

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0173

**LOG Titel:** I. Die Grundbegriffe der chemischen Atomistik in historischer Entwicklung.

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

b. Die Gewinnung optisch aktiver Verbindungen.

20. Spaltung durch Anwendung aktiver Verbindungen.
21. Spaltung durch Anwendung von Organismen.
22. Spontane Spaltung (Umwandlungstemperatur).
23. Spaltung durch fraktionierte Veresterung und Verseifung.
24. Zusammenhang zwischen der Konfiguration und der Enzymwirkung.
25. Die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.
26. Die Bildung von Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoff.

c. Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

27. Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen.
28. Verbindungen mit drei und vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen.
29. Allgemeine Regeln über die Anzahl der Stereoisomeren.
30. Umlagerungen aktiver Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.
31. Konfigurationsbestimmung bei Stereoisomeren.

d. Numerischer Wert des Drehungsvermögens.

32. Allgemeines.
33. Die Hypothese von *Guye* und *Crum Brown*.
34. Die optische Superposition.
35. Das Gesetz von *Oudemans-Landolt*.

e. Ungesättigte Kohlenstoffverbindungen.

36. Geometrische Isomerie.
37. Konfigurationsbestimmung geometrisch Isomerer.

f. Ringförmige Kohlenstoffverbindungen.

38. Bildung und Stabilität ringförmiger Verbindungen.
39. Die Stereochemie des Kamphers.
40. Die Stereochemie des Benzols.

B. Die Stereochemie des Stickstoffs, Schwefels etc.

41. Dreiwertiger Stickstoff.
42. Fünfwertiger Stickstoff.
43. Das asymmetrische Stickstoffatom.
44. Das asymmetrische Schwefel-, Selen- und Zinnatom.

III. Anhang. Von *E. Study*.

45. Spekulationen über die Atomgewichte.
46. Kombinatorische Fragen.

Litteraturübersicht.

Lehrbücher. Zu I.

- H. Kopp*, Geschichte der Chemie, Braunschweig 1844.  
*E. v. Meyer*, Geschichte der Chemie, Leipzig 1894.  
*A. Ladenburg*, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie, Braunschweig 1887, 2. Aufl.

*W. Ostwald*, Lehrbuch der allgemeinen Chemie 2 (2) 1902/3.

*W. Nernst*, Theoretische Chemie, 1900, 3. Aufl., Stuttgart.

*Lothar Meyer*, Die modernen Theorien der Chemie, Breslau 1862; 6. Aufl., besorgt von *Rimbach* 1904.

*G. Rudorf*, Das periodische System, deutsch von *H. Riesenfeld*, Hamburg und Leipzig 1904.

#### Lehrbücher. Zu II.

*J. H. van't Hoff*, La chimie dans l'espace, Rotterdam 1875, deutsch von *F. Herrmann*, Braunschweig 1877.

*J. H. van't Hoff*, Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam 1887.

*K. Auwers*, Die Entwicklung der Stereochemie, Heidelberg 1890.

*J. H. van't Hoff* u. *W. Meyerhoffer*, Stereochemie, Leipzig u. Wien 1892.

*J. H. van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, Braunschweig 1894, 2. Aufl.

*A. Hantzsch*, Grundriss der Stereochemie, Breslau 1893. 2. Aufl. Leipzig 1904.

*C. A. Bischoff* u. *P. Walden*, Handbuch der Stereochemie, Frankfurt a. M. 1894.

*Ed. G. Monod*, Stéréochimie, Paris 1895.

*H. Landolt*, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, Braunschweig 1898.

*A. Werner*, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904.

## I. Die Grundbegriffe der chemischen Atomistik in historischer Entwicklung<sup>1)</sup>. Von *F. W. Hinrichsen*.

1. Die Atomistik bis zum Ende des 18. Jahrhunderts<sup>2)</sup>. Die atomistische Hypothese ist auf chemischem Boden erstanden. Schon in den ältesten Zeiten hat man die Annahme gemacht, dass die Materie nicht bis in das Unendliche teilbar sei, sondern nur bis zu einer bestimmten Grenze. Jedoch sind die klassischen Anschauungen wesentlich von den heutigen chemischen Theorien verschieden. Man setzte wohl voraus, dass alle Körper aus diskreten kleinsten Teilchen zusammengesetzt wären, aber diese sollten aus einer hypothetischen, indifferenten Urmaterie bestehen, welche erst durch die Aufnahme bestimmter Mengen der zuerst von *Empedokles* angegebenen, später von *Aristoteles* aufgenommenen und meist nach ihm benannten Grundelemente Feuer, Wasser, Luft und Erde die Eigenschaften eines bestimmten Stoffes erhielt. Das Feuer war wesentlich für den Zustand warm und trocken, das Wasser für kalt und feucht, die Luft vereinigte in sich die Eigenschaften warm und feucht, die Erde endlich kalt und trocken. Die Thatsache, dass allen Körpern dieselbe indifferente Urmaterie gemeinsam war, sowie der Umstand, dass die

1) Unter teilweiser Benutzung meiner Monographie „Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre“, Stuttgart 1902.

2) S. die in der Litteraturübersicht zitierten Werke über die Geschichte der Chemie, sowie *K. Lasswitz*, Geschichte der Atomistik 1890.

beiden letzteren Elemente des *Aristoteles* mit den beiden ersten immer je eine Eigenschaft teilten, liess von vornherein die gegenseitige Umwandlung chemischer Substanzen als möglich erscheinen, eine Anschauungsweise, die den Bestrebungen der gesamten Alchimie ihr charakteristisches Gepräge gab.

Auch während dieser grossen Periode in der Geschichte unserer Wissenschaft blieb die alte Anschauung in vollem Maasse bestehen, nur die Namen wechselten. An die Stelle der vier Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde traten mit *Geber* Quecksilber und Schwefel, mit *Basilus Valentinus* als drittes noch das Salz, Grundstoffe, welche mit den heute so bezeichneten nur den Namen gemeinsam hatten und oft direkt als „philosophisches Quecksilber“ u. s. w. von den betreffenden chemischen Individuen unterschieden wurden. Das Quecksilber war wesentlich für metallische Eigenschaften, der Gehalt an Schwefel bestimmend für Geruch und Brennbarkeit, das Salz endlich bedingte die Löslichkeit und den Geschmack der Verbindungen.

Der erste, der die Begriffe Element und chemische Verbindung schärfer präziserte, war *Robert Boyle*. Dieser eigentliche Begründer der modernen Chemie verurteilt auf das schärfste die Bestrebungen seiner Zeitgenossen, nur in Verfolgung alchemistischer und iatrochemischer Tendenzen sich mit der Wissenschaft zu beschäftigen, und stellt die Forderung auf, als Philosoph nur um der Erkenntnis willen chemische Versuche anzustellen und einzig und allein auf die That-sachen des Experimentes gestützt Theorien zu bilden. Er versteht unter Elementen die unzerlegbaren Komponenten der Substanzen. Durch Vereinigung mehrerer solcher Elemente zu größeren Komplexen entstehen die Verbindungen, die er zuerst von mechanischen Gemengen und Lösungen unterscheidet. Nach seiner Korpuskulartheorie sind alle Körper aus kleinen Partikelchen zusammengesetzt, die unter dem Einflusse gegenseitiger Anziehung zu neuen Substanzen zusammenzutreten vermögen. Aber auch *Boyle* noch nahm als Stoff dieser Partikeln dieselbe indifferente Urmaterie wie seine Vorgänger an.

Erst um die Wende des 18. und 19. Jahrhunderts begann sich jener vollständige Wandel in den chemischen Anschauungen vorzubereiten, der zur Aufstellung der auch heute noch gültigen Theorien führte. Unter den Begründern der modernen Auffassungen ist neben *Lavoisier*<sup>3)</sup>, der als erster die Natur der Verbrennungserscheinungen aufklärte und genaue quantitative Messungen anstellte, vornehmlich *Richter* zu nennen, der Vater der chemischen Stöchiometrie.

3) *Lavoisier*, Oeuvres, 4 vol. 1864—1868.

2. B. J. Richter<sup>4)</sup>. Bei seinen stöchiometrischen Bestimmungen geht *Richter* von der Beobachtung aus, dass beim Vermischen zweier neutral reagierender Salze, auch wenn chemische Umsetzung zwischen ihnen eintritt, die Neutralität der Lösung doch erhalten bleibt. Er zieht aus dieser Thatsache den Schluss, dass zur Neutralisation bestimmter Mengen  $a$  und  $b$  von zwei Basen dieselbe Menge  $c$  einer Säure, ebenso aber auch eine bestimmte Menge  $d$  einer anderen Säure nötig sei. Mit anderen Worten: Säure und Base verbinden sich zu neutralem Salz in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen, dieselbe Säuremenge  $c$ , die eine bestimmte Basenmenge  $a$  zu neutralisieren vermag, ist auch erforderlich, um eine bestimmte Menge  $b$  einer anderen Base zu neutralisieren, und umgekehrt. Indem *Richter* die relativen Mengen von Säure und Base bestimmt, welche zur Neutralisation erforderlich sind, gelangt er zu der „Massenreihe“ der Säuren und Basen. In seiner mathematisch alchemistischen Art drückt er diesen „Lehrsatz, die quantitative chymische Ordnung betreffend“<sup>5)</sup> folgendermassen aus: „Wenn  $P$  die Masse eines determinierenden Elementes, wo die Massen seiner determinierten Elemente  $a, b, c, d, e$  u. s. w. sind,  $Q$  aber die Masse eines anderen determinierenden Elementes ist, wo die Massen seiner determinierten Elemente  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  u. s. w. sind, doch so, dass jederzeit  $a$  und  $\alpha, b$  und  $\beta, c$  und  $\gamma, d$  und  $\delta, e$  und  $\epsilon$  einerlei Element bezeichnen, und sich die neutralen Massen  $P + a$  und  $Q + \beta, P + a$  und  $Q + \gamma, P + c$  und  $Q + \alpha$  u. s. w., so durch die doppelte Verwandtschaft zerlegen, dass die daraus entstandenen Produkte wiederum neutral sind, so haben die Massen  $a, b, c, d, e$  u. s. w. eben das quantitative Verhältnis unter einander als die Massen  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  u. s. w. oder umgekehrt.“

Unter determinierendem bez. determiniertem Elemente ist Base bez. Säure zu verstehen.

In einem anderen Teile seiner stöchiometrischen<sup>6)</sup> Untersuchungen beschäftigt sich *Richter* mit der Ausfällung eines Metalles durch ein anderes und berechnet aus den so erhaltenen Äquivalenten die in den Oxyden enthaltenen Sauerstoffmengen.

Wie gross und unbestreitbar aber auch die Verdienste *Richter's*

4) B. J. Richter, „Über die neueren Gegenstände der Chemie“, I—IX. Stück Breslau und Hirschberg, 3 Bde., 1791—1798.

5) l. c. Bd. 2, p. 66, IV. Stück, 1795.

6) *Richter* selbst erdachte den Namen „Stöchiometrie“ von „στοιχείον, welches ein Etwas bedeutet, was sich nicht weiter zergliedern lässt, und μετρεῖν, welches Grössenverhältnisse finden heisst“. E. v. Meyer, Geschichte der Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1895, p. 160.

um das Gesetz der konstanten Proportionen sein mögen, so fanden sie doch zu seinen Lebzeiten wenig Beachtung und Anerkennung. Der Grund hierfür lag einmal in seiner unbeholfenen, schwer verständlichen Ausdrucksweise, von der oben ein Beispiel gegeben wurde, andererseits darin, dass er ausgehend von dem Satze, dass die Chemie nur ein Teil der angewandten Mathematik sei, mathematische Gesetzmässigkeiten auch dort aufzufinden bemüht war, wo in der That keine vorhanden waren. So glaubte er, dass die Massenreihe der Basen eine arithmetische, die der Säuren eine geometrische Reihe darstelle. Diese unrichtige Behauptung hielt er selbst für bedeutsamer als sein Neutralitätsgesetz, wengleich er andererseits auch dessen Bedeutung wohl erkannte und mehrfach ausdrücklich betonte. Durch seine wiederholten vergeblichen Versuche seine Hypothese zu halten, untergrub er selbst seinen wissenschaftlichen Ruf. So konnte es geschehen, dass das Gesetz der konstanten Proportionen noch nach *Richter's* klassischen Untersuchungen erst wieder von neuem entdeckt werden musste. Dieses Verdienst kommt *Proust*<sup>7)</sup> zu und ist um so höher anzuschlagen, als gerade gleichzeitig die auf entgegengesetzter Grundlage fussenden Lehren *Berthollet's* vermöge der Autorität ihres Urhebers die Wissenschaft beherrschten.

**3. Proust und Berthollet**<sup>8)</sup>. Im Jahre 1803 erschien das berühmte Buch *Cl. L. Berthollet's* „*Essai de statique chimique*“, in welchem zuerst die chemische Verwandtschaft nicht als etwas Konstantes, sondern von den Versuchsbedingungen Abhängiges aufgefasst wurde. Indem *Berthollet* die chemische Verwandtschaft als der Gravitation analog betrachtete, konnte er die physikalischen Grundbegriffe auf die Chemie übertragen und gelangte so zu dem Begriffe der chemischen Masse als Mass der Verwandtschaft, welche sich ihrerseits als Produkt von Affinität und vorhandener Menge darstellen liess. Auch die Begriffe der umkehrbaren Reaktionen und des chemischen Gleichgewichtes führte er in die Wissenschaft ein und zeigte, dass z. B. bei doppelter Umsetzung zwischen zwei Salzen der Reaktionsverlauf in erster Linie von der Löslichkeit der einzelnen Salze, mithin, da die Löslichkeit eine Funktion der Temperatur ist, von letzterer abhängt. Haben wir z. B. in einer Lösung die Bestandteile Natrium, Magnesium, Schwefelsäure und Salzsäure, so scheidet sich bei niedriger Temperatur, 0°, Natriumsulfat ab, während Chlormagnesium in Lösung bleibt, bei höherer Temperatur dagegen tritt der umgekehrte Vorgang

7) *J. de phys.* 51 (1799), p. 173; *Ann. de chim.* 32 (1799), p. 26 ff.

8) *Berthollet*, „*Essai de statique chimique*“, 2 vols, Paris 1803.

ein, indem sich Chlornatrium und Magnesiumsulfat bilden. Dadurch, dass hier die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von der Temperatur erwiesen war, wurde gleichzeitig die Unbrauchbarkeit der damals üblichen Affinitätstabellen dargethan.

Insoweit enthielten *Berthollet's* Anschauungen durchaus richtige Prinzipien, die denn auch später in *Guldberg* und *Waage's*<sup>9)</sup> Gesetz der chemischen Massenwirkung wieder aufgenommen wurden. Dagegen beging er den Fehler, die Lösungen und Legierungen ebenfalls zu den chemischen Verbindungen zu rechnen, und gelangte dadurch zu der Annahme, dass die chemischen Verbindungen innerhalb bestimmter Grenzen variable Zusammensetzung haben könnten, eine Folgerung, die er namentlich an Oxyden und basischen Salzen nachzuweisen suchte. Indem *J. L. Proust* streng zwischen Verbindungen und Gemengen unterschied, gelang es ihm, die Richtigkeit des Gesetzes der konstanten Verbindungsverhältnisse und damit die Hin-fälligkeit der *Berthollet's*chen Hypothese zu erweisen.

Der Streit zwischen *Proust* und *Berthollet* über die Konstanz der Verbindungsgewichte dauerte volle sieben Jahre — das klassische Beispiel einer wissenschaftlichen Diskussion, charakterisiert ebensowohl durch den sachlichen Ernst wie durch die zuvorkommende Höflichkeit, mit der sie von beiden Gegnern geführt wurde — und endete mit einem vollen Siege *Proust's* und der endgültigen Anerkennung des *Gesetzes der konstanten Proportionen*. Es gelang ihm nachzuweisen dass die von *Berthollet* angeführten Gegengründe bei scharfer Unterscheidung von Gemengen und Verbindungen hinfällig werden. Allerdings konnte *Proust* selbst für diese beiden Körperklassen keine absolut einwandfreien Definitionen geben, aber dazu sind wir auch heute noch nicht imstande. Es giebt eben Gemenge, welche den Kriterien für das Vorhandensein von Verbindungen vollkommen genügen, z. B. konstanter Schmelzpunkt bei isomorphen Mischungen oder konstanter Siedepunkt bei gewissen Lösungen (Salzsäure in Wasser u. s. w.), so dass auch heutigen Tages noch häufig genug Verwechslungen vorkommen. Aber *Proust* konnte doch in vielen Fällen zeigen, wie man beide Körperklassen von einander trennen kann, und vor allem an den beiden Oxydationsstufen des Zinns wie den beiden Sulfiden des Eisens nachweisen, dass die Eigenschaften von chemischen Verbindungen sich nicht kontinuierlich, sondern *sprungweise* ändern. Er hatte bereits das Material zusammen, dessen man

---

9) *Guldberg* und *Waage*, „Études sur les affinités chimiques“, Christiania 1867. Ostwald's Klassiker Nr. 104.

zur Aufstellung der Atomhypothese bedurft hätte. Aber wie so oft in derartigen Fällen, begnügte sich der *kontinentale* Forscher damit, zur Erklärung von Naturerscheinungen eine mathematische Formulierung gefunden zu haben, während *englische* Forscher eine Thatsache erst „erklärt“ zu haben glauben, wenn sie ein anschauliches mechanisches Bild dafür herangezogen haben. So war es denn kein Zufall, dass auch die Atomhypothese von einem *Engländer* zuerst zur „Erklärung“ der Gesetze der chemischen Verbindungen verwertet wurde. Dieser englische Forscher war *John Dalton*.

4. Dalton<sup>10</sup>). Zur gleichen Zeit wie *Proust* war auch *Dalton* mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt. Die Analyse der beiden Kohlenwasserstoffe Methan und Äthylen gab ihm auf die gleiche Menge Kohlenstoff berechnet im Falle des Methans doppelt so viel Wasserstoff als im Falle des Äthylens. Das gleiche Verhältnis zeigte sich bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, dem Kohlenoxyd CO und der Kohlensäure CO<sub>2</sub>. Aus diesen Beobachtungen folgerte er, dass bei verschiedenen Verbindungen der gleichen Elemente mit einander die Gewichtsmengen des einen Grundstoffes, berechnet auf die stets gleiche Menge des anderen immer in einfachen ganzzahligen Verhältnissen stehen. Das *Gesetz der multiplen Proportionen* war gefunden.

Eine Bestätigung dieser Anschauungen ergaben seine weiteren Untersuchungen über die verschiedenen Oxyde des Stickstoffes. Vergleicht man die auf die gleiche Menge Stickstoff berechneten Mengen Sauerstoff in den Verbindungen Stickoxydul N<sub>2</sub>O, Stickoxyd NO, salpetrige Säure N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Stickstoffdioxyd NO<sub>2</sub> bez. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und endlich das Salpetersäureanhydrid N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, so erhält man die rationalen Verhältniszahlen 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Aber *Dalton* ging noch einen Schritt weiter, indem er zur Erklärung dieser Gesetzmässigkeiten die alte Atomhypothese in neuer, präzisierter Fassung heranzog. Zu diesem Zwecke sucht er zunächst nachzuweisen, dass die einzelnen Atome ein und desselben Stoffes unter einander vollkommen gleich sein müssten. „Ob die letzten Teilchen der Körper, z. B. des Wassers, alle gleich sind, d. h. dieselbe Gestalt, dasselbe Gewicht u. s. w. besitzen, ist eine Frage von einiger Wichtigkeit. Aus dem, was wir hierüber wissen, geht kein Grund hervor, in diesen Stücken eine Verschiedenheit anzunehmen. Findet dies aber im Wasser statt, so muss dies gleichfalls bei den

10) *J. Dalton*, „Ein neues System des chemischen Teiles der Naturwissenschaft“, übersetzt von *F. Wolff*, 2 Bände, Berlin 1812.

Elementen, welche das Wasser bilden, nämlich beim Wasserstoff und Sauerstoff stattfinden. Nun ist es kaum möglich zu begreifen, wie die Aggregate so unähnlicher Teilchen so gleichförmig dieselben sein können. Wären einige Teilchen des Wassers schwerer als die anderen, und bestände ein Teil dieser Flüssigkeit bei irgend einer Veranlassung vorzüglich aus diesen schweren Teilchen, so müsste man annehmen, dass dadurch das spezifische Gewicht der Masse affiziert werde, ein Umstand, welcher keineswegs bemerkt worden ist. Ähnliche Bemerkungen lassen sich bei anderen Substanzen machen. Man kann demnach schliessen: *dass die letzten Teilchen aller homogenen Körper vollkommen gleich in Gewicht, Figur u. s. w. sind.* Mit anderen Worten: jedes Teilchen Wasser ist gleich jedem anderen Teilchen Wasser, jedes Teilchen Wasserstoff ist gleich jedem anderen Teilchen Wasserstoff u. s. w.“<sup>11)</sup>.

Diese Schlussfolgerung ist von ausserordentlicher Bedeutung, denn erst durch sie war die Gelegenheit geboten, die relativen *Atomgewichte* aus den Verbindungsgewichten der Elemente abzuleiten. Die Atome stellen die letzte Grenze der Teilbarkeit mit chemischen Hilfsmitteln dar. „Die chemische Analysis und Synthesis gehen nicht weiter als auf die Trennung eines Teilchens von dem anderen und auf ihre Wiedervereinigung. Nun liegt aber eine neue Schöpfung oder Zerstörung der Materie ausserhalb der Grenze chemischer Wirksamkeit.“

„Mit Recht hat man bei allen chemischen Untersuchungen es als einen wichtigen Gegenstand angesehen, das relative Gewicht der einfachen Körper, welche einen zusammengesetzten bilden, auszumitteln. Allein unglücklicherweise endigte die Untersuchung hier; obgleich man aus den relativen Gewichten in der Masse die relativen Gewichte der letzten Teilchen oder Atome hätte schliessen können, woraus sich ihre Anzahl und Gewicht in verschiedenen anderen Zusammensetzungen würde ergeben haben, um künftige Untersuchungen zu unterstützen und zu leiten und ihre Resultate zu berichtigen. Nun ist es eine der Haupttrücksichten dieses Werkes, zu zeigen, wie wichtig und vorteilhaft es sei auszumitteln: die relativen Gewichte der letzten Teilchen sowohl der einfachen wie der zusammengesetzten Körper, die Anzahl der einfachen, elementarischen Teilchen, welche ein zusammengesetztes Teilchen bilden, und die Anzahl von weniger zusammengesetzten Teilchen, welche in die Bildung eines mehr zusammengesetzten Teilchens eingehen“<sup>12)</sup>.

---

11) *Dalton*, a. a. O. 1, p. 161.

12) *Dalton* l. c., p. 237.

Um nun die relativen Atomgewichte wirklich berechnen zu können, bedurfte es noch der Kenntnis der Anzahl, in welcher die Elementar-atome in eine Verbindung eintraten. Dalton definiert dementsprechend als *zweifache* Verbindung eine solche, die durch Zusammentreten von *einem* Atom *A* und *einem* Atom *B* entsteht, analog eine aus zwei Atomen *A* und einem Atom *B* oder aus einem Atom *A* und zwei Atomen *B* gebildete Verbindung als *dreifache* u. s. w. und stellt zur Berechnung der Atomgewichte folgende Regeln auf:

„1. Wenn nur eine Verbindung aus zwei Körpern erhalten werden kann, so muss man vermuten, dass dieselbe eine *zweifache* sei, es sei denn, dass sich eine Ursache zur Annahme des Gegenteiles vorfindet.

2. Werden zwei Verbindungen bemerkt, so muss man vermuten, dass es eine *zweifache und dreifache* sei.

3. Werden drei Verbindungen erhalten, so kann man erwarten, dass die eine eine *zweifache*, die beiden anderen *dreifache* sein werden.

4. Werden vier Verbindungen bemerkt, so sollte man eine *zweifache*, zwei *dreifache* und eine *vierfache* Verbindung erwarten u. s. w.

5. Eine *zweifache* Verbindung muss stets spezifisch schwerer sein als ein blosses Gemenge aus ihren Bestandteilen<sup>13)</sup>.

Eine Folgerung aus diesen Regeln war z. B. die Annahme, dass im Wasser, der einzigen damals bekannten Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, ein Atom Sauerstoff mit einem Atom Wasserstoff zusammengetreten sei, mithin die Atomgewichte, bezogen auf  $H = 1$  als Einheit sich wie  $1 : 7$  verhalten müssten. Abgesehen von der Ungenauigkeit der Analysen — Dalton stand z. B. Proust beträchtlich in experimenteller Geschicklichkeit nach — lag es auf der Hand, wie viel Willkürlichkeiten die oben zitierten Regeln aufwiesen. Man bedurfte daher zur Ermittlung der wahren Atomgewichte noch anderer Kriterien. Solche boten sich zunächst dar in den von Gay-Lussac eingehend studierten Volumverhältnissen bei gasförmigen Substanzen.

5. Gay-Lussac's gasvolumetrische Messungen<sup>14)</sup>. Nachdem Gay-Lussac bereits im Jahre 1805 in Gemeinschaft mit A. v. Humboldt<sup>15)</sup> nachgewiesen hatte, dass bei der Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff genau zwei Raunteile des ersteren mit einem des letzteren sich vereinigen, legte er im Jahre 1808 in einer umfangreicheren Abhandlung dar, dass ganz allgemein Gase nur nach einfachsten Volumenverhältnissen miteinander reagieren und dass auch

13) Dalton, l. c., p. 238.

14) Gay-Lussac, Mém. de la soc. d'Arcueil 2 (1808), p. 207.

15) J. de phys. 60 (1805), p. 129.

das Volumen der entstehenden Verbindung, im Gaszustande gemessen, in einfachster Beziehung zu den Komponenten steht. So treten je ein Volumen Wasserstoff und Chlor oder Ammoniak und Salzsäure zu zwei Volumina Chlorwasserstoffsäure bez. einem Volumen Salmiak zusammen, so bilden ferner zwei Volumina Wasserstoff und ein Volumen Sauerstoff zwei Volumina Wasser (als Dampf), und das gleiche Verhältnis gilt für die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff zu Kohlendioxyd oder von Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid. Ein Volumen Stickstoff endlich giebt mit drei Volumina Wasserstoff zwei Volumina Ammoniak.

Das gleiche Verhalten der Gase in physikalischer Hinsicht gegen Änderungen von Druck, Volum oder Temperatur, wie es durch das *Boyle-Mariotte'sche* und *Gay-Lussac'sche* Gesetz geregelt wird, glaubte *Gay-Lussac* unter Zuhülfenahme der atomistischen Hypothese am einfachsten in der Weise deuten zu können, dass er bei allen Körpern im Gaszustande im gleichen Volum die gleiche Anzahl kleinster Theilchen annahm. Dem gegenüber machte *Dalton* mit Recht den folgenden Grund geltend: Im Stickoxyd NO sind zwei Volume aus einem Volum Stickstoff und einem Volumen Sauerstoff entstanden. Wäre die Voraussetzung, die *Gay-Lussac* macht, richtig, so dürfte sich nur ein Volumen Stickoxyd bilden, da sonst die entstehende Verbindung NO nur halb so viel Theilchen im gleichen Volumen enthalten könnte als elementarer Stickstoff oder Sauerstoff. Es ist *Avogadro's* Verdienst, diese Schwierigkeit überwunden und die nahen Beziehungen zwischen Atomtheorie und Volumgesetz aufgefunden zu haben.

**6. Die Avogadro'sche Hypothese<sup>16)</sup>.** Der italienische Physiker *Avogadro* konnte die Hypothese, dass gleiche Gasvolumina verschiedener Substanzen die gleiche Anzahl kleinster Theilchen enthalten, mit den Resultaten *Gay-Lussac's* dadurch vereinen, dass er als erster streng zwischen den kleinsten Partikelchen einer Verbindung, die physikalisch nicht mehr, wohl aber chemisch noch teilbar sind, den *molécules intégrantes* und den auch chemisch nicht mehr zerlegbaren Partikelchen der Elemente, den *molécules élémentaires*, oder in unserer heutigen Ausdrucksweise zwischen *Molekülen* und *Atomen* unterschied. Da sich aus einem Volum Stickstoff und einem Volum Sauerstoff zwei Volumina Stickoxyd bilden, das Volumen also vor und nach der Vereinigung dasselbe bleibt, so müssen, wenn anders die Anzahl der Theilchen in beiden Fällen die gleiche sein soll, die Atome nicht nur zusammengetreten sein, sondern sich gegenseitig ersetzt haben. Die

16) J. de phys. 73 (1811), p. 58.

einfachste Hypothese ist dann die, dass die physikalisch nicht mehr teilbaren Moleküle des Sauerstoffes und Stickstoffes aus je zwei auch chemisch nicht mehr teilbaren Atomen bestehen, und das Gleiche muss *ceteris paribus* für die Elemente Chlor und Wasserstoff gelten, wie aus den Volumverhältnissen bei der Bildung der Salzsäure hervorgeht.

Die *Avogadro'sche* Hypothese lässt sich auch in der Form aussprechen: Der von dem Grammmolekül<sup>17)</sup> eines Gases eingenommene Raum ist praktisch für alle Gase unter gleichen äusseren Bedingungen der gleiche und zwar beträgt er bei 0° und 760 mm Druck 22,42 Liter.

Damit war einerseits die Möglichkeit gegeben, die relativen Atomgewichte frei von Willkür zu bestimmen, da jetzt die Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen Atome einwandfrei zu messen war, andererseits, die Molekulargewichte von gasförmigen Substanzen direkt aus den spezifischen Gewichten, den Gasdichten, zu ermitteln. Da nämlich im gleichen Volum die gleiche Anzahl von Molekülen (im heutigen Sinne des Wortes gebraucht) vorhanden war, mussten sich die Gewichte gleicher Volumina verhalten wie die Gewichte der einzelnen Teilchen, d. h. wie die Molekulargewichte. Diese sind also den Gasbez. Dampfdichten direkt proportional. Die Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz war damit bei gegebener Einheit zurückgeführt auf die Ermittlung des Volumens eines bekannten Gewichtes oder des Gewichtes eines bekannten Volumens der betreffenden Substanz.

Trotz ihrer einleuchtenden Vorzüge blieb die *Avogadro'sche* Hypothese zunächst unbekannt. Erst durch die bewunderswerten Untersuchungen von *Berzelius* gelangten einwandsfreiere Werte der Atomgewichte zur Anwendung.

**7. Berzelius' Atomgewichtsbestimmungen und elektrochemische Theorie der chemischen Verbindungen.** Auch *Berzelius*<sup>18)</sup> erhob gegen die von *Dalton* aufgestellten Regeln über die Anzahl der in einer Verbindung vereinigten Atome den Einwand der Willkürlichkeit. Indem er bei einfachen Gasen die Volumverhältnisse als Mass für die relative Anzahl der in Reaktion tretenden Atome ansah, konnte er die Resultate *Gay-Lussac's* für Atomgewichtsbestimmungen ver-

---

17) Unter Grammmolekül versteht man die dem Molekulargewicht gleiche Anzahl von Grammen bez. die Gewichtsmenge, die im Gaszustande unter gleichen äusseren Bedingungen dasselbe Volumen einnimmt, wie 32 g Sauerstoff.

18) *J. J. Berzelius*, Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität, übersetzt von *K. A. Blöde*, Dresden 1820.

werten. So schliesst er aus der Thatsache, dass zwei Volume Wasserstoff sich mit einem Volum Sauerstoff zu Wasser verbinden, dass ein „Atom“ Wasser aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff besteht. Als Basis der Atomgewichtszahlen nimmt er nicht wie *Dalton* den Wasserstoff = 1, sondern den Sauerstoff = 100. „Die Atomgewichte mit dem des Wasserstoffes zu vergleichen, bietet nicht nur keine Vorteile, sondern geradezu viele Ungelegenheiten, weil der Wasserstoff sehr leicht ist und selten in anorganische Verbindungen eingeht. Dagegen vereinigt der Sauerstoff alle Vorteile. Er ist sozusagen der Mittelpunkt, um den sich die ganze Chemie dreht“<sup>19)</sup>. Diese Stelle verdient besondere Beachtung, da auch heutzutage wieder der Streit um die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffeinheit als Basis der Atomgewichte von neuem entbrannt ist.

Ausser den volumetrischen Messungen *Gay-Lussac's*, deren Anwendbarkeit nach *Berzelius* nur auf elementare Gase beschränkt war, nicht aber auf Verbindungen sich übertragen liess, kamen zur Entscheidung über die Grösse von Atomgewichten zwei weitere Kriterien zu Hilfe: die beiden fast gleichzeitig aufgefundenen Gesetze der Konstanz der Atomwärme von *Dulong* und *Petit*<sup>20)</sup> sowie der Erscheinung der Isomorphie von *Mitscherlich*<sup>21)</sup> (1819).

Nach dem Gesetze von *Dulong* und *Petit* sind die Atomwärmern, das heisst die Produkte von Atomgewicht und spezifischer Wärme der Elemente in festem Zustande gleich, etwa = 6,4. Man brauchte nur die spezifische Wärme eines Grundstoffes zu ermitteln und fand durch Division in die Zahl 6,4 das betreffende Atomgewicht. Damit war eine Methode gewonnen, die zum mindesten erlaubte, zwischen verschiedenen möglichen Werten, die in einfachen rationalen Verhältnissen zu einander stehen mussten, eine Entscheidung zu treffen, wenn auch namentlich bei einigen Nichtmetallen der Satz nicht allgemein zutrifft<sup>22)</sup>.

Auch der von *Mitscherlich* entdeckte Satz vom Isomorphismus war vornehmlich auf Metalle anwendbar. Danach krystallisieren nur solche Substanzen miteinander, bilden also Mischkrystalle derart, dass ein Krystall ohne Änderung der Form in der Lösung der anderen Substanz weiterwächst, welche gleiche chemische Konstitution haben. Er beweist diesen Satz zunächst an einigen Salzen der Phosphor-

19) *Berzelius*, l. c. p. 123.

20) *Ann. chim. phys.* (2) 10 (1819), p. 395.

21) *Ebenda* 14 (1819), p. 172; 19 (1821), p. 350.

22) Vgl. hierzu die Kurve in Nr. 11, wo die Gültigkeitsgrenze des Gesetzes von *Dulong* und *Petit* eingetragen ist, sowie *Rudorf*, Das periodische System l. c.

und Arsensäure von gleichem Wassergehalt, ferner an den neutralen Sulfaten von Magnesium- und Zinkoxyd, Eisen- und Nickeloxydul. Umgekehrt führte also die Beobachtung des Isomorphismus dazu, gleiche chemische Zusammensetzung der miteinander krystallisierenden Körper vermuten zu lassen. Die Gewichtsmengen zweier sich gegenseitig in isomorphen Verbindungen ersetzender Elemente müssen daher im Verhältnis der Atomgewichte stehen.

Wenn auch das System der Atomgewichte von *Berzelius* noch nicht durchaus zuverlässig war, vor allem da er den von *Avogadro* eingeführten Unterschied zwischen Molekülen und Atomen nicht annahm und daher nicht die Dampfdichtebestimmung zur Ermittlung der Molekulargrösse von Verbindungen verwerten konnte, so zeichnet es sich doch vor allen vorhergehenden Versuchen durch weitaus grössere Genauigkeit sowohl in den Analysen selbst wie in der Auswahl der einzelnen Werte auf Grund allgemeinerer Kriterien aus. Die Verdienste von *Berzelius* um die chemische Wissenschaft liegen aber ausserdem noch auf einem anderen Gebiete, denn von ihm stammt auch die erste konsequent durchgeführte Theorie der chemischen Verbindungen, aufgebaut auf den Gegensatz der elektrochemischen Polarität

Nach der dualistischen Theorie von *Berzelius* besitzt jedes Elementaratom von vornherein einen positiven und einen negativen Pol, die Elektrizitätsmenge an beiden Polen ist jedoch im allgemeinen nicht gleich gross, sondern die meisten Substanzen erscheinen in höherem oder geringerem Grade unipolar, je nachdem die eine oder andere Polarität überwiegt. Ist der positive Pol stärker, so erscheint das Atom elektropositiv, im anderen Falle elektronegativ. Chemische Verbindungen entstehen, indem zwei entgegengesetzt elektrische Atome unter Ausgleich ihrer Elektrizitäten sich neben einander lagern. Auch die Verbindungen können noch unipolar erscheinen. So bildet der Sauerstoff mit den Metallen die positiv erscheinenden Basen, mit den Metalloiden die negativen Säuren, durch deren Vereinigung erst die elektrisch neutralen Salze entstehen, z. B.  $\text{CuO} + \text{SO}_3 = \text{CuSO}_4$ . Es überwiegt also in den Basen der positive Charakter des Metalls, in den Säuren der negative des Sauerstoffs. Dementsprechend zerfällt auch wieder das Salz bei der Elektrolyse, also unter der Einwirkung des elektrischen Stromes, in Säure und Base.

Aber nicht nur die qualitativen, sondern auch die quantitativen elektrischen Verhältnisse sind von Bedeutung für das Zustandekommen einer Verbindung. So vermag z. B. der für gewöhnlich elektronegative Schwefel leichter mit dem Sauerstoff zusammen-

zutreten als das elektropositive Blei, weil der positive Pol des Schwefels mehr negative Elektrizität zu neutralisieren vermag als der des Bleies. Es können demnach sämtliche Elemente mit Ausnahme des stets elektro-negativen Sauerstoffes bald positiv, bald negativ auftreten. Das Gleiche gilt auch für das Wasser, das z. B. in dem Hydrate des Kupferoxydes den negativen, in dem der Schwefelsäure den positiven Bestandteil bildet:  $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Es ist daher möglich, mit dem Sauerstoff beginnend alle chemischen Grundstoffe derart in eine „Spannungsreihe“ einzuordnen, dass jedes Element sich gegen die vorhergehenden Glieder positiv, gegen die nachfolgenden negativ verhält.

Aber so stattlich und auf den ersten Blick bestechend auch das Gebäude war, das *Berzelius* errichtet hatte, sein System war doch nicht ohne Fehler. Die vornehmlich auf dem Boden der unorganischen Chemie erstandene dualistische Auffassung der chemischen Verbindungen konnte nicht mehr genügen, als beim eingehenderen Studium der Substanzen der organischen Chemie die ersten Fälle der Isomerie und die nicht elektrolysierten Körper aufgefunden wurden.

**8. Entwicklung der organischen Chemie.** Eine Folgerung der Auffassung, dass die Säuren die Oxyde der Metalloide darstellen, war gewesen, dass der Hauptbestandteil der Säuren der Sauerstoff sein müsse. Diese Anschauung wurde erschüttert, als es *Davy*<sup>23)</sup> gelang die elementare Natur des Chlors nachzuweisen und damit in der Salzsäure die erste sauerstofffreie Säure kennen zu lehren. Sie musste vollends aufgegeben werden, als *Liebig*<sup>24)</sup> an den mehrbasischen Säuren vornehmlich der organischen Chemie zeigte, dass durchaus nicht, wie es die Theorie von *Berzelius* verlangte, stets auf einen Teil Säureanhydrid nur ein Teil Base zur Absättigung erforderlich war. *Liebig* fasste daher die Säuren richtig als Wasserstoffverbindungen auf, deren typische Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar sind und so die Salze bilden.

Aber auch als sich jetzt das Hauptinteresse der organischen Chemie zuzuwenden begann, blieb die dualistische Auffassung zunächst noch bestehen. Auch die älteren Anschauungen über die Zusammensetzung der organischen Substanzen waren rein dualistisch. In den klassischen Untersuchungen von *Gay-Lussac*<sup>25)</sup> über das Cyan

23) London Phil. Trans. 1810, p. 231; 1811, p. 1.

24) Ann. d. Chem. u. Pharm. 26 (1838), p. 113.

25) Ann. de chimie 95 (1815), p. 136.

(CN)<sub>2</sub>, von *Liebig* und *Wöhler*<sup>26)</sup> über das Benzoyl (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O) und von *Bunsen*<sup>27)</sup> über das Kakodyl hatte sich ergeben, dass in den organischen Verbindungen gewisse Radikale, die durch Zusammentreten mehrerer Elementaratome entstanden waren, durchaus dieselbe Rolle spielten, wie die Elementaratome selbst in den Körpern der anorganischen Chemie. Man fasste demgemäss die organischen Verbindungen in derselben Weise wie die anorganischen, also dualistisch auf.

Schwieriger war es, die Thatsachen der *Isomerie* im Rahmen der alten Auffassung zu erklären. Der erste Fall dieser Art bot sich dar, als *Liebig*<sup>28)</sup> bei der Analyse des knallsauren Silbers genau die gleichen Zahlen erhielt, wie sie *Wöhler* kurz vorher bei der Untersuchung des entsprechenden cyansauren Salzes erhalten hatte. Damit waren zwei Substanzen gefunden, die bei gleicher prozentischer Zusammensetzung durchaus verschiedene Eigenschaften besaßen. Bald darauf isolierte *Faraday*<sup>29)</sup> bei der Destillation des Steinkohlenteeres das Butylen, welches bei gleichem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wie das Äthylen sich doch von diesem in seinem Verhalten wesentlich unterschied. *Wöhler*<sup>30)</sup> endlich beobachtete im Jahre 1828 die Umlagerung des cyansauren Ammoniums in den isomeren Harnstoff, jene folgenschwere Entdeckung, bei der zum ersten Male die Darstellung eines spezifischen Stoffwechselproduktes des lebenden Organismus auf rein chemischem synthetischen Wege gelungen war. Auf Grund dieser Thatsachen schloss *Berzelius* selbst als erster auf eine verschiedene Anordnung der Atome im Molekül und unterschied zwischen den beiden besonderen Arten der *Isomerie*, der *Metamerie* und *Polymerie*, die er ganz im heutigen Sinne der Worte definierte. Danach sind *metamer* solche Körper, die bei gleicher Art und Anzahl der zusammensetzenden Atome nur durch ihre Lagerung verschieden sind, *polymer* die, welche die Atome zwar im gleichen Verhältnis aufweisen, aber verschiedenes Molekulargewicht besitzen.

Durch alle diese Beobachtungen, die sich durch die Theorie von *Berzelius* schwer erklären liessen, wurde die dualistische Auffassung stark erschüttert, sie erhielt den Todesstoss, als es *Dumas*<sup>31)</sup> gelang, durch die Einwirkung von Chlor auf die Essigsäure in letzterer ein Wasserstoffatom durch Chlor zu ersetzen, also ein typisch elektro-

---

26) Ann. d. Pharm. 3 (1832), p. 249.

27) Ann. d. Chem. u. Pharm. 31 (1839), p. 175 ff.

28) Ann. chim. phys. (2) 24 (1823), p. 264.

29) Phil. Trans. 1825; Ann. of philos. 11 (1825), p. 44, 95.

30) Pogg. Ann. 12 (1828), p. 253.

31) Ann. chim. phys. (2) 73 (1839). p. 73.

positives Atom durch ein solches elektronegativer Natur zu substituieren, ohne dass der Gesamtcharakter der Substanz wesentlich geändert wurde. Auf Grund dieser Erscheinung musste die einseitig dualistische Anschauung von *Berzelius* definitiv der allerdings nicht minder einseitigen unitären Betrachtungsweise weichen. Jede Verbindung bildet danach ein in sich geschlossenes Ganze. Das Verhalten eines Körpers ist gegeben durch Zahl und Lagerung der Atome und hängt nur unwesentlich von der chemischen Natur der Substituenten ab.

Zur Klassifizierung der organischen Verbindungen schuf *Gerhardt*<sup>32)</sup> die rein formale Typentheorie, wonach sich sämtliche Körper gewissen Typen unterordnen lassen. Es wurden folgende typische Verbindungen verwandt: Wasserstoff H—H zur Erklärung der Kohlenwasserstoffe, H—Cl für die organischen Halogenide, H<sub>2</sub>O für Alkohole, Äther und Säuren, NH<sub>3</sub> für Amine u. s. w. Die Typenlehre war nichts weiter als eine zweckmässige *Gruppierung* der organischen Verbindungen, eine *Erklärung* war erst ermöglicht durch die Aufstellung der Lehre von der *Valenz* oder *Wertigkeit* der chemischen Elemente durch *Frankland*.

**9. Valenztheorie und Strukturchemie.** Durch den Vergleich der von ihm entdeckten metallorganischen Verbindungen, d. h. der Substanzen, welche organische Reste mit Metall verbunden enthalten, mit Körpern der anorganischen Chemie wurde *Frankland*<sup>33)</sup> zu dem Schlusse geführt, dass jedes Elementaratom durch die Fähigkeit ausgezeichnet sei, sich stets mit einer *ganz bestimmten Anzahl* anderer Elementaratome oder Reste zu verbinden. Die Valenzlehre stellt sich somit als Erklärung des Gesetzes der multiplen Proportionen dar. Dass z. B. bei den Derivaten des Stickstoffes, Phosphors, Arsens und Antimons die Anzahl der mit dem betreffenden Grundstoff verbundenen Atome in der Regel 3 oder 5 beträgt, ist auf eine Fundamenteigenschaft dieser Elementaratome, ihr *Sättigungsvermögen* (Valenz, Wertigkeit, Atomigkeit) zurückzuführen.

Allgemeine Anerkennung fand jedoch die Lehre *Frankland's* erst, als *Kekulé*<sup>34)</sup> in seiner denkwürdigen Abhandlung „Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und die chemische Natur des Kohlenstoffs“ zuerst aus der Valenztheorie die

---

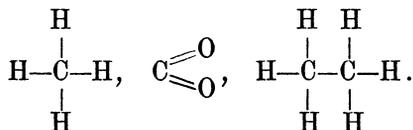
32) Ann. chim. phys. (3) 37 (1851), p. 331; *Traité de chimie organique*, 4, Paris 1856.

33) Ann. d. Chemie 85 (1853), p. 329.

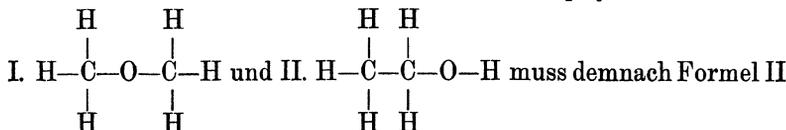
34) Ebenda 106 (1858), p. 129.

Konsequenzen für die organische Chemie zog und aus der Zusammensetzung der einfachsten organischen Substanzen die Vierwertigkeit des Kohlenstoffes folgerte. „Betrachtet man die einfachsten Verbindungen dieses Elementes  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{CNH}$ , so fällt es auf, dass die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst mögliche, als Atom erkannt haben, stets vier Atome eines ein- oder zwei eines zweiatomigen Elementes bindet, dass allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich vier ist. Dies führt zu der Ansicht, dass der Kohlenstoff vieratomig ist.“ Indem *Kekulé* ferner die Annahme machte, dass auch mehrere Kohlenstoffatome mit einander in direkte Bindung treten können, war der Grund zur Strukturchemie gelegt.

Stellt man die einfache Bindung zweier Valenzen durch einen Strich, die sogenannte „doppelte Bindung“, wie sie z. B. zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff angenommen wurde, durch einen doppelten Strich dar, so gelangt man beispielsweise für das Methan  $\text{CH}_4$ , die Kohlensäure  $\text{CO}_2$  und das Äthan  $\text{C}_2\text{H}_6$  zu folgenden Konstitutionsformeln:



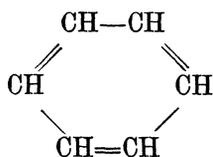
Die Isomerie zwischen z. B. Methyläther und Äthylalkohol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) findet folgendermassen ihren Ausdruck: Da im Äthylalkohol bei der Einwirkung von Salzsäure ein Chlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  entsteht, bei dem mithin eine OH-Gruppe durch Cl ersetzt ist, muss von vornherein ein Sauerstoffatom mit einem Wasserstoffatom in direkter Bindung gestanden haben. Von den bei Vierwertigkeit des Kohlenstoffes, Zweiwertigkeit des Sauerstoffes und Einwertigkeit des Wasserstoffes möglichen beiden Strukturformeln für eine Substanz  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ :



dem Alkohol, Formel I dem Äther zukommen, womit in der That sämtliche Reaktionen der beiden Isomeren durchaus übereinstimmen.

Die Frage nach der Anzahl der möglichen Isomeren hat gelegentlich eine weitergehende mathematische Behandlung erfahren. Vgl. hierzu den folgenden Beitrag von *E. Study* in Nr. 46.

Die Valenzlehre feierte ihre grössten Triumphe auf dem Gebiete der organischen Chemie, zumal nachdem *Kekulé* auch die aromatischen Verbindungen auf Grund seiner Benzolformel



zu erklären gewusst hatte. Dagegen war ihre Anwendbarkeit auf anorganischem Gebiete nur beschränkt, und zwar aus folgendem Grunde: die aus der rein formalen, unitären Typentheorie *Gerhardt's* hervorgegangene Lehre von der Wertigkeit der Elemente berücksichtigte nicht die elektrochemischen, qualitativen Verhältnisse, die ja gerade in der anorganischen Chemie die Hauptrolle spielen. Trotzdem sind diese Beziehungen auch für die Valenz von grosser Bedeutung. So kann der Stickstoff nur drei Atome des elektropositiven Wasserstoffes im Ammoniak  $\text{NH}_3$  binden, während er im Salpetersäureanhydrid  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit fünf Atomen des elektronegativen Sauerstoffes verbunden ist. Die Wertigkeit des Stickstoffes beträgt daher je nach den Umständen 3 oder 5, und gerade derartige Beobachtungen veranlassten den auch heute noch nicht vollständig beendigten Streit um das Problem, ob das Sättigungsvermögen eines Elementes konstant ist oder eine veränderliche Grösse darstellt.

*Kekulé* selbst fasste die Valenz als Fundamentealeigenschaft der chemischen Grundstoffe, daher als konstant, als ebenso unveränderlich wie die übrigen Eigenschaften der Atome, z. B. die Atomgewichte, auf. Als massgebend für die Grösse der Atomigkeit betrachtete er nur die Verbindungen eines Elementes, welche in dampfförmigem Zustande beständig sind. So folgerte er aus dem Zerfall des Salmiaks in Ammoniak und Salzsäure,  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$ , sowie der Spaltung des Phosphorpentachlorides in Trichlorid und Chlor,  $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ , Reaktionen, die bei höherer Temperatur eintreten, dass die normale, konstante Wertigkeit des Stickstoffes und Phosphors drei betrage. Zur Deutung derjenigen Derivate, in denen die Elemente anscheinend eine höhere Valenz bethätigten, nahm er besondere von Molekül zu Molekül wirkende Kräfte an. Derartige Substanzen wurden als „Molekülverbindungen“ von den atomistischen unterschieden.

In dieser Form konnte sich die Theorie einer konstanten Wertigkeit nicht lange halten. Bald wurde das Phosphorpentafluorid bekannt, eine auch in Gasform beständige Substanz, in welcher der

Phosphor unzweifelhaft mit fünf Affinitäten fungiert. Ferner war es ja lange bekannt, dass sich der Stickstoff in den Oxyden  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  je nachdem als zwei-, drei-, vier- und fünfwertig erweist. Der Kohlenstoff bethätigt im Kohlenoxyd  $\text{CO}$  zwei, im Kohlendioxyd  $\text{CO}_2$  vier Affinitäten. Alle diese Thatsachen führten zur Aufstellung der Lehre eines Wechsels der Valenz. Danach sollte dasselbe Atom bald mit der einen, bald mit einer anderen Wertigkeit auftreten. Die Verbindungen  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  z. B. finden leicht ihre Erklärung in der Annahme, dass der Kohlenstoff in dem ersten Derivate zwei-, im anderen Falle vierwertig ist.

Demgegenüber muss freilich betont werden<sup>35)</sup>, dass die Hypothese einer wechselnden Valenz in dieser Form überhaupt kein wissenschaftlicher Erklärungsversuch ist, sondern nichts weiter als eine blosser Umschreibung des Gesetzes der multiplen Proportionen. Von einer wirklichen Theorie kann erst die Rede sein, wenn man ausgeht von der Annahme eines konstanten maximalen Sättigungsvermögens und die Gründe aufsucht, weshalb in bestimmten Fällen das Maximum nicht erreicht ist. Als solche Gründe kommen in erster Linie die rein qualitativen, elektrochemischen Beziehungen in Betracht, und hier ist in der That der Punkt, an dem die lange vernachlässigte dualistische Theorie von *Berzelius* wieder einsetzen kann. Wirklich liegen aus der neuesten Zeit eine Reihe von Arbeiten vor, die auf Grund dieser Prinzipien die alte Lehre von der Wertigkeit der Elemente zu erneuern und erweitern suchen<sup>36)</sup>. Der Streit um konstante oder wechselnde Valenz ist eigentlich nur ein Streit um Worte, indem man mit dem Worte „Valenz“ zwei verschiedene Begriffe bezeichnet: 1) das Sättigungsvermögen, d. h. die grösste Anzahl von Atomen, die ein bestimmtes Atom zu binden vermag, die natürlich eine konstante Grösse ist; 2) den in einer Verbindung erreichten Substitutionswert, d. h. die Anzahl, die in eine Verbindung gerade eingetreten ist. Diese ist von äusseren Bedingungen (Temperatur, elektrochemischer Charakter u. s. w.) abhängig, mithin wechselnd.

Immerhin war aus den angeführten Gründen die Theorie einer wechselnden Valenz bei ihrer Einführung nicht imstande, ein genügendes Klassifizierungssystem auch für die anorganischen Verbindungen abzugeben. Man war infolgedessen auf einen andern Weg angewiesen. Ein solcher bot sich dar in dem periodischen System der Elemente.

35) *F. W. Hinrichsen*, Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre, Stuttgart 1902, p. 15.

36) S. z. B. *Abegg*, Ztschr. f. anorg. Chem. 39 (1904), p. 330; *Hinrichsen*, Ann. d. Chem. 336 (1904), p. 168.

**10. Das periodische System der Elemente**<sup>37)</sup>. Noch auf einem anderen Gebiete als dem der chemischen Verbindungen wurde die Autorität von *Berzelius* in der Folgezeit stark erschüttert; nämlich auf dem seiner Atomgewichtsbestimmungen. Schon im Jahre 1815 hatte *Prout*<sup>38)</sup> eine Hypothese aufgestellt, nach welcher die Atomgewichte aller Elemente ganze Zahlen darstellten und so Wasserstoff gleich 1 gesetzt, als Multipla dieses Wertes erschienen. Er schloss daraus, dass der Wasserstoff das schon von den Alten gesuchte Ur-element sei, durch dessen verschiedenartige Kondensation sich die übrigen Grundstoffe gebildet hätten. Der Streit um diese Hypothese führte zu einer grossen Reihe von Neubestimmungen der Verbindungsgewichte. Gegen die Annahme der *Prout'schen* Hypothese sprachen in erster Linie die Atomgewichtsbestimmungen von *Berzelius*, der beispielsweise für den Kohlenstoff den Wert 12,12 erhalten hatte. Es erregte daher nicht geringes Aufsehen, als *Liebig* und *Redtenbacher*<sup>39)</sup> für dieses Element nachwiesen, dass die Analyse von *Berzelius* gewisse Fehlerquellen enthielt und der wahre Wert des Verbindungsgewichtes genau 12,00 betrüge. Diese Zahl wurde sodann durch die folgenden Bestimmungen von *Erdmann* und *Marchand*<sup>40)</sup> sowie von *Dumas* und *Stas*<sup>41)</sup> bestätigt. Man brachte daher auch den übrigen Zahlen von *Berzelius* grosses Misstrauen entgegen, wie sich aber bald zeigte, durchaus zu unrecht, denn weitere Fehler waren in seinen Messungen nicht nachzuweisen. Die *Prout'sche* Hypothese musste daher wieder fallen gelassen werden, zumal nachdem *Stas*<sup>42)</sup> in seinen klassischen Untersuchungen über die Verbindungsgewichte der wichtigsten Elemente gezeigt hatte, dass die Annahme von ganzen Zahlen für die Atomgewichte keineswegs allgemein statthaft sei. Immerhin ist die Annäherung an ganze Zahlen bei einer Reihe von Elementen doch so gross, dass sie kaum auf Zufall beruhen kann. Vgl. hierzu den Beitrag von *E. Study* in Nr. 45.

Trotzdem finden wir, nachdem einmal in der *Prout'schen* Hypothese das Problem der relativen Beziehungen von Atomgewichten gegeben war, zahlreiche Versuche, die dahin zielten, genetische Zu-

37) *G. Rudorf*, Das periodische System, deutsch von *H. Riesenfeld*, Hamburg u. Leipzig 1904.

38) *Ann. of philos.* 6 (1815), p. 321; 7 (1816), p. 111.

39) *Ann. d. Chemie* 38 (1841), p. 113; *Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem.* 22 (1843), p. 73.

40) *Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem.* 22 (1843), p. 73.

41) *Ann. d. Chemie* 38 (1841), p. 141.

42) *Stas*, *Oeuvres complètes*, 3 Bände, Brüssel 1894.

sammenhänge zwischen den Elementen der anorganischen Chemie aufzufinden. So zeigte, um nur ein Beispiel anzuführen, *Döbereiner*<sup>43)</sup> im Jahre 1829 in Fortsetzung früherer Studien, dass es gewisse „Triaden“ von Grundstoffen giebt, deren charakteristisches Merkmal darin bestehe, dass die Eigenschaften des mittleren Elementes, z. B. das Atomgewicht, das arithmetische Mittel zwischen den Eigenschaften der beiden endständigen Elemente bilde. Solche Triaden sind z. B. die Halogene Chlor, Brom und Jod, ferner die Alkalien Lithium, Natrium und Kalium, die Erdalkalien Calcium, Strontium und Baryum, endlich die Elemente Schwefel, Selen und Tellur. Nehmen wir beispielsweise die Alkalien mit den Atomgewichten  $\text{Li} = 7$ ,  $\text{Na} = 23$ ,  $\text{K} = 39$ , so ist  $\text{Na} = \frac{7 + 39}{2} = 23$ . Eine umfassende Gesetzmässigkeit wurde jedoch erst erkannt, als *Lothar Meyer*<sup>44)</sup> und *Mendelejeff*<sup>45)</sup> unabhängig voneinander und gleichzeitig das periodische System der Elemente in seiner auch heute noch gültigen Gestalt veröffentlichten.

Die Prinzipien, die dem periodischen System zu Grunde liegen, lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen: Ordnet man die chemischen Elemente nach steigenden Atomgewichten, so findet periodisch nach Verlauf einer bestimmten Anzahl anderer Elemente eine Wiederholung der charakteristischen Eigenschaften des typischen Grundstoffes der betreffenden Gruppe statt. Mit anderen Worten: die Eigenschaften eines Elementes sind periodische Funktionen des Atomgewichtes.

Dies geht aus der folgenden Tabelle hervor, der zweiten, die *Mendelejeff* aufgestellt hat und die mit der gleichzeitigen *Lothar Meyer's* so gut wie identisch ist. Um die Analogien gewisser Grundstoffe nicht zu verwischen, war es erforderlich, an einigen Stellen des Systemes Lücken zu lassen, die möglicherweise durch später zu entdeckende Elemente ausgefüllt werden konnten. Solche Lücken befinden sich z. B. hinter Bor, Aluminium und Silicium.

*Mendelejeff* wagte es daraufhin, neue Elemente Ekabor (Eb), Ekaaluminium (Ea) und Ekasilicium (Es) vorauszusagen, deren Eigenschaften er aus ihrer Stellung im System bis in Einzelheiten erschloss. In der That stimmten die bald darauf entdeckten neuen

43) Ann. d. Phys. u. Chem. 15 (1829), p. 301.

44) *Lothar Meyer*, Die modernen Theorien der Chemie, 1. Aufl. Breslau 1864, p. 135—139; Ann. d. Chem. u. Pharm., 7. Suppl. 1870, p. 354—364; Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 68.

45) *Mendelejeff*, Ann. d. Chem. u. Pharm., 8. Suppl. 1871, p. 133—229; Ostwald's Klassiker Nr. 68.

Elemente *Scandium* (aufgefunden von *Nilson*<sup>46</sup>) 1879) mit dem Ekabor, *Gallium* (entdeckt 1875 von *Lecoq de Boisbaudran*<sup>47</sup>) mit Ekaaluminium, endlich *Germanium* (entdeckt 1886 von *Winkler*<sup>48</sup>) mit Ekasi-

Reihe	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII
	— R <sub>2</sub> O	— RO	— R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RH <sub>4</sub> RO <sub>2</sub>	RH <sub>5</sub> R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RH <sub>2</sub> RO <sub>3</sub>	RH R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	— RO <sub>4</sub>
1.	H							
2.	Li	Be	B	C	N	O	F	
3.	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4.	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
5.	Cu	Zn	—	—	As	Se	Br	
6.	Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	—	Ru, Rh, Pd
7.	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
8.	Cs	Ba	Di	Ce	—	—	—	
9.	—	—	—	—	—	—	—	
10.	—	—	Er	La	Ta	W	—	Os Ir Pt
11.	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	
12.	—	—	—	Th	—	Ur	—	

licium in überraschender Weise überein. Als Beispiel seien die Voraussagen von *Mendelejeff* für das Germanium und die gefundenen Werte für dieses Element zusammengestellt.

Ekasilicium:

Atomgewicht 72

Spez. Gewicht 5,5

Germanium:

Atomgewicht 72,3

Spez. Gewicht 5,469

vorhergesagt:

Atomvolumen

13

Zusammensetzung d. Oxydes

EsO<sub>2</sub>

Spez. Gewicht

4,7

Chlorid

EsCl<sub>4</sub>

flüssig, Siedep. wohl unter

100°

Dichte des Chlorids

1,9

Fluorid

EsFl<sub>4</sub>

aufgefunden:

Atomvolumen

13,2

Zus. d. Oxydes

GeO<sub>2</sub>

Spez. Gew.

4,703

Chlorid

GeCl<sub>4</sub>

flüssig, Siedep.

86°

Dichte

1,9

Fluorid

GeFl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O

nicht gasförmig

weisse feste Masse

Äthylverbindung

EsAe<sub>4</sub>

Äthylverbindung

Ge(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>

Siedepunkt

160°

Siedepunkt

160°

Spez. Gewicht

0,96

Spez. Gew. etwas unter

dem des Wassers

46) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12 (1879), p. 554.

47) Paris C. R. 81 (1875), p. 493.

48) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19 (1886), p. 210.

Waren so einerseits die Lücken im ursprünglichen System be-  
rechtigt, so mussten andererseits, ebenfalls um natürliche Gruppen  
nicht auseinanderzureissen, manche alte Atomgewichte verdoppelt bzw.  
halbiert werden. So bot also die Stellung eines Elementes im perio-  
dischen System ein neues sehr wesentliches Kriterium für die wahre  
Grösse des relativen Atomgewichtes eines Grundstoffes dar. Ferner  
war dadurch die Anregung gegeben, einzelne Elemente, die nicht in  
das System hineinpassten, auf die Verbindungsgewichte hin von neuem  
zu untersuchen. So hatte nach den früheren Bestimmungen das  
Tellur, dessen Zugehörigkeit zum Schwefel und Selen wohl kaum  
fraglich ist, ein höheres Atomgewicht als das Jod, das wegen seiner  
Analogie zum Chlor und Brom unzweifelhaft hinter das Tellur ge-  
hört. Infolgedessen sind in neuerer Zeit eine grosse Anzahl von  
Neubestimmungen der Atomgewichte gerade dieser beiden Grundstoffe  
ausgeführt worden, allerdings bisher, ohne zu dem gewünschten Ziele  
geführt zu haben. Die letzten Werte  $Te = 127,6$  und  $J = 126,97$   
rechtfertigen nicht die Umstellung der beiden Elemente im System.  
Hier liegt also ein schwacher Punkt der Anordnung der Grundstoffe  
nach ihren Verbindungsgewichten vor. Daraus scheint hervorzugehen,  
dass das periodische System zum mindesten in seiner heutigen Fassung  
noch kein streng gültiges Naturgesetz, sondern nur eine annähernde  
Regelmässigkeit darstellt. Immerhin weisen in weitaus den meisten  
Fällen die Eigenschaften der Elemente durchaus regelmässige Be-  
ziehungen zu ihrer Stellung im Systeme auf.

**11. Abhängigkeit der Eigenschaften von Elementen von ihrer  
Stellung im periodischen System.** Die deutlichste Abhängigkeit einer  
Eigenschaft vom Atomgewicht zeigt sich, wie schon aus der vorher  
mitgeteilten Tabelle *Mendelejeff's* hervorgeht, bei der Valenz. Wählen  
wir, wie früher betont, als Mass für die Wertigkeit das maximale  
Sättigungsvermögen, wie es sich von der vierten Gruppe an in der  
Valenz gegen Sauerstoff zeigt, so bemerken wir, dass die Wertigkeit  
von der ersten bis zur achten Gruppe kontinuierlich ansteigt, derart,  
dass die Gruppennummer gleichzeitig die Valenz gegen Sauerstoff  
angiebt. Dagegen nimmt die Wertigkeit gegen Wasserstoff von der  
vierten Gruppe an stetig ab, so, dass die Summe der Wertigkeiten  
gegen elektropositive und elektronegative Elemente von der vierten  
Gruppe ab stets acht beträgt. Es wäre danach zu erwarten, dass in  
der letzten, der achtwertigen Familie, die Valenz ausser 8 auch 0  
betragen müsste. In der That hat sich in neuester Zeit diese Lücke  
durch die Entdeckung der nullwertigen Elemente der Argonreihe durch

Rayleigh und Ramsay<sup>49)</sup> (1895) in befriedigender Weise ausfüllen lassen. Da ein näheres Eingehen auf diese Frage hier zu weit führen würde, sei auf die unten citierten Arbeiten verwiesen. Erwähnt sei nur noch, dass das Argon (Atomgewicht 40) vor dem Kalium (Atomgewicht 39) bei dieser Anordnung steht, somit hier ein Analogon zu der Unregelmässigkeit Tellur—Jod vorliegt.

Mit Einschluss der Edelgase der Argonreihe und des Radiums, das auch seinem Verbindungsgewichte nach als das nächst höhere Homologe des Baryums erscheint, stellt sich das periodische System der Elemente demnach heute in folgender Form dar:

	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1.	He 4	Li 7.03	Be 9.1	B 11	C 12.00	N 14.04	O 16.00	F 19	—
2.	Ne 20	Na 23.05	Mg 24.36	Al 27.10	Si 28.40	P 31.0	S 32.06	Cl 35.45	—
3.	A 39.9	K 39.15	Ca 40.1	Sc 44.1	Ti 48.1	V 51.2	Cr 52.1	Mu 55.0	Fe 55.9
4.	—	Cu 63.6	Zn 65.4	Ga 70	Ge 72.5	As 75	Se 79.2	Br 79.96	Ni 58.7
5.	Kr 81.8	Rb 85.5	Sr 87.6	Y 89	Zr 90.6	Nb 94	Mo 96.0	—	Co 59.0
6.	—	Ag 107.93	Cd 112.4	In 115	Sn 119.0	Sb 120.2	Te 127.6	J 126.97	—
7.	X 128	Cs 132.9	Ba 137.4	La 138.9	Ce 140.25	—	—	—	—
8.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9.	—	—	—	Yb 173	—	Ta 183	W 184	—	Os 191
10.	—	Au 197.2	Hg 200.0	Tl 204.1	Pb 206.9	Bi 208.5	—	—	Ir 193
11.	—	—	Ra 225	—	Th 232.5	—	U 238.5	—	Pt 194.8

Der stetige Übergang der einzelnen Familien ineinander zeigt sich noch deutlicher, wenn man sich mit *Lothar Meyer* die Grundstoffe auf einer um einen Cylinder beschriebenen Schraubenlinie aufgetragen denkt, wobei die achte Gruppe zwischen der siebenten und ersten liegt.

Die nahen Beziehungen nicht nur in den Vertikal-, sondern auch in den Horizontalreihen treten besonders in der stetigen Änderung des elektrochemischen Charakters der Elemente hervor. Die Positivität, die in den Alkalien am stärksten ausgeprägt ist, nimmt in den folgenden Vertikalreihen allmählich ab bis zum Kohlenstoff, der selbst elektrochemisch nahezu indifferent ist. Von hier aus nimmt die Nega-

49) Chem. News 71, 1895. S. *Hinrichsen*, Valenzlehre, p. 49 ff.

tivität zu bis zu den Halogenen. Zu betonen ist ferner, dass in den mit einem negativen Grundstoffe beginnenden Vertikalreihen die Negativität mit steigendem Atomgewicht ebenfalls abnimmt und in den letzten Gliedern mitunter sogar wieder der Positivität Platz macht. So zeigt in der Reihe des Stickstoffes das letzte Glied, das Wismuth, ausgesprochen metallischen Charakter. Besonders interessant ist die elektrochemische Indifferenz des Kohlenstoffes. Denn sie giebt erstens eine Erklärung für die gleichmässige Bindefähigkeit für positive und negative Elemente (Substitution), andererseits für das grosse Selbstverkeittungsvermögen, das wieder die Sonderstellung gerade dieses Elementes in der organischen Chemie bedingt.

Von anderen Eigenschaften, die besonders auffällig die Periodizität zeigen, wie sie sich in dem System von *Lothar Meyer* zu erkennen giebt, sei nur noch die Dichte bzw. das damit in naher Beziehung stehende Atomvolumen genannt. In der beifolgenden Kurve (*Lothar Meyer* 1870) sind als Ordinaten die Atomvolumina<sup>50)</sup> (Atomgewichte : spezifische Gewichte)  $A/D$ , als Abscissen die Atomgewichte selbst aufgetragen. Analoge Elemente finden sich stets an korrespondierenden Stellen der einzelnen Kurvenabschnitte, theils, wie Li, Na, K bzw. K, Rb, Cs annähernd auf einer Geraden.

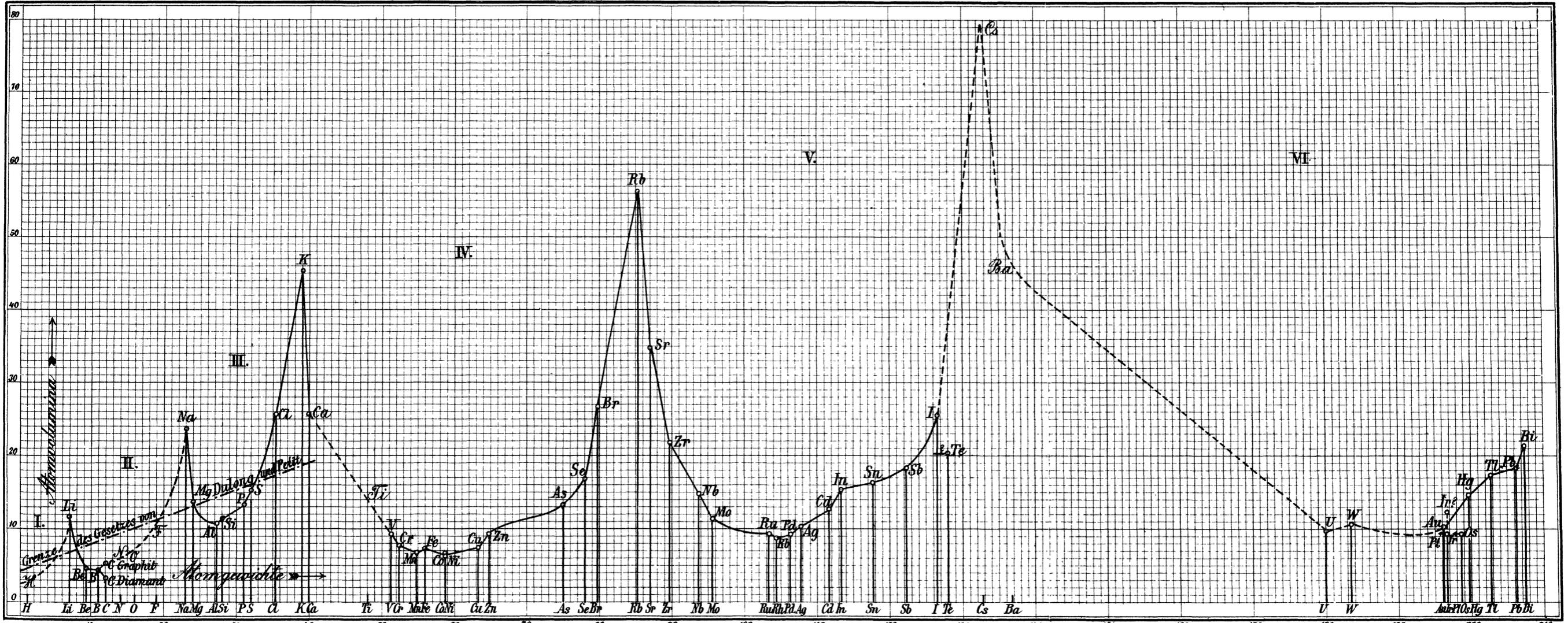
Trotzdem das periodische System der chemischen Elemente in seiner heutigen Form sicherlich noch nicht vollkommen ist, liegen doch schon eine Reihe von Versuchen vor, die darin ausgesprochenen Gesetzmässigkeiten in eine mathematische Formel zusammenzufassen. Am aussichtsreichsten scheint die Behandlung dieses Problemes durch *Rydberg*<sup>51)</sup> in Angriff genommen zu sein, der die Abhängigkeit mehrerer physikalischer Eigenschaften von der Grösse des Atomgewichtes studierte und periodisch verlaufende Kurven erhielt.

**12. Weitere Entwicklung der chemischen Atomistik.** Eine Erweiterung der Strukturchemie erwies sich als erforderlich, als auf dem Gebiete der organischen Chemie neue Isomerieerscheinungen bekannt wurden, welche sich im Rahmen der alten Anschauung nicht mehr erklären liessen. Es handelte sich hierbei um eine spezielle Art der physikalischen Isomerie, das Auftreten optischer Antipoden bei

---

50) Die Regelmässigkeiten werden noch deutlicher, wenn man anstatt des Atomvolumens das Äquivalentvolumen, d. h. Atomvolumen geteilt durch Maximalwertigkeit, benutzt. Vgl. *W. Borchers*, „Äquivalentvolumen und Atomgewicht“, Halle 1904.

51) Bihang till k. Svenska Vet. Akad. Handl. 12 (1885), p. 31. *S. Rudorf*, Period. System, p. 97.





optisch aktiven Verbindungen. Sie fanden ihre Deutung in der unabhängig von einander durch *Le Bel*<sup>52)</sup> und *van't Hoff*<sup>53)</sup> aufgestellten Stereochemie, d. h. in der Hypothese der räumlichen Konfiguration des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, welches mit vier verschiedenen Atomen oder Radikalen verknüpft ist. Auch bei anorganischen Verbindungen, also bei anderen Elementen als dem Kohlenstoff, sind in neuester Zeit Fälle von Asymmetrie und optischer Aktivität beobachtet worden. Vgl. dazu das folgende Kapitel von *Mamlock*.

Ein weiterer wesentlicher Fortschritt lag in der Übertragung der *Avogadro'schen* Hypothese auf Lösungen. Nach *van't Hoff*<sup>54)</sup> verhalten sich gelöste Körper wie gasförmige. Die Gasgesetze behalten ihre Gültigkeit, wenn man an Stelle des Gasdruckes den osmotischen Druck der gelösten Substanz setzt. Der osmotische Druck, die Ursache der Diffusion gelöster Körper, kann gemessen werden, wenn man durch eine „halbdurchlässige“ Wand Lösung und Lösungsmittel trennt. Die semipermeable Membran gestattet wohl dem Lösungsmittel, nicht aber der gelösten Verbindung den Durchgang, letztere übt infolgedessen einen Druck auf die Wand aus, der nach *Pfeffer*<sup>55)</sup> direkt messbar ist. Überträgt man die Hypothese *Avogadro's* auf Lösungen, so gelangt man zu dem Satze: Isotonische Lösungen, d. h. Lösungen von gleichem osmotischem Druck, enthalten im gleichen Volum die gleiche Anzahl kleinster Teilchen. Daraus folgt: Äquimolekulare Lösungen, d. h. solche, bei denen die Gewichtsmengen der gelösten Substanzen im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen, sind isotonisch. Man kann also aus dem osmotischen Druck einer Lösung, bzw. aus der damit proportionalen Dampfspannungsverminderung, gemessen durch Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunkterhöhung, einen Schluss auf die Molekulargröße ziehen. Während man also früher bei den Dampfdruckbestimmungen nur auf *vergasbare* Substanzen angewiesen war, kann man jetzt das Molekulargewicht jeder *löslichen* Verbindung ermitteln.

Die anormalen Werte der Gefrierpunktserniedrigung bei anorganischen Salzen, Säuren und Basen führten im Verein mit den bei dem Studium der Elektrolyse gemachten Erfahrungen zur Aufstellung

---

52) Bull. de la soc. chim. (2) 22 (1874), p. 337.

53) La chimie dans l'espace, 1875; deutsch von *Herrmann* 1877, 2. Aufl. 1894, Braunschweig.

54) Vorlesungen über physikalische und theoretische Chemie, Braunschweig, 3 Bände, 1898/1900; Über die Theorie der Lösungen, Stuttgart 1900.

55) Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

der Theorie der elektrolytischen Dissoziation durch *Arrhenius*<sup>56)</sup> (1887), von welcher ebenfalls in einem folgenden Kapitel ausführlicher die Rede sein wird. Die Einführung des Begriffes der in wässrigen Lösungen enthaltenen freien Ionen drohte anfänglich mit der Atomhypothese nicht recht vereinbar zu sein. Auch diese Schwierigkeit wurde jedoch behoben, als in neuerer Zeit der Begriff des Elektrons in die Physik eingeführt wurde.

Nach dem *Faraday'schen*<sup>57)</sup> Gesetze scheidet derselbe elektrische Strom in Elektrolyten stets äquivalente Mengen ab. *Faraday* selbst folgerte daraus, dass äquivalente Mengen stets mit ein und derselben Elektrizitätsmenge (96 540 Coulomb pro Grammäquivalent) verbunden seien. Die atomistische Auffassung dieses Elementarquantums der Elektrizität durch *H. A. Lorentz*<sup>58)</sup> und *Helmholtz*<sup>59)</sup> führte zu dem heutigen Begriffe des Elektrons als elektrischen Atomes. Die Ionen in wässriger Lösung stellen sich demnach dar gewissermassen als gesättigte Verbindungen von Atom und Elektron. Der verschiedene Grad der Positivität bzw. Negativität ist nicht bedingt durch eine verschiedene Grösse der Ladung, sondern durch die verschiedene Festigkeit, mit der das Elektron von dem Atom gebunden wird, von der Haftintensität, der Elektroaffinität. Da diese Eigenschaft für die anorganischen Verbindungen wesentlich ist, suchten in neuester Zeit *Abegg* und *Bodländer*<sup>60)</sup> auf diesem Prinzip eine neue Klassifikation der unorganischen Verbindungen zu begründen. In der That gelang es ihnen, hierbei eine Reihe gesetzmässiger Beziehungen aufzufinden.

**13<sup>61)</sup>. Die absolute Grösse der Atome<sup>62)</sup>.** Wenn auch bei den weitaus meisten physikalischen und chemischen Messungen die *absoluten* Dimensionen der Moleküle und Atome nicht in Betracht kommen, so hat es doch nicht an Spekulationen gefehlt, welche bezweckten, Anhaltspunkte auch für die *absoluten* Grössen und Dimensionen der Moleküle und Atome zu liefern. Die erste darauf hinzielende Be-

56) *Zeitschr. f. physikal. Chemie* 1 (1887), p. 631.

57) *Ostwald's Klassiker* Nr. 81, 86, 87, Leipzig.

58) Vgl. *G. C. Schmidt*, *Die Kathodenstrahlen*, Braunschweig 1904; *H. A. Lorentz*, *Sichtbare u. unsichtbare Bewegungen*, Braunschweig 1902.

59) *J. chem. Soc.* June 1881; *Vorträge u. Reden* 2, p. 275.

60) *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 20 (1899), p. 453.

61) Diese Nr. ist von *Hrn. L. Boltzmann* gütigst durchgesehen und wesentlich vervollständigt worden.

62) *Nernst*, *Theoretische Chemie*, 2. Aufl. 1898, p. 390; *J. Traube*, *Grundriss d. physikal. Chemie*, Stuttgart 1904, p. 96; *Maxwell*, *Scientific papers* 2, p. 460, Art. „Atom“.

rechnung stammt wohl aus dem Jahre 1805 von *Young*<sup>63</sup>). Dieser fand für den Durchmesser  $d$  der Wirkungssphäre der Molekularkräfte den Wert  $3H/K$ , wobei  $K$  und  $H$  die beiden Konstanten der *Laplace*-schen Kapillartheorie sind, von denen die erste der von der Krümmung unabhängige Teil des Kapillardruckes ist. Durch die letztere ist der der Krümmung proportionale Anteil dieses Druckes charakterisiert. Indem *Young*  $H$  aus der Steighöhe des Wassers in Kapillarröhren berechnet,  $K$  aber ohne Angabe des Grundes für Wasser auf 23000 Atmosphären schätzt, findet er für Wasser  $d$  gleich dem 250millionten Teile eines englischen Zolls (d. i. etwa  $10^{-8}$  cm).  $K$  kann aus der Verdampfungswärme des Wassers<sup>64</sup>) oder aus der Konstanten  $a$  der *van der Waals*'schen Formel<sup>65</sup>) berechnet oder schätzungsweise gleich der Zerreiissungsfestigkeit fester Substanzen gesetzt werden<sup>66</sup>).

Mittelst der Annahmen, dass die Moleküle im flüssigen Wasser sich berühren und dass die Kondensation des Wasserdampfes beginnt, sobald der Abstand der Mittelpunkte zweier Nachbarmoleküle gleich ihrer Wirkungssphäre wird, wovon die letztere Annahme unseren heutigen Anschauungen wohl nicht mehr entspricht, findet *Young* dann für den Abstand der Mittelpunkte zweier Nachbarmoleküle flüssigen Wassers den 100000millionten Teil eines englischen Zolls (d. i.  $2,5 \cdot 10^{-10}$  cm), welche Zahl zwar bei weitem zu klein ist, aber doch nicht gänzlich von der Grössenordnung der jetzt angenommen abweicht.

Eine *obere Grenze* für den Durchmesser der Moleküle liess sich aus der Bestimmung der Schichtdicke dünnster Häutchen ableiten. So fanden *Reinold* und *Rücker*<sup>67</sup>) durch Untersuchungen über den schwarzen Fleck von Seifenblasen den Durchmesser zu  $12 \times 10^{-7}$  cm, während *Drude*<sup>68</sup>) in gleicher Weise den Wert  $17 \times 10^{-7}$  cm erhielt.

*Röntgen*<sup>69</sup>) und unabhängig von ihm *Rayleigh*<sup>70</sup>) stellten Ölhäutchen auf Wasser dar, deren Dicke sie zu  $10,6 \times 10^{-8}$  bzw.  $5,6 \times 10^{-8}$  cm feststellten.

63) On the cohesion of fluids, London Phil. Trans. 1805; vgl. *Rayleigh*, Phil. Mag. 30 (1890), p. 474.

64) *Dupré*, Théorie mécanique de la chaleur 1869, p. 152.

65) *van der Waals*, Die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes, 2. Aufl., 1. Teil, 9. Kapitel (über  $a$  siehe 10. Kap.). Deutsche Ausgabe, 1. Aufl. Leipzig 1881.

66) *Boltzmann*, Wien. Ber. 66, Juli 1872; Lord *Rayleigh*, Phil. Mag. (5) 30 (1890), p. 473.

67) London Phil. Trans. 2 (1883), p. 645; Rep. Brit. Assoc. 1885, p. 986.

68) Ann. Phys. Chem. 43 (1891), p. 158.

69) Ann. Phys. Chem. 41 (1890), p. 321.

70) London Proc. Roy. Soc. 47 (1890), p. 364

In seiner Abhandlung über die Grösse der Moleküle <sup>71)</sup> hat dann Lord *Kelvin* diese ebenfalls durch Vergleichung der zur Vergrößerung der Wasseroberfläche und zur Verdampfung des Wassers erforderlichen Arbeit also wieder mit Hilfe der Kapillarkonstanten  $H$  und  $K$  (letztere aus der Verdampfungswärme geschätzt) gefunden <sup>71)</sup>.

Die erste genauere Messung der absoluten Grösse der Moleküle wurde von *Loschmidt* (1865) <sup>72)</sup> und später von *Stoney* (1868) mit Hilfe der kinetischen Gastheorie ausgeführt. Aus dieser folgt die Gleichung  $L = \frac{1}{\pi\sqrt{2}ns^2}$ , wobei  $L$  die mittlere Weglänge eines Moleküls,  $s$  dessen Durchmesser,  $n$  die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit bedeutet.  $L$  kann aus dem Reibungs-, Diffusions- und Wärmeleitungskoeffizienten nach *Maxwell*, *Clausius*, *Stefan* u. a. berechnet werden. Eine zweite Gleichung zwischen den beiden Grössen  $n$  und  $s$  erhält *Loschmidt*, indem er aus den Versuchen *Kopp's* über die Molekularvolumina siedender Flüssigkeiten einen Schluss auf das Volumen des von den Molekülen in der Volumeneinheit wirklich erfüllten Raumes zieht. Da letzterer gleich  $4\pi ns^3/3$  ist, so hat man jetzt zwei Gleichungen zwischen  $n$  und  $s$ , aus denen *Loschmidt* für Luft (Stickstoff) findet  $s = 10^{-7}$  cm,  $n = 10^{21}$  bezogen auf den ccm flüssigen Stickstoff.

Die zweite Gleichung zwischen  $n$  und  $s$  erhält Lord *Kelvin* <sup>73)</sup>, indem er Argon zu Grunde legt und annimmt, dass das Volumen des flüssigen Argons gleich dem Volumen  $q^3s^3n$  wäre, welches dessen Moleküle einnähme, wenn ihre Mittelpunkte in Würfeln von der Seitenlänge  $qs$  angeordnet wären. Unter  $q$  ist eine von der Einheit wenig verschiedene Zahl zu verstehen.  $L$  resp.  $ns^2$  wird dabei durch Schätzung des Koeffizienten der Diffusion in sich selbst berechnet. Es ergibt sich für flüssiges Argon pro cm<sup>3</sup>  $n = 8,9 \cdot 10^{19}$ , wenn  $q$  gleich eins gesetzt wird.

Die zweite Gleichung zwischen  $n$  und  $s$  erhält *van der Waals* aus seiner Theorie. In der *van der Waals'schen* Zustandsgleichung der Gase

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

bedeutet  $b$  das Vierfache des von den Molekülen eines Mols wirklich eingenommenen Volumens. Es ist also  $b = 16\pi ns^3/3$ . Zur Bestimmung

71) *Nature*, März 1870; *Thomson and Tait*, Treatise on natural philosophy appendix F, p. 499; *Phil. Mag.* (6) 4 (1902), p. 182.

72) *Wien. Ber.* 52 (1865), p. 395.

73) *Kelvin*, *Phil. Mag.* (6) 4 (1892), p. 197.

von  $b$  sind eine Reihe von Methoden anwendbar, z. B. die Messung der Abweichungen eines Gases von den Gasgesetzen. Am meisten experimentelle Bearbeitung hat die Bestimmung aus kritischem Druck  $\pi_0$  und kritischer Temperatur  $\vartheta_0$  erfahren:

$$b = \frac{1}{8} \cdot \frac{\vartheta_0}{273 \cdot \pi_0}.$$

*Van der Waals* findet für Luft  $s = 2,7 \cdot 10^{-8}$  cm.<sup>74)</sup>

Über Bestimmung der Grösse der Moleküle aus Betrachtungen über Gastheorie oder Kapillarität vergleiche ferner *Jäger*<sup>75)</sup>, *Mache*<sup>76)</sup>, *Müller-Erbach*<sup>77)</sup>, *Galitzine*<sup>78)</sup>, *Wilson*<sup>79)</sup>.

Aus den alten *Volta*'schen Anschauungen über die Kontaktelektrizität folgerte Lord *Kelvin*<sup>80)</sup>, dass der Abstand zweier benachbarter Moleküle für Kupfer und Zink zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-9}$  cm liegen müsse.

Die Grösse der Moleküle wurde bestimmt unter Zuziehung der *Clausius-Mosotti*'schen Formel für die Dielektrizitätskonstante von *Franz Exner*<sup>81)</sup>, aus Betrachtungen über die elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallen von *H. Kohlbrausch*<sup>82)</sup>, über kapillar-elektrische Versuche von *J. Bernstein*<sup>83)</sup>, durch Vergleich der Lösungswärme von Zuckerstaub und massivem Zucker von *Gerstmann*<sup>84)</sup>.

*Rayleigh*<sup>85)</sup> hat auf Grund seiner Theorie der blauen Farbe des Himmels aus der Beziehung zwischen Grösse der kleinsten in der Luft befindlichen Teilchen und deren Brechungsvermögen ebenfalls derartige Schlüsse gezogen. Aus den Beobachtungen von *Zettwuch*<sup>86)</sup>, *Majorana*<sup>87)</sup> u. a. lassen sich folgende Werte erhalten: Es beträgt das Gewicht eines Atomes Wasserstoff (flüssig):  $0,45 \times 10^{-24}$  g, Sauer-

74) Die Continuität etc., 2. Aufl., 1. Teil, p. 115.

75) Wien. Ber. 99, p. 679, 860; 100, p. 245, 493, 1122, 1233; 108 (1891), p. 54; Wien. Monatsh. 3, p. 235.

76) Wien. Ber. 111 (1902), p. 381.

77) Wien. Ber. 109 (1900), p. 9; Ann. Phys. Chem. 67 (1899), p. 899.

78) Ztschr. f. phys. Chemie 4 (1889), p. 417.

79) Chem. News 73 (1896), p. 63.

80) Lord *Kelvin*, Proc. Manchester literary and phil. soc., Januar 1862; Lord *Kelvin* and *Tait*, Treatise on natural philosophy, 2, App. F, 1895, p. 494.

81) Wien. Ber. 91 (1885), p. 850

82) Gött. Nachr. 25. Sept. 1872, p. 453.

83) Ann. Phys. 14 (1904), p. 172.

84) Verh. d. deutsch. phys. Ges. 28. Okt. 1899.

85) *Rayleigh*, Collected papers 1, p. 87.

86) Ricerche sul Bleu del Cielo, Dissertation Rom 1901; Phil. Mag. (4) 6 (1902), p. 199.

87) Phil. Mag. 1901; vgl. Lord *Kelvin* l. c.

stoff (flüssig)  $7,15 \times 10^{-24}$  g, Stickstoff  $6,29 \times 10^{-24}$  g, Gold:  $88,52 \times 10^{-24}$  g. Diese Grössen stimmen mit den Berechnungen Lord Kelvin's vorzüglich überein.

Mit Hülfe einer elektrischen Methode gelangte *Ridout*<sup>88)</sup> auf nicht näher angegebenem Wege für den Durchmesser des Wasserstoffatoms zu dem gleichen Werte.

In jüngster Zeit endlich hat *Planck*<sup>89)</sup> aus der Theorie der elektromagnetischen Strahlung abgeleitet, dass die Masse einer Molekel das  $1,62 \times 10^{-24}$ -fache der Masse des gr-Moleküles beträgt. Diese Ableitung mag noch Hypothetisches enthalten; sie ist aber bisher die einzige, die nicht nur die Grössenordnung, sondern auch einen numerisch ziemlich exakten Wert zu liefern im Stande ist.

**14. Bedeutung der chemischen Atomistik in erkenntnistheoretischer und systematischer Beziehung.** In erkenntnistheoretischer Hinsicht sind gegen die Atomhypothese einige Einwände zu erheben. Zunächst ist die Annahme von über 70 Elementen dem monistischen Gefühl zuwider. Der alte Wunsch, sämtliche chemischen Grundstoffe auf ein einziges Urelement zu beziehen, ist wohl auch heute noch nach der Widerlegung der *Prout'schen* Hypothese durch *Stas* in jedem Chemiker lebendig. Dieses Problem erscheint in jüngster Zeit in neuem Lichte. Man nimmt vielfach an, dass die Elektronen, die Quelle der optischen und elektrischen Erscheinungen, gleichzeitig die lange gesuchte Urmaterie selbst darstellen.

Schwierig ist ferner die Vorstellung, warum die Materie nur bis zu einer bestimmten Grenze teilbar sein sollte. Auch wenn sich die angedeutete elektrische Auffassung der Materie bewähren sollte, würde damit das Problem doch nur auf das elektrische Gebiet hinausgeschoben, aber noch keineswegs gelöst sein.

Noch grösseren Schwierigkeiten begegnet man, wenn man sich überlegt, wie es möglich ist, dass in einer Verbindung durch die blosse Nebeneinanderlagerung der Atome deren Eigenschaften vollständig verschwinden und durchaus neuen Platz machen können. Zudem ist nicht recht zu verstehen, was denn überhaupt von einem Atome übrig bleibt, wenn man ihm seine Eigenschaften nimmt, da diese doch das einzige sind, woran wir ein Element erkennen und von anderen trennen können. Auf diese und ähnliche Überlegungen gestützt wird in neuerer Zeit vornehmlich von *Ostwald*<sup>90)</sup> versucht,

88) Nature 67 (1902), p. 45.

89) Ann. Phys. (4) 9 (1902), p. 629.

90) Grundlinien der anorg. Chemie, Leipzig 1900.

die Thatsachen der Chemie frei von der atomistischen Hypothese zu entwickeln.

Demgegenüber ist jedoch hervorzuheben, dass die atomistische Hypothese sich als Forschungsprinzip bisher stets bewährt hat, wir daher auch keinen Grund haben, vorläufig davon abzugehen. Nur müssen wir uns stets bewusst bleiben, dass wir nur ein Bild gebrauchen, nur eine Analogie mit den thatsächlichen Verhältnissen ausdrücken. Vor allem auf dem Gebiete der organischen Chemie dürfte vorderhand nicht daran zu denken sein, ohne Atomhypothese und ihre Konsequenzen, Valenzlehre und Stereochemie, auszukommen. Zudem muss man sich stets vor Augen halten, dass ja im Grunde genommen in jeder chemischen Formel, die wir benutzen, implicite die ganze Atomhypothese darinsteckt.

Sobald freilich irgend welche Thatsachen erkannt sind, welche mit unserer jetzigen Anschauung nicht vereinbar sind, müssen wir bereit sein, die Hypothese fallen zu lassen, jedoch scheint dazu die Zeit noch keineswegs gekommen. Denn bisher hat die atomistische Auffassung in staunenswerter Anpassungsfähigkeit noch sämtlichen Fortschritten der chemischen Wissenschaft zu folgen vermocht und sich in allen Fällen als denkbar einfachste, anschaulichste und brauchbarste Hypothese erwiesen.

## II. Stereochemie. Von L. Mamlock.

**15. Einleitung.** Als Stereochemie bezeichnet man die Lehre von der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül.

Die Stereochemie stellt eine Entwicklungsstufe der chemischen Atomistik, speziell der Strukturchemie dar, die sich ihrerseits mit der wechselseitigen Verknüpfung der Molekularatome beschäftigt. Während die Strukturlehre sich in ihren Formeln damit begnügte, sämtliche Teile des Moleküls als in einer Ebene liegend anzunehmen, *stellt die Stereochemie das Molekül als ein dreidimensionales Gebilde dar.*

Ihren Ursprung verdankt die Stereochemie der Thatsache, dass die Strukturchemie sich ausser Stande erwies, gewisse Erscheinungen auf dem Gebiete der Isomerie zu erklären.

Unter *isomeren Körpern* versteht man solche, die bei vollkommen gleicher atomistischer Zusammensetzung verschieden sind in ihren Eigenschaften.

Eine Fülle von Isomeriefällen liess sich auf Grund der Strukturlehre durch die Annahme erklären, dass die einzelnen Atome oder Gruppen der betreffenden Verbindungen in verschiedener Reihenfolge