Atomigkeit der Elemente die Idee der Typen ist. —

Wir haben dahin gestrebt, an der Hand historischer Thatsachen den Nachweis zu liefern, dass die „constante Valenz“ als eine Grundeigenschaft der Atome sich auf die Substitutionserscheinungen stützt, deren schematische Darstellung und deren schliessliche Auffassung der sog. doppelte Austausch ist. Es dürfte daher zur Beurtheilung des eigentlichen Werthes der constanten Valenz von grosser Bedeutung sein, wenn wir nunmehr versuchen, uns auf Grund der bekannten Thatsachen eine allgemeingültige Ansicht über chemische Metamorphosen zu bilden.

Der Grundsatz, dem man beim jetzigen Stande unserer Kenntnisse vor allen anderen den Vorzug geben muss, um chemische Vorgänge zu erklären, ist dieser:

Alle chemischen Reactionen ohne Ausnahme beruhen darauf, dass entweder die Vereinigung von Moleculen zu einem einzigen aus denselben zusammengesetzten Molecüle eintritt, oder dass ein complicirter zusammengesetztes Molecül in einfacher zusammengesetzte zerfällt — welche beiden Vorgänge auch nach einander in beliebigem Wechsel und in beliebiger Wiederholung stattfinden können.

Wir wollen nunmehr kurz prüfen, ob dieses Princip ²⁴⁾ einer allgemeinen Anwendung fähig sein kann.

Was zunächst die Vereinigung zweier Molecüle zu einem einheitlichen angeht, so wird dieser an und für sich einfache Gegenstand heutzutage unter so vielen und verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet, dass es schwierig sein dürfte, alle genügend hier zu berücksichtigen. Wir müssen uns daher auf einige beschränken, und wählen hierzu diejenigen, welche Kekulé in seiner den jetzt herrschenden Ansichten mit zu Grunde gelegten Abhandlung ²⁵⁾: „über die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen etc.“ besonders hervorgehoben hat.

Will man das gegebene allgemeine Reactionsprincip consequent durchführen, so muss man die Vorgänge, welche in der erwähnten Abhandlung als „directe Addition“, als „Vereinigung mehrerer Molecüle durch Umlagerung eines mehratomigen Radicals“ bezeichnet sind, sowie ferner die bei der wechselseitigen Zersetzung oder dem doppelten Austausch als Zwischenstadium desselben angenommene Aneinanderlagerung der Molecüle, als chemisch vollkommen identische Vorgänge betrachten. In der erwähnten Abhandlung geschieht dies bereits für den letzterwähnten Fall und für die additionellen Verbindungen: im Gegensatze dazu finden wir die Vereinigung mehrerer Molecüle durch Umlagerung eines mehratomigen Radicals.

Bei dieser letzteren wird die Reaction auf die Atomigkeit zurückzuführen versucht, bei der directen Addition und der Aneinanderlagerung zweier Molecüle spielt die chemische Affinität die Hauptrolle. Das Gesetz der „Atomigkeit“ ist nun weiter nichts als die Idee der auf „Substitutionserscheinungen“ und nur auf diesen basirenden Typen. Auf solche wird es sich daher — als auf sich selbst — in logischer Weise bis zu einem gewissen Grade ²⁶⁾ auch immer anwenden lassen, und hierin liegt der eigentliche Werth der heutigen rationellen „Constitutionsformeln“ als blosser Umtausch- oder Umsetzungsformeln ²⁷⁾. Man darf jedoch die „Atomigkeit“ nicht der chemischen Affinität, welche Vereinigung

und Spaltung von Moleculen veranlasst, coordiniren, denn zu diesen beiden Vorgängen steht die „Atomigkeit“ nicht in genetischen Beziehungen, indem sie zunächst nur der Ausdruck eines aus beiden zusammengesetzten Vorganges, der Substitution, ist. Es ist daher nicht in der Sache selbst begründet, wenn man die „Atomigkeit“ auch auf alle Additions- (oder Associations-) und Spaltungs- (oder Dissociations-) Erscheinungen anwenden will.

Wir müssen deshalb auf die „Atomigkeit“ als genügendes Hilfsmittel zur Erforschung der Vereinigung und Spaltung von Moleculen verzichten: der Erfolg einer solchen Anwendung hat übrigens zur Genüge gezeigt, wie unsicher und zweideutig auf diesem Wege erhaltene Resultate sind.

Nicht in Zweifel vermag man dagegen zu ziehen, dass bei einer chemischen Vereinigung zweier Molecüle (wie dies l. c. für die „Vereinigung mehrerer Molecüle durch Umlagerung eines mehratomigen Radicals“ und neuerdings auch für viele „directe Additionen“ angenommen wird) beide in ihrem inneren Bau wesentliche Verschiebungen erleiden müssen, damit das vorher in jedem für sich vorhandene Gleichgewicht in dem Associationsproduct wieder hergestellt werde, d. h. damit eine Verbindung resultire, in welcher die Beziehungen der Atome der zusammengetretenen Molecüle zu einander ihrem Wesen nach dieselben sind, wie sie es vorher in den getrennten Bestandtheilen waren ²⁶). Durch eine derartige Annahme wird der Satz, dass die ursprüngliche „Lagerung“ der Atome in den sich verbindenden Moleculen von Einfluss auf das neugebildete Gleichgewichtssystem sein kann, durchaus nicht angefochten: dass dies indessen nicht immer der Fall und einem solchen Satze daher keine allgemeine Gültigkeit zuzuschreiben ist, ergibt sich ganz von selbst aus dem Umstande, dass sehr oft verschiedene Bestandtheile bei ihrer chemischen Vereinigung zu einem und demselben Körper führen, in Fällen wo Isomerien denkbar wären.

Für die „molecularen Anlagerungen“ ist man nun zu der Annahme, dass auch diese eine chemische Vereinigung von Moleculen in dem eben definirten Sinne sind, d. h. eine

Vereinigung, bei welcher die Atome der sich verbindenden Molecüle vermöge ihrer Affinität in directe Beziehungen, wie solche auch in den Endproducten vorhanden sind, treten, schon durch die Art und Weise ihrer Aufstellung gezwungen.

Zur Vermeidung „der offenbar irrigen Vorstellung, als existirten die Radicale (und Atome), während sie gewissermassen unterwegs sind, in freiem Zustande“, bleibt nämlich nur die Annahme, dass dem doppelten Austausch als „Zwischenphase“ eine solche atomistische Vereinigung der betheiligten Molecüle vorhergehe. Denn wäre dies nicht der Fall, sondern fände zunächst als Zwischenphase des doppelten Austausches eine Aneinanderlagerung der Molecüle als solcher statt (ohne directe Beziehungen von Atomen beider Molecüle, wie man dieselben auch in den Producten anzunehmen pflegt, denn dann wäre die fragliche „Zwischenphase“ von selbst und ohne Widerrede als eine atomistische Verbindung im obigen Sinne aufzufassen), so würde dann doch, damit die Atome oder Atomgruppen in solche directe Beziehungen kommen, in der zweiten Phase ein „wahrer“ doppelter Austausch von Atomen oder Atomgruppen zwischen den beiden, wenn auch noch so innig, aber doch noch als solchen aneinandergelagerten Molecülen stattfinden müssen. „Moleculare“ Anlagerungen als Zwischenphase des doppelten Austausches sind daher, wenn man sie zu dem angedeuteten Zwecke aufstellt, eine nicht ausreichende Annahme. Jede derartige Schwierigkeit, welche zur Aufstellung weiterer, auf Thatsachen nicht begründeter Hülfsypothesen führen muss, wird vollständig umgangen durch die sehr einfache, mit keiner der dermalen bekannten Thatsachen in Widerspruch stehende Voraussetzung, dass die erste Phase der „Substitutionsvorgänge“ in einer Vereinigung von Molecülen zu einem einheitlichen bestehe, auf welche in der zweiten Phase ein durch die Reactionsverhältnisse und die Natur des Associationsproductes bedingtes Zerfallen desselben erfolgt ²⁹⁾.

Aus diesen Betrachtungen über die chemische Gleichwerthigkeit (Gradunterschiede im Zusammenhalt der Atome sind selbstverständlich) aller durch Vereinigung von Atomen

oder Molecülen entstandenen Verbindungen ergibt sich von selbst ein auf zahllose Thatsachen begründetes und allen chemischen Individuen gemeinsames Merkmal: sie erleiden Spaltungen in ihrer Gesamtheit. Solche sind, wie bemerkt, zwischen molecularen Aneinanderlagerungen ohne wahren doppelten Austausch nicht denkbar und die Existenz einer, wenn man will, noch mehr intermediären Zwischenphase entspricht unseren jetzigen Kenntnissen nicht: moleculare Aneinanderlagerungen würden daher immer nur in einer und derselben Richtung spaltbar sein.²⁰⁾ Nur scheinbar in eine solche Kategorie gehört nun die so oft betonte Dissociation einer Verbindung in die Bestandtheile, aus denen sie erhalten wurde, welche jedesmal eintreten muss, wenn die Zersetzungsbedingungen eines Körpers den betreffenden Bildungsbedingungen geradezu entgegengesetzt sind: denn man kann in solchen Fällen die Bestandtheile ändern und gelangt doch zu derselben Verbindung, welche sich dann immer unter gleichen Bedingungen auch in derselben Weise zersetzen oder dissociiren wird²¹⁾.

Wir sind so von den Vereinigungen der Molecüle zu deren Spaltungen gekommen. Ein weiteres Eingehen auf die letzteren ist hier nicht nothwendig: die Wissenschaft schenkte denselben eben noch nicht Aufmerksamkeit genug, um wie bei den Associationen auch bei den Dissociationen zur Interpretirung von ihrem jedesmaligen Standpunkte aus Kategorien ausdrücklich zu formuliren, für welche nicht das schon Gesagte Geltung hätte. Bemerken wir nur, dass die Dissociationserscheinungen durch eine erschöpfende Variation zu der Erkenntniss führen können, dass ein jedes einzelne Atom eines Molecüls in viel innigeren Beziehungen zu allen anderen steht, als man dies heutzutage gewöhnlich annimmt — welcher Anschauungsweise die immer häufiger werdende Aufstellung von sog. „Maximalwerthigkeiten“ auch zuzustreben scheint. — Bei der sogenannten intramolecularen Umlagerung erfolgt, aus der bisherigen Kenntniss derartiger Vorgänge zu schliessen, zunächst die Dissociation eines Molecüls und sodann findet Wiedervereinigung der Dissociationsproducte zu einem

neuen Molecüle statt, welches unter den Reactionsbedingungen beständiger ist als das erste.

Nach allem Gesagten müssen die Substitutionsvorgänge und doppelten Zersetzungen als einfache chemische Prozesse, tauglich zu Grundlagen allgemeiner theoretischer Betrachtungen, wie sie dies für Dumas und für Gerhardt und somit auch für die noch jetzt herrschenden Ansichten gewesen sind, ganz in Wegfall kommen. Es bleibt dann nur noch eine durch die aufgestellten Gesichtspunkte sich von selbst ergebende Berücksichtigung derselben, als des Resultates einer Vereinigung von Molecülen, welcher eine Spaltung des so erhaltenen Productes folgt (in manchen Fällen wohl auch einer Spaltung von Molecülen mit nachfolgender Vereinigung der Spaltungsproducte etc.).

Ziehen sich zwei beliebige Molecüle beim Zusammen treffen im Raume nicht genügend an, um sich zu einem einheitlichen zu verbinden, oder ist der Zusammenhang der Bestandtheile eines Molecüls stärker als die Summe der dissociirenden Einflüsse, so findet überhaupt keine chemische Reaction Statt.

Dass man für „wasserstoffärmere“ Kohlenstoffverbindungen schon öfter angenommen hat, der Bildung von Substitutionsproducten gehe die von Additionsproducten vorher, widerspricht aus leicht erklärlichen Gründen dem Princip der constanten Werthigkeit, welches neben den ungesättigten auch mehrfach gebundene Atome annimmt, wenigstens scheinbar nicht und hat daher nie irgend welche weitergreifende Folgen haben können, indem man gleichzeitig für „gesättigte“ Verbindungen doch noch die „wahre“ Substitution oder doppelte Umsetzung glaubte annehmen zu sollen²²⁾.

Schon seit lange ist erkannt (wovon merkwürdiger Weise gerade die Naphtalinderivate Laurent's, beispielsweise das Naphtalintetrachlorid, classische Beispiele liefern, welche ein genaueres Studium verdienen): dass ein Molecül, besonders wenn es complicirter zusammengesetzt ist, in verschiedener Weise zerfallen kann. So erklärt sich das Ueberspringen aus einer „Reihe“ von Substitutionsproducten in eine andere, sowie das gleichzeitige Ent-

stehen mancher Producte, seien dieselben nun isomer oder nicht, in sehr einfacher Weise. Es verliert aber auch das Princip, welches seit Lavoisier allen theoretischen Betrachtungen als Grundlage diente: von dem Ausgangsmaterial einer Reaction auf die Endproducte zu schliessen, oder umgekehrt, vorläufig ganz die zwingende Nothwendigkeit, welche man ihm immer beigelegt hat. Zur Erklärung des Wesens der Associationen wie der Dissociationen von Atomen und Molecülen reicht eben eine rein chemische Betrachtungsweise nicht aus: es muss und wird die Physik der Chemie immer mehr eine hilfreiche Hand leihen, denn ohne das ist kein durchgreifender Fortschritt möglich, und die Waage allein ist der theoretischen Chemie kein ausreichender Apparat mehr. ²³⁾

Ich bin zu Ende und nur wenig habe ich noch hinzuzufügen: der Streit um constante und wechselnde Werthigkeit ist der Ausdruck, welchen die mitgetheilten Darlegungen in den letzten Jahren fanden. Man wollte versuchen, das einzelnen Substitutionserscheinungen und den darauf gegründeten Typen entlehnte Gesetz der „Atomigkeit“ allen Erscheinungen zu Grunde zu legen: dass dieser Versuch zur Erklärung der Associations- und Dissociationserscheinungen nicht genügen kann, erhellt, so hoffe ich, aus dem Vorgebrachten, denn die „wechselnde“ Valenz ist in Wahrheit nur eine Verneinung der „constanten“. Das Edelmetall aber, dessen Läuterung die Chemiker immer mehr anzustreben haben, sind die Gravitationsgesetze der Atome oder wenn man so will: die Gesetze der chemischen Affinität.

1) Vorliegende Abhandlung wurde von hier bis zum Schlusse bei der angedeuteten Veranlassung ihrem Wortlaute nach vorgetragen, mit Ausnahme eines Citates von Dumas, welches in abgekürzter Form gegeben wurde. Diese Zusätze sind, von accidentellen Beispielen abgesehen, dem Texte meist coordinirt und wurden davon nur durch die Art und Weise der Veröffentlichung getrennt. Ich beanspruche nicht im allergeringsten Originalität für die Mehrzahl der in diesen Betrachtungen aufgestellten Behauptungen — eben so wenig für viele Redewendungen, welche ich geflissentlich anerkannten chemisch-historischen Werken entlehnte. Ich glaubte nur so verfahren zu können: denn einzig und allein Schlüsse aus Jedermann zugänglichen Thatsachen und Ansichten erscheinen als erlaubte Kritik eines theoretischen Lehrgebäudes, welchem vielfache Erfolge eine, wenn auch nur begränzte, Berechtigung sichern.

2) Vgl. Dumas' Handbuch der angewandten Chemie, übers. von Engelhardt V, 97.

Die Regeln Dumas' lauteten ursprünglich so: „I^o Toutes les fois que l'on soumet un composé à l'action du chlore, de l'oxygène, etc., chaque équivalent d'hydrogène enlevé est remplacé par son équivalent de chlore, d'oxygène, etc. II^o. Si le composé renferme de l'eau, l'hydrogène de celle-ci disparaît sans remplacement, et à partir de ce point chaque atome d'hydrogène enlevé est substitué.“ (Compt. rend. X. 409; Ann. de Chim. et de Phys. (2) LVI, 113.)

3) Note sur la paranaphtalèse, comm. par M. A. Laurent (Compt. rend. I. 439 f.)

„. En comparant les résultats de l'action du brome, du chlore, de l'oxygène et de l'acide nitrique sur les divers hy-

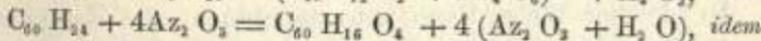
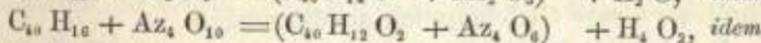
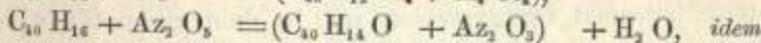
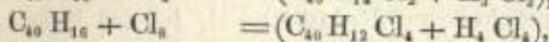
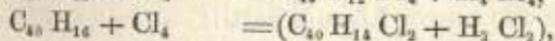
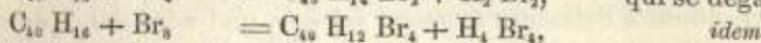
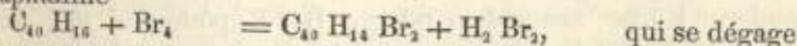
drogènes carbonés, on arrive à cette conclusion dont la première partie appartient à M. Dumas.

I°. Toutes les fois que le chlore, ou le brôme, ou l'oxygène ou l'acide nitrique, exercent une action déshydrogénante sur un hydrogène carboné, l'hydrogène enlevé est remplacé par un équivalent de chlore, de brôme ou d'oxygène.

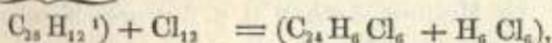
II°. Il se forme en même temps de l'acide hydrochlorique, hydrobromique, de l'eau, ou de l'acide nitreux, qui, tantôt se dégagent, tantôt restent combinés avec le nouveau radical formé.

En voici divers exemples.

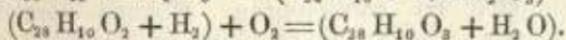
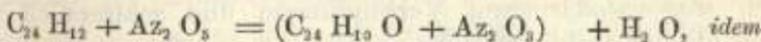
naphthaline



paranaphth.



benzine



hydrure de benzoyle

4) (Compt. rend. II. 130.)

1°. Les atomes ou les molécules, en se combinant pour former des composés organiques, suivent des lois aussi simples que celles que M. Gay-Lussac a établis pour les gaz, c'est-à-dire que 1, 2, 3, 4.... atomes, molécules ou volumes d'un corps simple ou composé, se combinent avec 1, 2, 3, 4.... atomes, molécules ou volumes d'un autre corps simple ou composé.

6°. Une partie du corps déshydrogénant passera, soit à l'état d'eau, soit à l'état d'acide hydrochlorique etc. . . . qui tantôt se dégagera, tantôt restera combiné avec le nouveau radical formé.

⁴⁾ Dies 28 ist wohl in 24 zu verbessern.

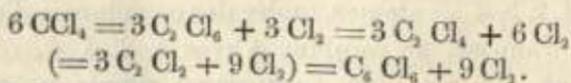
. . En général on pourra enlever les corps existant hors du radical, ou une partie seulement, sans les remplacer ou en les remplaçant tous ou partiellement par des équivalents.

14°. Un corps étant donné, et ne renfermant plus son radical fondamental, on pourra cependant le découvrir en remplaçant, par la pensée, le corps déshydrogénant entrant dans le radical, par l'hydrogène primitivement enlevé ou supposé tel.

5) Ann. de Chim. et de Phys. (2) LXI, 125; Gmelin, Handbuch der Chemie IV, 16.

6) Die Beständigkeit des Benzolkerns gegenüber manchen Agentien beruht wohl auf demselben Grunde, welchen man oft, in umschreibender Weise, auch für die Beständigkeit anderer Körper anzugeben pflegt. Das Kupfersulfid löst sich in verdünnter Salzsäure äusserst schwer, und wird daher durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt — für das Eisensulfid gelten die umgekehrten Relationen d. h. die Reaction verläuft jedesmal vorzugsweise nur in dem einen Sinne, innerhalb gewisser Gleichgewichtsbedingungen.

In gleicher Weise kann man annehmen, die Beständigkeit des Benzols z. B. gegen Wasserstoff, beruhe darauf, dass Kohlenwasserstoffe wie Methan, Aethan u. s. f. grosse Tendenz dazu haben, unter Wasserstoffabspaltung sich zu Benzol, zu noch wasserstoffärmeren Verbindungen und schliesslich zu elementarem Kohlenstoff zu condensiren. Ebenso versteht sich die kürzlich (Berl. Ber. VIII, 1303. F. Krafft und V. Merz.) nachgewiesene Widerstandsfähigkeit des Perchlorbenzols, Perchloräthans etc. gegen Chlor, da dieselben bei höherer Temperatur aus Perchlormethan in einer Weise entstehen, welche sich etwa durch folgende Gleichungen wiedergeben lässt:



Aus demselben Grunde ist es ganz natürlich, wenn der Benzolkern sich manchmal geeigneten Agentien gegenüber als ausserordentlich unbeständig erweist, sobald die gebildeten Producte unter den Reactionsverhältnissen nicht in Benzol überführbar sind, was z. B. für die Oxalsäure und die Kohlensäure gilt.

Es kann daher, obwohl eine ausreichende Erklärung für derartige Beziehungen kaum vorliegt, nicht weiter auffallen, wenn Kohlenstoff und Wasserstoff ein so geringes Vereinigungsbestreben zeigen, während Kohlenstoff und Sauerstoff sich mit verhältnissmässiger Leichtigkeit vereinigen.

Die Schwierigkeit der Chlorirung, Bromirung, Jodirung etc. des Benzols lässt sich in gleichem Sinne durch die Annahme deuten, dass die an Benzol chemisch sich anlagernden Chlor-, Brom- oder Jodmoleculé Neigung haben, als solche wieder auszutreten — welche Abspaltung ebenfalls eintreten kann, wenn eine Halogenwasserstoffsäure, beispielsweise JH, sich mit einem Halogensubstitutionsproduct verbunden hat („Resubstitution.“) u. s. f.

Solche Betrachtungen sind übrigens nichts neues und grosser Ausdehnung fähig.

7) Vgl. Ladenburg, Vortr. über d. Entw. d. Chem. p. 151; man sehe ferner Méthode de Chimie par Laurent p. 242; Ann. de Chim. et de Phys. (2) LXIII, 384; Compt. rend. X. 413; etc.

8) Compt. rend. VI. 647. „Je termine par une remarque relative à la loi des substitutions. M. Berzélius en fait une critique amère qui n'a qu'un seul défaut, c'est de porter sur un point qui ne me concerne en rien. J'ai dit qu'en général un corps hydrogéné qui perd de l'hydrogène sous l'influence du chlore, rend par chaque atome d'hydrogène enlevé un atome de chlore, et ainsi des autres corps analogues.

Je maintiens ce que j'ai avancé; l'expérience universelle est là pour montrer que j'ai dit une chose généralement vraie.

Mais je n'ai jamais dit que le nouveau corps formé par substitution, eût le même radical, la même formule rationnelle que le premier. J'ai dit tout le contraire en cent occasions. M. Berzélius me prête la une opinion qui n'est pas la mienne; que celui qui voudra la revendiquer pour lui la soutienne; elle ne me concerne pas.“

ibid. 695. „M. Berzélius m'attribue à ce sujet une opinion précisément contraire à celle que j'ai toujours émise, savoir, que dans ces occasions le chlore prendrait la place de

l'hydrogène sans changer la nature du corps. Je n'ai jamais dit rien de pareil et l'on ne saurait certainement le déduire des opinions que j'ai émises sur cet ordre de faits."

9) Wir geben hier, in selbstverständlich ganz objectiver Weise, die Schlussworte der bekannten Liebig'schen Kritik (Ann. Chem. Pharm. XXV, 1 ff.): „Eine Nutzenanwendung geht für uns alle aus dieser Kritik der Theorieen des Herrn Laurent hervor. Man wird bei aufmerksamer Beachtung sehen, dass die Theorie des oelbildenden Gases die Mutter der seinigigen ist. Es ist eben der Fluch, der auf einer falschen Ansicht liegt, dass sie in sich selbst den Keim zu immer neuen Irrthümern trägt, die sie als Missgeburten zur Welt bringt, als Krüppel und elende Wesen, welche sterben, sobald man sie der gesunden Luft aussetzt. Oeffnen wir unsere Thüre einem einzigen dieser Geschöpfe, wer gibt uns ein Recht, sie den anderen zu schliessen, die von ihm ihr Bestehen, ihr Leben erhielten.“ —

10) Compt. rend. VIII. 621. „Pour le moment, de la conversion de l'acide acétique en acide chloracétique, de celle de l'aldéhyde en chloraldéhyde, de ce fait que tout l'hydrogène de ces corps est remplacé par du chlore en volume égal, sans que leur caractère fondamental soit changé, 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 des faits, et sur les faits les plus éclatants de la chimie organique.“

Heutzutage sind eine sehr grosse Zahl von Fällen bekannt, wo das Chlor beim Eintritt in Säuren deren Charakter nicht gerade wesentlich verändert. Allein es ist wohl zum mindesten sehr zweifelhaft, ob Dumas unter Abänderung seiner früheren Ansichten den „chemischen“, und durch eine Verallgemeinerung dieses, den „mechanischen Typus“ entwickelt haben würde, wenn er neben der Trichloressigsäure Verbin-

dungen wie Trichloranilin, Di- und Tribromanilin, Trichlor- und Trinitrophenol etc., die damals theilweise schon gekannt waren, eine gleiche Berücksichtigung gegönnt hätte! — Hören wir nur noch, was er selbst über die Aufstellung des „mechanischen Typus“ sagt (Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIII, 276):

„Mechanische Typen.

Als ich auf eine meiner eigenen Ueberzeugung genügende Weise, die Existenz gewisser chemischer Typen festgestellt hatte, versuchte ich die allgemeine Anwendung dieser Theorie der Typen auf alle bekannten, durch Substitution gebildeten Reihen etc.“

11) Dumas, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIII, 278 (1840).

12) Vgl. Ann. der Chem. u. Pharm. XXXI, 119; XXXII, 72.

13) Vgl. Kekulé, Lehrb. d. org. Chem. I, 75.

14) Compt. rend. XX, 1031. „.. En m'appuyant sur un grand nombre de faits, j'ai avancé que, dans la substitution d'un corps composé à un corps simple, ce dernier n'était pas purement et simplement déplacé, mais que la réaction s'établissait toujours de telle sorte qu'un élément (hydrogène) de l'un des corps s'unissait à un élément (oxygène) de l'autre corps pour former un produit (eau) qui s'éliminait, tandis que les éléments restants demeuraient en combinaison.

Ce principe, que je désignerai à l'avenir sous le nom de loi des résidus, s'applique, dans toute sa rigueur, à la formation des corps nitrogénés, des amides, des éthers, des sels, etc.; je ne connais pas un seul fait qui lui soit contraire. etc.“ — Vgl. auch Ladenburg, Entwicklungsgesch. etc. 192. „So ist für Gerhardt Mitscherlich's Nitrobenzol entstanden zu denken aus einem Rest des Benzols und einem Rest der Salpetersäure. Der Kohlenwasserstoff gibt Wasserstoff, die Salpetersäure Sauerstoff ab. Auch das Sulfobenzid wird in dieser Weise aufgefasst; es enthält die Reste C₂, H₁, des Benzols und SO₂ der Schwefelsäure. etc.“

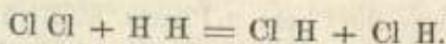
15) Kekulé, Ann. der Chem. u. Pharm. CI, 204 f.

16) Gerhardt, Lehrb. d. org. Chem. Deutsche Originalausg., vom Verf. besorgt etc. IV. 607 f.

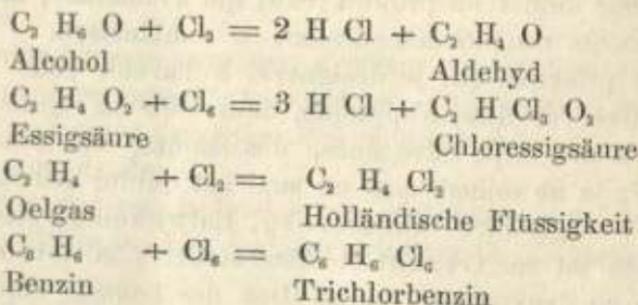
17) l. c. 608 ff. — Von Interesse ist zu sehen, wie Gerhardt, um die „doppelte Zersetzung“ als „allgemeine Form aller Erscheinungen“ zu betrachten, auch die Association und Dissociation von Moleculen in diese Form bringt (p. 610):

„ γ Viele Körper, wie Sauerstoff, Chlor u. s. w. scheinen sich unmittelbar und einfach mit andern Körpern zu verbinden; allein es lässt sich diese Verbindung auch als eine doppelte Zersetzung betrachten.

Wenn, wie wir annehmen, das freie Chloratom Cl Cl enthält, und das freie Wasserstoffatom HH, so wird man ganz naturgemäss darauf geleitet, die Bildung der Chlorwasserstoffsäure als das Resultat einer doppelten Zersetzung anzusehen:



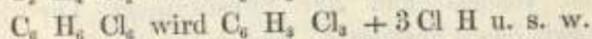
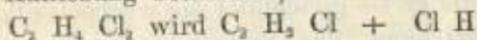
Diese Interpretation ist um so rationeller, als man bei der Einwirkung des Chlors auf organische Substanzen immer sieht, dass eine gleiche Zahl von Chloratomen eintreten, dass die Aufnahme des Chlors ohne Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure stattfindet, oder auch der Austritt von Wasserstoff unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, wie in den folgenden Beispielen:



In den Fällen, wo sich Chlorwasserstoffsäure bildet, ist die doppelte Zersetzung einleuchtend, wenn es wahr ist, dass sie das freie Chlor und der freie Wasserstoff bei ihrem Zusammentreffen bewirken; in den andern Fällen, wo der Process nur zur Bildung eines Productes ohne Chlorwasserstoffsäure Veranlassung giebt, scheint es in dem ersten Augenblick schwierig anzunehmen, dass etwas Anderes als eine reine und

einfache Aufnahme von Chlor durch die organische Substanz stattfindet.

Doch bei aufmerksamer Prüfung aller Körper, welche aus einer ähnlichen unmittelbaren Verbindung hervorgehen, entdeckt man eine Eigenschaft, welche eine wirkliche doppelte Zersetzung andeutet, welche stattfindet, ohne dass die erzeugte Salzsäure in Freiheit gesetzt werde. In der That hat die holländische Flüssigkeit, das Trichlorbenzin und alle gechlorten Kohlenwasserstoffe ähnlichen Ursprungs die Eigenschaft, sich in Chlorwasserstoffsäure und in ein anderes gechlortes Product zu zersetzen, wenn man sie mit alcoholischer Kalilösung behandelt;



Bei diesem Process reihen sich die Substanzen, welche aus der unmittelbaren Verbindung des Chlors hervorgehen, an den gewöhnlichen Fall, wo die Wirkung des Chlors die unmittelbare Bildung von Chlorwasserstoffsäure herbeiführt. Man sieht, dass zwei Körper eine doppelte Zersetzung selbst dann bewirken können, wenn man nur ein Product erhält, welches dann die Summe der Elemente enthält, die von beiden Seiten in Freiheit gesetzt wurden; nur bleiben hier die Producte der doppelten Zersetzung, statt sich zu trennen, vereinigt.⁴ p. 613. „δ. Wenn man mit mir annimmt, die unmittelbaren Verbindungen liessen sich auf Fälle von doppelter Zersetzung zurückführen, so wird man sich leicht entschliessen, dieselbe Interpretation auf die umgekehrten Erscheinungen anzuwenden, wo eine und dieselbe Verbindung sich in zwei andere Körper zu spalten scheint etc.“

Derartige Ansichten sind besonders deshalb lehrreich, weil sie in eclatanter Weise den Ursprung und die Tendenz der „Typen“ illustriren.

18) „Laurent's Formel für das Oel der Holländer war $C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$. Dasselbe sollte durch Behandlung mit Chlor in Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$ übergehen. (Phil. Trans. 1821, 47). Nach Gerhardt ist Laurent's Formel deshalb schon unrichtig, da sie eine Zersetzung der Salzsäure durch

Chlor unter Salzsäurebildung voraussetzt (Journ. f. prakt. Chemie XV, 17).⁴ (Ladenburg, Entwicklungsg. etc. p. 157).

19) Gerhardt, Lehrb. d. org. Chem. IV. 614.

20) l. c. p. 601.

21) l. c. p. 624.

22) Vgl. Kopp, d. Entw. d. Chemie in der neueren Zeit. p. 792. f. „Nach der erbitterten Bekämpfung der Binar-Theorie durch die ihr entgegengestellte Unitar-Theorie war eine Zeit gekommen, in welcher sogar der ersteren wieder Berechtigung in gewissem Grade zuerkannt wurde; so von Wurtz 1855 (Ann. de chim. et de phys., 3. série, T. XLIV, p. 305 ff.), als er — gleichfalls die wechselseitige Ergänzung der Radical- und der Substitutions-Theorie betonend — sich dahin aussprach: binäre Constitution und Bildung der Verbindungen durch Addition sei das Wesentliche der älteren dualistischen Betrachtungsweise gewesen, binäre Constitution und Bildung der Verbindungen durch Substitution sei das der neueren, so wie man dieselbe jetzt noch annehmen könne.“

23) Im Augenblick, wo er die Substitutionstheorie anerkennt, bemerkt Liebig (Ann. der Chem. u. Pharm. XXXI. 120). „Dass nach vorgegangener Vereinigung Umsetzungen der Elemente bei vielen Körpern vor sich gehen, diess hat mit dem Act der Verbindung selbst nicht das Geringste zu thun.“

24) In anderer Form ist eine ähnliche Ansicht, wie bekannt, u. A. bereits von Kekulé, diesem hochberühmten Forscher, ausgesprochen worden (Ann. der Chem. u. Pharm. CVI, 140 ff; u. a. a. O.), derselbe hat jedoch deren Anwendung auf theoretische Betrachtungen nur so weit durchgeführt, als damals zweckmässig erscheinen musste, d. h. innerhalb der „Idee der Typen“ (l. c. CIV, 132 ff.). Heutzutage sollte man Angesichts der sich täglich häufenden Thatsachen versuchen, dies Princip in einheitlicher Weise auf alle Erscheinungen auszudehnen, um das Verhalten der Körper nicht bloss vor und nach, sondern auch während der Reaction

zu berücksichtigen. Vermittelst einer „fingirten Beweisführung“ liesse sich dasselbe leicht aus einer oder einigen beliebigen Beobachtungen deduciren: obwohl diess nun selbstverständlich für alle bekannten Reactionen im Einzelnen ausgeführt werden muss, wo Thatsachen in der Richtung noch nicht genügend vorliegen, so hat, wie man weiss, eine solche Beweisführung — welche dann in der Folge mehr zum Hervorheben der Analogieen, als der Verschiedenheiten verleitet — schon zu oft irreführt und liegt zudem vom Plane dieser Abhandlung zu weit ab, als dass wir sie hier versuchen möchten. Wir beschränken uns daher für heute auf einige allgemeine Gesichtspunkte, eine bis auf's Einzelne durchgreifende Anwendung — die noch dazu mit den jetzt zu Gebote stehenden Hilfsmitteln, welchen namentlich tiefe Temperaturen schwer zugänglich sind, auf rein chemischem Wege oft nicht ausführbar sein dürfte — der Zukunft anheimstellend. Uebrigens kann man derartige Ansichten nie dogmatisirend behandeln, sondern darf dieselben nur als einen möglichen Ausdruck für die bekannten Thatsachen in der gerade üblichen Sprache ansehen.

25) Ann. der Chem. u. Pharm. CVI. 129 ff. — Wir müssen uns hier auf einige Citate aus dem Abschnitt „Chemische Metamorphosen. Verbindung und Zersetzung,“ beschränken, im übrigen auf den Text dieser wichtigen Abhandlung verweisend. Zunächst bemerkt Kekulé sehr richtig über die doppelte Zersetzung als Auffassung aller Reactionen, als „réaction type“ auf welcher die Gerhardt'sche Typentheorie beruhe, dass „diese Auffassung nicht allgemein genug ist, insofern sie nicht auf alle Metamorphosen anwendbar ist, und weil sie selbst für die Fälle, auf welche sie passt, nicht hinlänglich tief in der Erklärung geht.“

„Die chemischen Metamorphosen können in Bezug auf die dabei stattfindenden Vorgänge zunächst unter folgende Gesichtspunkte zusammengefasst werden:

„1) Directe Addition, von zwei Molecülen zu einem, findet verhältnissmässig selten statt; indessen addirt sich direct: NH_3 zu HCl . PCl_3 zu Cl_2 u. s. w. . . . Auch die

isolirten zweiatomigen Radicale addiren sich direct zu 1 Mol. Cl_2 u. s. w., z. B. Kohlenoxyd, Elayl u. s. w.

„2) Vereinigung mehrerer Molecüle durch Umlagerung eines mehratomigen Radicals. — Die Bildung von Schwefelsäurehydrat aus SO_2 und H_2O ,“

„3) Wechselseitige Zersetzung oder doppelter Austausch“

„Es lässt sich nicht läugnen, dass die Auffassung solcher Metamorphosen als wechselseitiger Austausch wenigstens die Beziehungen, in welchen die nach der Einwirkung vorhandenen Molecüle zu den vorher dagewesenen stehen, in möglichst einfacher Weise ausdrückt. Sie ist aber, abgesehen von den oben erwähnten Additionen, auch auf eine Anzahl anderer Metamorphosen nicht anwendbar, und giebt ausserdem nicht eigentlich eine Vorstellung von dem, was während der Reaction vor sich geht; kann vielmehr (namentlich bei den gebräuchlichen Ausdrücken: ein Radical tritt aus, wird ersetzt u. s. w.) zu der offenbar irrigen Vorstellung Veranlassung geben, als existirten die Radicale (und Atome) während des Austausches, während sie gewissermassen unterwegs sind, in freiem Zustand.

Die einfachste und auf alle chemischen Metamorphosen anwendbare Vorstellung ist folgende:

Wenn zwei Molecüle auf einander einwirken, so ziehen sie sich zunächst, vermöge der chemischen Affinität, an und lagern sich aneinander; das Verhältniss zwischen den Affinitäten der einzelnen Atome veranlasst dann, dass Atome in stärksten Zusammenhang kommen, die vorher den verschiedenen Molecülen angehört hatten. Desshalb zerfällt die Gruppe, welche nach einer Richtung getheilt sich an einander gelagert hatte, jetzt, indem Theilung nach anderer Richtung stattfindet. (Man kann sich denken, dass dabei während der Annäherung der Molecüle schon der Zusammenhang der Atome in denselben gelockert wird, weil ein Theil der Verwandtschaftskraft durch die Atome des anderen Molecüls gebunden wird, bis endlich die vorher vereinigten Atome ganz ihren Zusammenhang verlieren und die neu ge-

bildeten Molecüle sich trennen.): vergleicht man dann das Product mit dem Material, so kann die Zersetzung als wechselseitiger Austausch aufgefasst werden“

26) Die Typen sind in ihrer neueren Form, wie ein Blick auf ihre Entwicklungsgeschichte lehrt, nicht nach einem einheitlichen Princip aufgestellt worden, sondern haben sich wesentlich nach der Beständigkeit gewisser Körperklassen bei der für allgemeine Eigenschaften der Atome wohl nicht allein maassgebenden terrestrischen Mitteltemperatur richten müssen.

Aethylen C_2H_4 hat als „Typus“ im Dumas'schen Sinne für viele Körper gleiche Berechtigung, wie Methan CH_4 für andere, ein gleiches liesse sich für Acetylen C_2H_2 sagen etc. (s. o. die Worte Dumas', Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIII, 278 f; Compt rend. X, 149 ff.): „Das Indigblau gehört einem anderen Typen an als das Indigweiss; das Kohlenstoffperchlorid einem anderen, als das oelbildende Gas; der Aldehyd ist aus dem Typen des Alcohols herausgetreten, die wasserhaltige Essigsäure gehört nicht dem Typen des Aldehyds an u. s. w.“

Die Möglichkeit, aus einer Formel Alles zu deduciren, hat schon Liebig berücksichtigt (Ann. der Chem. u. Pharm. XXV, 16): „. . . ich mache mich anheischig, aus irgend einer beliebigen Formel alle denkbaren organischen Verbindungen zu construiren, ohne gegen die Grundsätze zu fehlen, welche er (nämlich Laurent) für seine Theorie aufgestellt hat, wenn er mir hier und da erlaubt, ein einzelnes Atom Wasserstoff oder zwei, wenn ich es für nöthig finde, zuzusetzen oder hinwegzuschneiden.“

Man weiss wie Gerhardt später verfuhr bei Benutzung seiner Typen zur Formulirung aller organischen Verbindungen: es ist von Interesse, hierüber seine eigenen Worte zu hören: „Wenn ich sage: dieser und jener Körper stammt vom Typus Wasser, dessen Radical Sauerstoff oder Wasserstoff durch dies und jenes andere Radical ersetzt ist, so höre ich nicht die Art und Weise ausdrücken, wie die Elemente in dem Körper gruppirt sind, auf den jener Vergleich angewen-

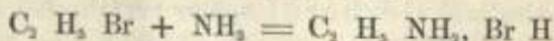
det wird; ich glaube den Sinn hinlänglich bestimmt zu haben (2450), den ich den chemischen Formeln beilege, damit man sich in dieser Beziehung nicht täuscht. Dennoch fassen einige Chemiker meinen Gedanken falsch auf, indem sie meinen Typen dieselbe Bedeutung beilegen, wie den Atomtypen, wober Dumas schon längst sehr scharfsinnige Speculationen entwickelt hat, allein ich muss gegen diese Aneignung protestiren, wie schätzbar eine so erhabene Beschützung auch für den Erfolg meiner Ansichten werden konnte, denn in der That ist hier nichts Aehnliches als der dem gemeinen Sprachgebrauch entlehnte Name und meine Typen bezeichnen etwas ganz Anderes als die Typen von Dumas, indem sich diese auf die in Körpern eingenommene Anordnung der Atome beziehen, eine meiner Ansicht nach für die Erfahrung unerreichbare Anordnung.

Meine Typen sind die Typen der doppelten Zersetzung etc.“ (Lehrb. d. org. Chem. von Gerhardt, Deutsche Originalausgabe vom Verf. besorgt unter Mitw. v. Wagner 1854 bis 1857. IV, 624).

27) Ein weiteres Eingehen auf diese Frage ist hier nicht am Platze. Nichts liegt dieser Abhandlung ferner, als den grossen Werth der „Constitutionsformeln“ innerhalb der aus ihrem Ursprung sich von selbst ergebenden Gränzen in Abrede stellen zu wollen.

28) Eine Umlagerung der Atome bei Vereinigung zweier Molecüle hat auch die Atomicitätslehre in sehr vielen Fällen nie in Abrede gestellt.

Man schreibt z. B. die Bildung von Bromäthylammonium aus Bromäthyl und Ammoniak so:



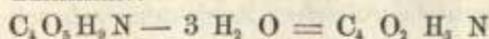
Ich fasse diese und ähnliche Reactionen nicht wie Gerhardt u. A. als eine Aneinanderlegung der Producte des schon stattgefundenen doppelten Austausches u. s. f. auf, sondern als das directe Product der Vereinigung von Molecülen (Bromäthyl und Ammoniak) unter gleichzeitiger Umlagerung der Atome, oder wenn man so

will „als Zwischenproduct des doppelten Austausches, welcher durch Erwärmen zu Ende geführt werden kann.“

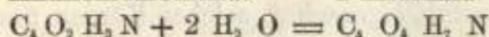
Meines Wissens wenigstens liegen keine Gründe vor, eine wesentliche Verschiedenheit dieser zuletzt angedeuteten „zweiten Phase des doppelten Austausches“ in Fällen wie dem vorerwähnten von der Spaltbarkeit z. B. des Aethylenbromürs in Monobromäthylen und Bromwasserstoffsäure, oder dem von Wurtz (Compt. rend. LX, 728; Ann. der Chem. u. Pharm. CXXXV, 315.) untersuchten Verhalten von Verbindungen des Amylens C_5H_{10} mit ClH , BrH und JH anzunehmen. Wenn man daher solchen Verbindungen in einigen Fällen „atomistischen“ Charakter beilegt, so hat man keinen Grund, sie in anderen als „moleculare“ Anlagerungen im heutigen Sinne des Wortes zu bezeichnen. —

Eine solche Umlagerung der Atome bei Vereinigung zweier Moleculé zu einem einheitlichen muss man ferner auch beim Entstehen von gewöhnlicher Aethylenbernsteinsäure sowohl aus Fumarsäure, als auch aus Maleinsäure unter Wasserstoffaufnahme der beiden letzteren, mindestens in einem der beiden Fälle annehmen (Anlagerung).

Ebenso findet z. B. bei der Bildung von „Fumarimid“ $C_4O_2H_2N$ (Dessaignes, Compt. rend. XXX, 324; XX XI, 432. — Wolff, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXV, 293.) aus den sauren Ammoniaksalzen der Aepfelsäure, Maleinsäure und Fumarsäure (Abspaltung) sicherlich in allen Fällen während des Wasseraustritts eine Verschiebung der Atome (ob aller, darüber lässt sich zur Zeit nichts positives sagen, doch muss diese Möglichkeit sehr in Betracht gezogen werden) statt: ein Gleiches gilt von der Bildung der optisch inactiven Asparaginsäure, indem das „Fumarimid“ an Stelle der (von der Aepfelsäure ausgehend) drei verlorenen nur zwei Wassermoleculé aufnimmt:



Ammoniumbimalat Fumarimid



Fumarimid inact. Asparaginsäure.

Um aus der grossen Anzahl der möglichen Beispiele hier nur noch eines (doppelter Umtausch) anzudeuten, erwähne ich der Allylverbindungen, zur Anführung einer noch ziemlich neuen Thatsache, die indessen nichts weniger als allein dasteht: (der von Kekulé und Rinne, Berl. Ber. 1873, p. 386 ff.) nachgewiesenen Ueberführung von $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{J}$ in $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CN}$ beim Behandeln des Allyljodids mit Cyankalium (ein Fall, in welchem nicht, wie dies in manchen anderen ginge, die doppelte Bindung eine für sich allein genügende Hülfshypothese sein dürfte).

Zu bekannt sind ähnliche Beobachtungen aus dieser und anderen Körperclassen, als dass ein weiteres Eingehen darauf hier angezeigt erschiene.

29) Wiederholt ist in neuerer Zeit darauf hingewiesen worden, dass man den „Additionsproducten“ im Gegensatz zu den „Substitutionsproducten“ nicht genug Aufmerksamkeit schenke. Der Grund hierfür liegt nicht fern: die überhaupt für theoretische Fragen maassgebenden Schlüsse, welche man nach jetzigem Brauch aus der Bildung von Substitutionskörpern zieht, sind auf Additions- und Spaltungskörper im Allgemeinen nicht anwendbar. Die Untersuchung von Substanzen, welche theoretische Schlüsse nicht immer gestatten, bietet nun aber, wie selbstverständlich, dem Theoretiker kein unmittelbares Interesse. Dass Zwischenproducte bei „Substitutionen“ oder „doppelten Zersetzungen“, welche man heutzutage immer in „Endgleichungen“ graphisch darstellt, bisher in verhältnissmässig geringer Anzahl gefunden wurden, kann daher nicht weiter Wunder nehmen, indem nur sehr selten darnach gesucht und meistens zu ihrer Bildung ungeeignete Reaktionsbedingungen eingehalten wurden. Es gereicht jedoch eine solche Thatsache Betrachtungen wie den vorliegenden um so weniger zum Vorwurf, als auch viele Verbindungen, deren Existenz die heutigen theoretischen Ansichten wahrscheinlich machen, von einer mehr oder weniger grossen Unbeständigkeit sind: diese Fundamenteigenschaft solcher Körper findet in der Lehre von der Werthigkeit keine genügende Erklärung und hat manche Hülfsypothesen nothwendig gemacht, ohne

dass deren Inhalt dann in consequenter Weise überall durchgeführt worden wäre. —

Es bedarf keiner tiefgehenden Untersuchung, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass der Streit um constante oder wechselnde Valenz sich hauptsächlich um die Interpretation der besprochenen „Zwischenproducte des Substitutionsvorganges“ dreht: man braucht dazu nur einen Blick auf Schemata wie das folgende zu werfen:

„. . die Reihe ist für alle Elemente der Stickstoffgruppe durchgeführt und die bereits (1858) bekannten Verbindungen sind mit * bezeichnet.“

*As Me Me Me Me Cl	*As Me Me Me
*As Me Me Me Cl Cl	*As Me Me Cl
*As Me Me Cl Cl Cl	*As Me Cl Cl
*As Me Cl Cl Cl Cl	*As Cl Cl Cl
*Sb Me Me Me Me Cl	*Sb Me Me Me
*Sb Me Me Me Cl Cl	*Sb Me Me Cl
Sb Me Me Cl Cl Cl	Sb Me Cl Cl
Sb Me Cl Cl Cl Cl	*Sb Cl Cl Cl
Bi Me Me Me Me Cl	*Bi Me Me Me
*Bi Me Me Me Cl Cl	Bi Me Me Cl
Bi Me Me Cl Cl Cl	*Bi Me Cl Cl
Bi Me Cl Cl Cl Cl	*Bi Cl Cl Cl
*P Me Me Me Me Cl	*P Me Me Me
*P Me Me Me Cl Cl	P Me Me Cl
P Me Me Cl Cl Cl	P Me Cl Cl
P Me Cl Cl Cl Cl	*P Cl Cl Cl
*N Me Me Me Me Cl	*N Me Me Me
N Me Me Me Cl Cl	N Me Me Cl
N Me Me Cl Cl Cl	*N Me Cl Cl
N Me Cl Cl Cl Cl	*N Cl Cl Cl

(Baeyer, Ann. der Chem. u. Pharm. CV, 265 ff.)

Vorgänge wie die hier schematisch dargestellten widersprechen nun, wenn man will, insofern den aus der Typentheorie gezogenen Folgerungen nicht, als sie mit der ersteren

— welche ihrem Wesen nach nur die Analogie zwischen Anfangs- und Endproducten bei „Substitutionen“ hervorzuheben bemüht ist — überhaupt keinen Zusammenhang haben: aus einer Verallgemeinerung dieser Typentheorie auch den Vorgang während der Substitution zu erklären, ist, wie leicht zu sehen, schlechterdings unmöglich. — Es ist ferner nur eine Verneinung der aus der Typentheorie durch Verallgemeinerung entwickelten constanten Valenz, wenn man z. B. sagt: der Stickstoff ist bald drei- bald fünfwerthig; eine wirkliche Erklärung, welche den bei der Association und Dissociation beteiligten Kräften näher träte, gibt diese Umschreibung der Thatsachen wohl kaum. Wahrscheinlich dürfte sich ein tieferes Verständniss dieser Erscheinungen erst durch eine Modification der heutigen Ansichten über die „Atome“ anbahnen lassen.

Am meisten Interesse haben von jeher die oft auch bei Mitteltemperaturen erhältlichen Additionsproducte wasserstoffärmerer Körper gefunden. Wurden dieselben in neuerer Zeit während einer Reihe von Jahren wie auch andere „Zwischenproducte des doppelten Austausches“ als „moleculare Anlagerungen“ betrachtet, so hat man für sie später diese Anschauungsweise fallen lassen, und sie, ohne dabei in Folge der Annahme „doppelter Bindungen“ auf irgend welche Schwierigkeiten zu stossen, in die Reihe der atomistischen Verbindungen aufgenommen, daneben „moleculare Anlagerungen“ in der grossen Mehrzahl der Umsetzungen, namentlich für die Fettkörper und unorganischen Verbindungen, beibehaltend.

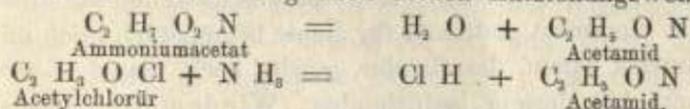
Ein Eingehen auf die zahlreichen, in die zuerst genannte Kategorie gehörenden Fälle dürfte hier wohl überflüssig und, zu grösstentheils fast selbstverständlichen Betrachtungen führend, ohne neues Material wohl auch nur von sehr untergeordnetem Interesse sein. — In vielen Fällen lassen sich Gründe, aus denen wahrscheinlich solche Additionsproducte bisher nicht erhalten wurden, unschwer angeben. Dass z. B. die Isolirung von Associationsproducten, welche alle Bestandtheile der Schwefelsäure oder Salpetersäure etc. in Verbindung mit dem „mehratomigen Radical“ enthalten, bisher nicht ge-

lungen ist, liegt in der Natur der Sache. Man wird nämlich nicht umhin können, Körpern dieser Art gegenüber wasserentziehenden Agentien eine nur geringe Beständigkeit zuzuschreiben. Diese letzteren sind nun aber bei den fraglichen Reactionen in Gestalt der überschüssigen concentrirten Schwefelsäure, Salpetersäure etc. zugegen. Es ist daher, will man selbst von der Reactionswärme absehen, leicht erklärlich, wenn das Associationsproduct sofort Wasser abspaltet und so der Aufmerksamkeit des Experimentirenden entzogen wird.

Verhältnissmässig viel weniger bekannt, weil von noch grösserer Unbeständigkeit, sind die Verbindungen, welche die Zwischenphase bei der Substitution von Fettkörpern bilden. Für manche Vorgänge, wie z. B. die Bildung von Aldehyd aus Alcohol, hat man atomistisch gebaute Verbindungen als Zwischenphase der Reaction in hypothetischer Weise angenommen, für andere in gewisser Hinsicht analoge, wie die Entstehung von Aethylidenchlorid aus Aethylchlorid, aber nicht — je nachdem man sich gerade mit den Regeln der constanten Werthigkeit in Uebereinstimmung befand oder nicht. Allein man wird — vorbehaltlich experimenteller Direction — wenigstens von vorneherein nichts gegen den Versuch sagen können, Sauerstoff und Chlor, die in ihrem chemischen Verhalten eine so grosse Uebereinstimmung zeigen, auch bei den sog. Substitutionsprocessen in gleichem Sinne verlaufende Rollen spielen zu lassen. Wenn man daher bei der Einwirkung von Sauerstoff auf den Aethylalcohol heutzutage gewöhnlich annimmt, es entstehe zunächst durch eine Art von Addition ein Körper $C_2 H_4 (O H)_2$, welcher dann durch Wasserabspaltung Aldehyd liefere: so hat eine ähnliche Annahme für den Mechanismus der Reaction bei Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid unter Bildung von Aethylidenchlorid durchaus nichts unwahrscheinliches. Ueberhaupt ist es ein nicht berechtigtes Verfahren, wenn man die grosse Unbeständigkeit irgend einer Verbindung unter gerade gegebenen oder zugänglichen Verhältnissen als einen zwingenden Beweis gegen ihre Existenzfähigkeit hinstellen will. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Essigsäure erhält man unter den

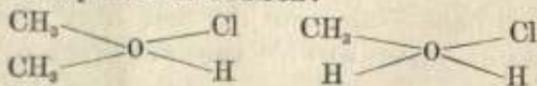
gewöhnlichen Versuchsbedingungen ClH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ und POCl_3 als getrennte Producte: daraus oder aus zahlreichen ähnlichen Vorgängen ist indessen, wie man dies oft hat thun wollen, die positive Unmöglichkeit einer atomistischen Verbindung z. B. von ClH mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ oder gar die constante Einwerthigkeit des Chlors noch nicht im Entferntesten bewiesen: derartiges dürfte der Wahrscheinlichkeit erst näher gerückt werden, nachdem man alle zugänglichen Temperaturen und Versuchsbedingungen zu Hülfe genommen haben würde, ohne solche Verbindungen zu erhalten. Der Unterschied zwischen „molecularen“ und „atomistischen“ Verbindungen wird besonders auch durch die Thatsache verwischt, dass Abspaltung von Wasser, Salzsäure u. s. f. in beiden Körperklassen gar häufig unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen erfolgt. Um nur einen dem eben angeführten nahestehenden Fall zu nennen, erwähne ich der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsäure, wie sie von Perkin und Duppa (Ann. der Chem. u. Pharm. CXV, 105 ff.) beschrieben wurde. Statt des zu erwartenden Dichlorsuccinylchlorids $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$ erhielten dieselben unter den Reaktionsbedingungen Chloromaleylchlorür $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ durch weitergehende Salzsäureabspaltung, die sich hier nicht nur innerhalb der Grenzen der „molecularen“ Verbindungen hält, was übrigens wie bekannt für eine grosse Anzahl von Fällen beobachtet worden ist. Will man consequent in der einheitlichen Auffassung chemischer Processe sein, so muss man ferner annehmen, dass z. B. das Phosphorpentachlorid PCl_5 sich in gleichem Sinne wie das Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 direct mit anderen Körpern zu atomistischen Durchgangsproducten beim doppelten Umtausch vereinigen könne: eine Annahme, gegen welche sich keine positiven Einwände bringen lassen. Ohne irgend welche Mühe könnte man in sehr ausgedehnter Weise derartige von vorneherein sicherlich nicht der Berechtigung entbehrende, aber selbstverständlich experimentelle Bestätigung fordernde Parallelen ziehen zur Interpretation des Mechanismus von Reactionen, welche man heutzutage theils als Association mit darauf folgender Dissociation, theils als „wah-

ren doppelten Austausch“ betrachtet. Ich will indessen in dieser Richtung aus der langen Reihe der möglichen Beispiele für alle übrigen nur eines anführen. Man kennt für das Acetamid u. a. die folgenden beiden Entstehungsweisen:



Die erstere beruht auf einer Dissociation, die zweite wird als „doppelter Austausch“ aufgefasst. Man wird jedoch in sehr einfacher Weise die letztere Reaction bis zu einem gewissen Punkte im Anschluss an die Thatsachen dadurch erklären, dass hier zunächst eine Verbindung vom „Salmiaktypus“ entstehe (chlorwasserstoffsäures Acetamid), welche dann durch Dissociation, genau wie im ersten Falle des Ammoniumacetat, Acetamid liefert. Von grossem Interesse ist die Unbeständigkeit dieser Chlorwasserstoffsäureverbindung des Acetamids — im Gegensatze zu der schon viel grösseren Beständigkeit des chlorwasserstoffsäuren Aethylamins: dass dieselbe auf dem Eintritt eines stark „electronegativen“ Elementes, des Sauerstoffs, beruht, ergibt sich in evidenten Weise aus Thatsachen, wie beispielsweise der, dass das aus dem Trichloracetamid erhaltliche Tetrachloracetamid $\text{C}_2 \text{HCl}_4 \text{O N}$ („acide chloracétamique“, Cloez, Ann. de Chim. et de Phys., (3) XVII, p. 309.) ganz die Eigenschaften einer Säure besitzt. Es wird so auch die grosse Unbeständigkeit einer Verbindung von Chloracetyl mit Chlorwasserstoffsäure sehr wohl begreiflich. Auf die Eigenschaften von Körpern, wie das Trichloranilin oder Dintranilin wurde schon oft hingewiesen: derartige Fälle, heutzutage kaum beachtet oder als „Fernwirkungen“ erledigt, lassen sich in fast unbegrenzter Anzahl nennen, und durch sie wird ohne Widerrede der Satz über allen Zweifel erhoben, dass die basischen Eigenschaften einer Verbindung um so schwächer werden, je mehr electronegative Elemente durch „Substitution“ in das Molecül eintreten und umgekehrt. — Sobald man bei derartigen Körpern nicht nur, wie bisher, die Analogien, sondern auch die Verschiedenheiten in genügender Weise

berücksichtigt, kommt die Nothwendigkeit, denselben völlig analoge Constitution zuzuschreiben, von selbst in Wegfall, und man wird so wahrscheinlich immer mehr zur Anerkennung von successiven Uebergängen im Bau und Wesen der Substanzen geführt werden. Ein weiteres Eingehen auf diese Frage ist hier nicht statthaft: für heute begnüge ich mich mit dem Hinweis darauf, dass in der, gewiss noch mancher wesentlichen Abänderung bedürftigen (Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl., §. 420.), electrochemischen Reihe die minderwerthigen Elemente an den Enden, die mehrwerthigen in der Mitte ihren Platz gefunden haben: ein Zusammentreffen das, gewiss nicht zufällig, zu Nachforschungen in dieser Richtung veranlassen muss. — Uebrigens hat man in neuester Zeit häufiger Verbindungen z. B. von Halogenen mit Derivaten gesättigter Kohlenwasserstoffe, oder auf solche bei Substitutionsvorgängen hinweisende Beobachtungen beschrieben — vorzugsweise für das Brom, welches weniger heftig „substituirt“ als das Chlor, und noch nicht die „Resubstitutionstendenz“ des Jods zeigt. So fand Schützenberger (Berl. Ber. VI, 71 u. a. a. O.) Verbindungen von Essigäther etc. mit Brom, Steiner (Berl. Ber. VII, 184) beschrieb eine ähnliche Verbindung $(C_2 H_4 O)_2 Br_2$ Br H für die Essigsäure, interessant sind auch die Beobachtungen Berthelot's bei der Einwirkung von Brom auf Ameisensäure, u. s. f. Erwähnt zu werden verdient hier auch die neuerdings von Friedel (Compt. rend. LXXXI, 152. 236.) gemachte Entdeckung einer Verbindung von Methoxyd mit Chlorwasserstoff, die in gasförmigem Zustande sich nur theilweise dissociirt: $C_2 H_6 O, Cl H$. Wie zum Methoxyd wird sich vielleicht bei tiefen Temperaturen Chlorwasserstoffsäure auch zum Methylalcohol addiren:



Im von Friedel beschriebenen Falle spaltet sich, in Folge der grossen Verwandtschaft von Cl und H die sich addirende Chlorwasserstoffsäure als solche wieder ab: im zweiten, hypothetischen Falle (Zwischenphase bei der Einwirkung von

ClH auf Alcohol unter Chloridbildung) ist so viel „labiler“, Wasserstoff vorhanden, dass das Molecül auch in einer anderen Richtung, als der in welcher es sich bildete, also unter Wasserabspaltung, dürfte zerfallen können. In diesem hypothetischen — aber auch in manchen der Wirklichkeit näher stehenden Fällen — könnte die Art und Weise des Zerfallens auch als Argument gegen die „Vierwerthigkeit“ des Sauerstoffs etc. als des das ganze Molecül zusammenhaltenden Atoms gelten: nehmen wir nur den hier vorausgesetzten Fall, so würde im Augenblick der Wasserabspaltung die „CH₃-Gruppe“ und das „Cl-Atom“ ohne irgend welchen Zusammenhang sein, und das ist, obwohl nicht undenkbar, doch in sehr hohem Grade unwahrscheinlich. — Bemerken möchte ich nur noch, dass der Zweck der hier angeführten Beispiele besonders der ist, darzuthun, wie die Lehre von der constanten Werthigkeit der Elementaratome sich auf die Unbeständigkeit ganzer Verbindungsreihen stützt, dieselbe jedoch mit deren Existenzunfähigkeit in atomistischer Form identificirend. Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Lehre so einer wichtigen Regelmässigkeit, obwohl einseitig und zu rasch verallgemeinernd, Ausdruck gegeben und der Systematik sehr schätzenswerthe Dienste geleistet hat.

Nur in dem soeben angedeuteten Sinne gestatte ich mir noch, die übrigen unorganischen Verbindungen übergehend, einige flüchtige Bemerkungen über die Salzbildung: dass man den Mechanismus derselben bei theoretischen Betrachtungen ganz ausser Acht gelassen hat, war schon früher zu erwähnen Gelegenheit. Die Anwendung des oben aufgestellten allgemeinen Reactionsprincips auf die Verbindungen von Säuren und Basen, die Salz- und Hydratbildung — deren theoretische Auffassung seit den berühmten, dies Thema aber gewiss noch lange nicht erschöpfenden Arbeiten Graham's und Liebig's keine wesentliche Aenderung erlitt — liegt Angesichts zahlreicher thermochemischer und anderer Beobachtungen durchaus nicht ausserhalb des Bereichs der Möglichkeit.

Bei der Vereinigung z. B. von SO₂ und H₂O zu SO₃ H₂ nimmt man ganz allgemein und im Gegensatz zur frühe-

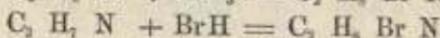
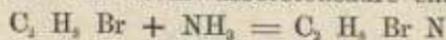
ren dualistischen Anschauungsweise eine Umlagerung der Atome beider Moleküle an, ebenso verfährt man zur Erklärung der Isäthionsäurebildung aus SO_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, sowie auch beim Entstehen von Kaliumbisulfat SO_4KH aus SO_2 und KHO . Nichts widerspricht nun der ganz analogen Voraussetzung, dass der Isolirung von SO_4K_2 , welches man durch weitere Einwirkung von KHO auf SO_4KH als nicht flüchtiges und nicht dissociirbares Endproduct erhält, die Bildung einer Verbindung $\text{SO}_4\text{K}_2\text{H}_2$ (oder je nach Umständen die eines noch „wasserreicheren“ Körpers) vorhergehe, aus welchem das „wasserfreie“ Salz erst durch Wasserabspaltung entstehe. Diese Abspaltung von Wasser, als einer sehr schwachen und flüchtigen Base, setzt sich bei den Säurehydraten mit Leichtigkeit bis zur sogenannten Anhydridbildung fort. Für eine andere flüchtige Base, das „Ammoniumoxydhydrat“, ist eine derartige Dissociation der Salze in vielen Fällen nachgewiesen, und ebenfalls für flüchtige Säuren z. B. Kohlensäure, eine sehr oft eintretende Erscheinung, auch wenn die Base feuerbeständig ist etc. — Die Unterschiede zwischen übersauren, sauren, neutralen, basischen Salzen beruhen sicherlich nicht allein auf der Lagerung der Atome, sondern auch auf der Natur und Anhäufung der Bestandtheile. Durchgreifende Unterschiede z. B. zwischen den „basischen“ Salzen einer, und den „neutralen“ Salzen einer anderen Säure dürften sehr oft gar nicht nachzuweisen sein.

30) Es ist nicht die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung, eine Unterscheidung von „chemischen“ und „physikalischen“ Molecularvereinigungen ihrer Möglichkeit nach zu betrachten, oder gar für die letzteren eventuell eine Definition geben zu wollen etc. Das für dieselben aus dem Gesagten sich ergebende negative Merkmal (positiv ausgedrückt: ein nur Zerfallen können in die näheren Bestandtheile), würde in der Praxis, wie leicht begreiflich, vorläufig überhaupt kein entscheidendes sein.

Man erinnert sich an die Grundsätze Berthollet's, wie Dumas (Leçons sur la philosophie chimique 1837. p. 384) sie definirt: „Dans les dissolvants, et en un mot dans tous les

mixtes où l'action chimique peut se manifester, il s'établit une réaction entre les corps mis en présence, et le groupement des substances douées d'affinités opposées se fait d'après un partage qui a lieu en raison des quantités, ou, si vous voulez, en raison du nombre des atomes. Voilà, si je ne me trompe, le point de départ de Berthollet, la base de son raisonnement, que fort souvent on a perdue de vue parce qu'on n'avait pas à en faire d'application habituelle.“ Der von Berthollet in seiner „Statique chimique“ angeregte Streit über die Gleichgewichtsherstellung zwischen Association und Dissociation harret noch immer einer endgültigen Erledigung, die wohl erst durch eine „Mécanique chimique“ angebahnt werden wird.

31) So verbinden sich beispielsweise Bromäthyl und Ammoniak (in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb mehrerer Tage, bei 100°, oder wenn statt des wässrigen alcoholisches Ammoniak angewandt wird, in kürzester Zeit — Hofmann, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV, 159. u. a. a. O. —) zu „Bromäthylammonium“ oder „bromwasserstoffsäurem Aethylamin“, welches auch durch Vereinigung von Aethylamin und Bromwasserstoffsäure entsteht:



32) Vgl. u. a. Wurtz, Gesch. der chem. Theorien etc. Deutsch herausgeg. v. Oppenheim. 1870. — p. 123. „Diese Reihe heisst die homologe Reihe des Grubengases. Ihre Glieder sind die wasserstoffreichsten unter der grossen Anzahl von Kohlenwasserstoffen; sie sind damit gesättigt und können nicht mehr davon aufnehmen, und, was bemerkenswerth ist: sie sind ebenso unfähig, direct ein anderes Element aufzunehmen, wie sie unfähig sind, Wasserstoff zu fesseln. Damit ein anderer einfacher Körper, wie z. B. das Chlor, Platz in ihrem Molecul finden kann, muss es damit beginnen, Wasserstoff auszutreiben. Mit einem Wort, diese gesättigten Kohlenwasserstoffe sind unfähig, direct in Verbindungen einzutreten: sie können sich uur durch Substitution verändern.“ — p. 147. „Allgemein aufgefasst und abgesehen von den Er-

scheinungen der Isomerie, kommt jede Reaction unter eine der folgenden drei Rubriken.

Sie ist entweder Bildung einer Verbindung durch Addition von Atomen oder Moleculen;

oder Zersetzung eines complicirten Moleculs in einfachere Elemente;

oder Substitution von gewissen Elementen einer Verbindung durch andere.“

33) Die Grundlage chemischer Forschung ist ohne Zweifel das qualitative und das quantitative Experiment: „Die Grundlage einer jeden Ansicht über die Constitution einer Verbindung ist, wie sich von selbst versteht, die positive Gewissheit über das Gewichtsverhältniss, in welchem ihre Elemente mit einander vereinigt sind; wir müssen vor allem wissen, wie viel von einem jeden seiner Elemente ein Körper enthält“ — dieser Satz Liebig's (Ann. der Chem. u. Pharm. XXV, 1) ist sicherlich das erste leitende Princip des Chemikers. Dass jedoch allein seine Beachtung den Endzielen der Chemie nicht genügt, bemerkt in sehr treffender Weise Laurent (Méthode de Chimie, 209 f.): „Nous sommes donc amenés à cette conséquence, que pour classer les réactions, il faut d'abord avoir une classification des corps. Mais comme nous ne pouvons obtenir celle-ci qu'à l'aide des réactions, nous tombons inévitablement dans un cercle vicieux. Il ne peut en être autrement; cela revient à dire que la classification des corps et l'étude des réactions doivent se prêter un mutuel secours et s'améliorer progressivement.“

Damit die letztere Hoffnung sich erfüllte, müsste jede neue Anschauungsweise die Irrthümer ihrer Vorgängerinnen zu entfernen bemüht sein, ohne selbst neue einzuführen: eine nicht leichte Bedingung, die bis jetzt wohl nur selten genügend innegehalten worden ist.





