

1/200

1/15

DIE ENTWICKLUNG
DER CHEMIE

IM 19. JAHRHUNDERT.

VORTRAG

GEHALTEN IM HUMBOLDTVEREIN ZU Breslau
ZUR JAHRHUNDERTWENDE

VON

Prof. Dr. FELIX B. AHRENS.

STUTTGART
VERLAG VON FERDINAND ENKE
1900.

Verlag von **FERDINAND ENKE** in Stuttgart.

Handbuch der Elektrochemie

von

Prof. Dr. **F. B. Ahrens.**

Mit 281 Abbildungen. gr. 8. 1896. geh. M. 13.—.

Organische Chemie für Aerzte

von

Prof. Dr. **F. B. Ahrens.**

In zwölf Vorlesungen. 8. 1894. geh. M. 3.—.

Analytische Chemie für Apotheker

von

Prof. Dr. **H. Beckurts.**

Mit 80 Holzschnitten und 2 farbigen Tafeln. gr. 8. 1896. geh. M. 10.—.

Chemische Präparatenkunde

von

DR. A. BENDER und **DR. HUGO ERDMANN,**
Chemiker in Berlin. Prof. in Halle a. S.

— *Zwei Bände.* —

Band I: **Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate**
von **Dr. A. Bender.**

Mit 102 Abbildungen. gr. 8. 1892. geh. M. 12.—.

Band II: **Anleitung zur Darstellung organischer Präparate**
von **Prof. Dr. Hugo Erdmann.**

Mit 41 Abbildungen. gr. 8. 1894. geh. M. 14.—.

Lehrbuch der Chemie

von

Dr. G. Bodländer.

Für Studierende und zum Selbstunterricht.

— *Zwei Bände.* —

I. Band: **Anorganische Chemie.**

gr. 8. 1896. geh. M. 12.—.

Dv 4070

DIE ENTWICKLUNG

DER CHEMIE

IM 19. JAHRHUNDERT.

VORTRAG

GEHALTEN IM HUMBÖLDTVEREIN ZU Breslau
ZUR JAHRHUNDERTWENDE

VON

Prof. Dr. FELIX B. AHRENS.

STUTTGART
VERLAG VON FERDINAND ENKE
1900.



Druck der Hoffmannschen Buchdruckerei in Stuttgart.

Am Schlusse eines Jahrhunderts stellt sich wohl immer der Wunsch ein, zurückzublicken auf die Denk- und Arbeitsweise der Vergangenheit und kritisch zuzusehen, ob der Jahrhundertabschluss zufriedenstellend ist, ob wir in der verflossenen Spanne Zeit vorwärts gekommen sind. Für die Naturwissenschaften zumal ist ein solcher Rechenschaftsbericht umso mehr wünschenswert, als er geeignet erscheint, endgültig festzustellen, ob es mit dem „Zeitalter der Naturwissenschaften“ seine Richtigkeit hat. Mir ist die Aufgabe geworden, heute hier zu schildern, wie die Chemie in den letzten 100 Jahren sich entwickelt hat. Es ist ein schwierig Unternehmen, dieselbe vor einem nicht nur aus Naturforschern bestehenden Auditorium und in einer kurzen Vortragsstunde bewältigen zu wollen, denn in nie zuvor dagewesener Geschwindigkeit haben sich in der Chemie die wichtigsten Ereignisse abgespielt; in raschem Laufe ist die chemische Wissenschaft ihrem und aller Naturforschung Ziele näher gekommen, das geheimnisvolle Walten der Natur im Gesetze zu erkennen und festzuhalten; sie ist lange ihre eigenen Wege gegangen, bis dieselben sie ihrer Schwester, der Physik, wieder in die Arme geführt

und eine Herzengemeinschaft herbeigeführt haben, die die Grenze beider Wissenschaftssphären mehr und mehr zu verwischen im Begriffe ist. Und so unlösbar von der chemischen Wissenschaft ist die chemische Technik geworden, dass es eine Grenze zwischen beiden überhaupt nicht mehr giebt. Ueber welche eine Fülle von Thatsachen, von Erscheinungen, von Gedanken habe ich da zu berichten. Doch es sei versucht, an besonders hervortretenden Marksteinen ein Bild zu entwerfen von dem Ringen grosser Geister nach der Erkenntnis der Wahrheit, von dem Mute der Forscher, denen die Schätze der Erde weder zu tief, noch die glitzernde Sternenwelt zu hoch war, sie in den Bereich ihrer Beobachtungen zu ziehen, von der rastlosen Arbeit, die oft nur mit unendlicher Mühe und grossen Opfern an Zeit und Geld gewonnenen wissenschaftlichen Ergebnisse in technische Prozesse zu verwandeln und sie so dem Dienste der Allgemeinheit zugänglich zu machen.

Wie bei einem Baume die vielen einzelnen sich verzweigenden Aeste alle einem Stamme entspriessen, so sind auch alle Zweige der Chemie aufgebaut auf die für sie alle in gleicher Weise geltenden wissenschaftlichen Grundlagen, und es geziemt sich daher, ihrer an erster Stelle zu gedenken. Aus den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts hatten wir als wichtigste Errungenschaft die durch Lavoisier gewonnene Erkenntnis von der Erhaltung oder Konstanz der Materie übernommen, zu der das geniale, unglückliche Opfer der Revolution durch die Verfolgung des quantitativen Verlaufs zahlreicher chemischer Reactionen gelangt war. Seine Art, mit einer genauen Wage in

der Hand seine Versuche zu verfolgen, wurde epochemachend und führte das quantitative Zeitalter der Chemie herauf, als dessen erste wichtige Frucht eine Unterscheidung von Gemengen und chemischen Verbindungen gezeitigt wurde, die durch das 1801 von Proust aufgestellte Charakteristikum der Verbindungen durch konstante Proportionen, in denen sie stets in gleicher Weise zusammengesetzt erscheinen, festgelegt wurde; diese Erkenntnis erfuhr eine Erweiterung dadurch, dass man in vielen Fällen feststellen musste, dass die Verhältnisse, in denen sich zwei Stoffe miteinander verbinden, zwar immer feststehen, dass jedoch häufig mehrere Verbindungsverhältnisse möglich sind, die sich aber stets in ganzen Vielfachen von 1 ausdrücken lassen. Diese Thatsache fand 1804 ihren Ausdruck durch Dalton in dem Gesetz der „multipeln Proportionen“ und wurde für Richter die Veranlassung, den Verlauf chemischer Reaktionen in Gleichungen zum Ausdruck zu bringen, die wir seither stets bei unseren Arbeiten verwenden und mit Richter „stöchiometrische“ Gleichungen nennen. Das Proportionsgesetz war der Ausdruck bestimmt beobachteter Thatsachen, die eine Erklärung der ihnen zu Grunde liegenden Ursachen forderten. Diese Erklärung lieferte Dalton in dem gleichen Jahre, indem er eine alte philosophische Anschauung der neuen Erkenntnis anpasste. Danach sind alle einfachen Körper bis zu einer gewissen Grenze teilbar; über diese hinaus giebt es keine weitere Teilbarkeit. Diese kleinsten Teilchen nennt er Atome; sie sind materiell, müssen demnach die Eigenschaften der Materie, also vor allem Gewicht besitzen. Die Atome verschiedener

Elemente sind verschieden schwer, und indem Dalton das Gewicht eines Atoms Wasserstoff als des leichtesten Elementes = 1 setzt, kann er die relativen Gewichte der Atome aller Elemente aus ihren Verbindungen feststellen und mit Zahlenwerten belegen. Dieses System Daltons — nicht die von ihm aufgestellten Atomgewichte — ist geblieben bis auf den heutigen Tag; Berzelius schlug zwar bald vor, die Atomgewichte auf Sauerstoff = 100 zu beziehen und verwendete zu deren Bestimmung zum erstenmal eine ziemlich allgemein anwendbare Methode, indem er die relativen Mengen von O feststellte, die sich mit einem gewissen Gewichte anderer Elemente vereinigen. Zu statten kam ihm bei diesen Arbeiten die 1819 von Dulong und Petit festgestellten Beziehungen der spezifischen Wärme und der Atomgewichte der festen Elemente, wonach deren Atomwärmern, d. h. die Produkte aus den spezifischen Wärmern und den Atomgewichten dieser Elemente nahezu gleich sind — sowie die von Mitscherlich 1820 entdeckte Erscheinung des Isomorphismus, wonach chemisch ähnliche Elemente sich in vielen Verbindungen ganz oder teilweise im Verhältnis ihrer Atomgewichte vertreten, ohne dass dadurch die Kristallform verändert wird. Die von Berzelius ermittelten analytischen Ergebnisse sind bewundernswert genau; seine darauf gegründete Atomgewichtstabelle unter Zugrundelegung von O = 100 hat sich aber nicht eingeführt; dagegen ist im Jahre 1898 von der deutschen chemischen Gesellschaft eine Tabelle berechnet und zum Gebrauch vorgeschlagen worden, bei welcher die relativen Gewichte der Atome auf Sauerstoff = 16 bezogen sind. Man ist dabei dem Gedankengange von

Berzelius gefolgt, dass der Sauerstoff mit fast allen anderen Elementen Verbindungen eingeht, so dass deren Verbindungsgewichte unmittelbar mit Bezug auf den Sauerstoff experimentell feststellbar sind, was beim Wasserstoff nicht zutrifft. Bei seiner Verwendung als Einheit hat man vielmehr Umrechnungen vorzunehmen, die bei der Schwierigkeit, wenn nicht Unmöglichkeit der absolut genauen Feststellung des richtigen Verhältnisses $H:O$ zu Ungenauigkeiten führen müssen.

Wie dem auch sei, Daltons Verdienst ist es, Atomgewichte eingeführt und uns ein System geschaffen zu haben, das zu den wichtigsten Errungenschaften der Chemie gehört. Doch nicht ohne Kampf hat es sich diese Stellung errungen. Im Jahre 1805 fanden Gay-Lussac und A. v. Humboldt, dass ein Raumteil Sauerstoff sich mit genau zwei Raumteilen Wasserstoff zu Wasser verbindet, und dass dieses Verhältnis für jede Temperatur gilt. Gay-Lussac verfolgte diese Beobachtung weiter und zeigte 1808, dass Gase sich nicht nur in sehr einfachen Verhältnissen unter einander verbinden, sondern dass auch die stattfindende Volumverminderung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur einem sehr einfachen Gesetze folgt, woraus sich ergibt, dass die Volumgewichte der Gase in einem einfachen Verhältnis zu den Atomgewichten stehen müssen. Dieses Volumgesetz, welches sich als eine starke Stütze der Atomtheorie erweisen sollte, bereitete ihr zunächst insofern Schwierigkeiten, als es mit ihr, wie Dalton sofort richtig einsah, nur vereinbar war, wenn in gleichen Räumen aller Gase eine gleiche Anzahl von Atomen vorhanden wäre. Diese Annahme konnte aber unmöglich gemacht werden. Den Widerspruch versöhnte

1811 Avogadro durch Einführung des Begriffes „Molekül“ als die kleinste, aber noch weiter teilbar zu denkende Masse eines Körpers, die in freiem Zustande existieren kann, und durch die jetzt allgemein anerkannte Hypothese, dass in gleichen Volumen aller Gase eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten ist. Damit war ein Stein des Anstosses für die Daltonsche Atomlehre beseitigt, verhängnisvoller sollte sich ein anderer erweisen. Gleichzeitig nämlich mit Daltons Atombegriff war der als solcher erst 1814 von Wollaston benannte Begriff „Aequivalent“ aufgekommen. Wir verstehen darunter diejenige Menge eines Elements, welche ein Atom Wasserstoff ersetzen oder sich mit ihm verbinden kann. Damals herrschte über diesen Begriff vielfache Unklarheit, die dazu führte, Aequivalent und Atom zu identifizieren, was natürlich nicht angängig und dazu angethan war, die Atomtheorie zu diskreditieren. Es kam hinzu, dass Berzelius sich für die doch einen realen Wert besitzenden Aequivalentgewichte aussprach, und dass das 1833 von Faraday aufgestellte elektrolytische Gesetz, nach welchem durch denselben galvanischen Strom in gleichen Zeiten äquivalente Mengen der Elektrolyte zersetzt werden und die Quantitäten der aus ihnen an beiden Elektroden abgeschiedenen Stoffe im Verhältnis ihrer Aequivalentgewichte stehen — beredtes Zeugnis für den Wert von Wollastons Aequivalentlehre ablegte; so ist es kaum zu verwundern, dass unter dem energischen Einfluss Gmelins gegen Ende der 30er Jahre kaum noch von Dalton und seiner Atomtheorie die Rede war. Zehn Jahre dauerte es etwa noch, bis durch Gerhardt und Laurent die Begriffe Atom, Molekül und

Aequivalent klar formuliert und jedem zu seinem Rechte verholfen war; seit Ende der 40er Jahre herrscht die Atomtheorie wieder souverän. Die von Gerhardt aufgestellten Atomgewichte wurden 1858 mit Ausnahme der der einatomigen Elemente, also des Silbers und der Alkalimetalle, verdoppelt, nachdem Regnault dargethan hatte, dass sie nur dann mit dem Dulong-Petitschen Gesetze in Uebereinstimmung zu bringen wären; sie behielten im grossen und ganzen fortan diese Werte, wenn schon sie im einzelnen im Laufe der Jahre mancherlei Berichtigung erfuhren. Namentlich zeichneten sich in dieser Beziehung die anfangs der 60er Jahre gemachten Arbeiten von Stas aus, die ein Muster von kaum zu übertreffender Exaktheit sind. Stas hatte seine Untersuchungen über die Atomgewichte aus besonderem Grunde angestellt. Bereits 1815 hatte Prout darauf hingewiesen, dass die Atomgewichte der gasförmigen Elemente ganze Vielfache von denen des Wasserstoffs seien und Thomson hatte eine solche Beziehung für alle Elemente nachzuweisen gesucht. Das bedeutete nichts weniger, als den Versuch, alle Elemente, aus denen die bunte Mannigfaltigkeit des Universums sich zusammensetzt, auf ein einziges Urelement, auf eine Urmaterie zurückzuführen. Ein herrlicher Gedanke! Ihn auf seinen Wert zu prüfen, unternahm Stas seine Atomgewichtsarbeiten. Fand er für die verschiedenen Elemente lauter ganze Zahlen, so musste man sie alle als Kondensationen eines Urelementes anerkennen; die Frage ist nicht in diesem Sinne entschieden; die gefundenen Werte kamen wohl häufig ganzen Zahlen nahe, doch waren sie fast stets mit Bruchteilen behaftet. Und doch besteht eine

direkte Abhängigkeit zwischen den Atomgewichten und den Eigenschaften der Elemente, wie durch die aus dem Ende der 60er Jahre stammenden klassischen Arbeiten Newlands, Lothar Meyers und Mendelejeffs nachgewiesen und im periodischen Gesetz in der Form ausgesprochen ist: Die Eigenschaften der Elemente sind periodische Funktionen ihrer Atomgewichte. Diese Erkenntnis hat ihre höchsten Triumphe gefeiert, als Mendelejeff aus seinem System heraus die Existenz dreier Elemente mit allen ihren Eigenschaften prophezeite, die dann thatsächlich in dem von Nilson entdeckten Scandium, dem von Lecoq de Boisbaudran gefundenen Gallium und in dem Germanium von Clemens Winkler mit allen vorausgesagten Eigenschaften entdeckt wurden. Die Methode, die uns von der Existenz des Galliums und des Scandiums ebenso wie von der des Caesiums, Rubidiums, Thalliums, Indiums, Heliums, Argons u. s. w. Kunde gegeben hat, ist unvergänglich an die Namen Bunsen und Kirchhoff geknüpft. Welche lichte Wege sie mit ihrer Spektralanalyse gewiesen, wie sie gewissermassen die Sonne und die glänzenden Sterne zur Erde herabgezogen haben — wer wüsste das nicht! Aber es sei dabei nicht vergessen, dass sie in Wollaston, Fraunhofer, Herschel, Talbot, Brewster, Swan Vorarbeiter hatten, auf die sie sich bei ihren klassischen Untersuchungen stützen konnten, und dass sie in A. Mitscherlich, Plücker, Hittorf, Vierordt, Glan, Krüss u. a. Zeitgenossen fanden, die ihr Werk ausbauen und erweitern halfen.

Doch es ist Zeit, eine andere Richtung chemischer Arbeit ins Auge zu fassen, die mit dem Beginn des neunzehnten Jahrhunderts einsetzte und zwar gleich

mit so unerhörten Erfolgen, dass sie wie ein Märchen aus dem Wunderlande staunendes Entzücken und massloses Wünschen hervorrief. Volta hatte 1800 durch Aufeinanderpacken von Zink-, Silber- und feuchten Pappscheiben eine Säule aufgebaut, mit der er elektrische Ströme von derselben Art, wie sie einige Jahre vorher Galvani beobachtet hatte, hervorrufen konnte. Diese wunderbare Säule, die zur Hervorbringung stärkerer Ströme allmählich sich in den Becher- und Trogapparat und über mancherlei Zwischenstufen in die konstanten Elemente verwandelte, von denen das Bunsenelement (1841) und das auf Poggendorffs Veranlassung konstruierte Chromsäureelement (1842) die bekanntesten sind, erregte sehr bald durch seine chemischen Wirkungen Aufsehen. Ritter in Jena, sowie Nicholson und Carlisle beobachteten, dass unter ihrem Einfluss das Wasser sich in seine gasförmigen Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegte, Davy stellte fest, dass diese Zerlegung mit der Abnahme des Salzgehaltes immer schwieriger wird; Cruikshank, Berzelius, Hisinger fanden, dass Salzlösungen durch den galvanischen Strom zersetzt wurden, derart, dass die Metalle und Metalloxyde an den negativen, die Säuren an den positiven Pol geleitet und abgesetzt würden, und Davy erkannte, dass selbst Gips, Cölestin, Basalt, Lava und Glas etc. in gleicher Weise durch den Strom zersetzt wurden. In rascher Folge sehen wir Silber, Molybdän, Nickel, Kobalt, Eisen, Quecksilber, Gold, Kupfer, Arsen, Blei, Zink aus ihren Lösungen sich elektrolytisch abscheiden, hören den erst in unsern Tagen gebührend beachteten Vorschlag Cruikshanks, den Galvanismus bei der Metallanalyse heranzuziehen, und er-

fahren, dass in Davys Händen die Alkalien, die man für unzerlegbare Elemente hielt, sich unter der Wirkung des elektrischen Stromes spalteten und nun erst die ihnen zu Grunde liegenden wahren Elemente als silberweisse, weiche, sich an der Luft oxydierende und sich entzündende, das Wasser zersetzende Metalle hervortraten. Das war ein Staunen, das war ein Jubel, als diese phänomenale Entdeckung bekannt wurde. Man glaubte nunmehr die Kraft als willenloses Werkzeug in Händen zu haben, die die Verbindungen band und löste, mit ihrer Hilfe hoffte man nunmehr aus allen Verbindungen die ihnen zu Grunde liegenden wahren Elemente mit Eigenschaften, wie sie das Kalium und Natrium zeigten, darzustellen, es konnte nur noch eine Wissenschaft geben — die Elektrochemie. Was sollte die galvanische Säule nicht alles können; man dachte sich die Pole der Erde wie die Pole der Voltaschen Säule; man untersuchte die Leute, die mit der Wünschelrute Wunder thaten, auf galvanische Begabung und — fand sie natürlich; man heilte taubstumm geborene Leute in Massen durch mehrmalige galvanische Sitzungen, kurz der Enthusiasmus, den Davys Entdeckungen erregten, war derart, dass er auch sonst ernst denkenden Forschern die Ruhe zur kritischen Beobachtung raubte, so dass sie sahen, was ihre erhitzte Phantasie ihnen vorspiegelte. Kam doch Berzelius, nachdem er die Amalgame des Baryums, Strontiums, Calciums dargestellt, aus denen Davy durch Destillation die Metalle gewann, und namentlich nachdem er das Ammoniumamalgam entdeckt und daraus die Existenz eines Metalles Ammonium gefolgert hatte, dazu, die Entdeckung der „Mischung des Goldes“ und einer

vorteilhaften Methode zu seiner künstlichen Gewinnung nicht für ausgeschlossen zu halten.

Solche übertriebene Hoffnungen konnte der elektrische Strom nicht erfüllen; und so sank sein Ansehen bald bei den meisten, die ihn vorher nicht genug hatten bewundern können. Es kam eine lange Zeit stiller wissenschaftlicher Arbeit, während welcher allmählich die Gesetze erforscht wurden, denen die galvanischen Ströme gehorchen, in welcher die Prinzipien erkannt wurden, die durch viele Etappen hindurch zur Dynamomaschine und zum Akkumulator führten und uns so die elektrische Energie in beliebiger Menge und Stärke zur Verfügung stellten. Faraday, Lenz, Ampère, Ohm, Kirchhoff, Oerstedt, Pouillet, Pixii, Henry, Ritschel, Stöhrer, Siemens, Wilde, Gramme, Hefner-Alteneck, Grove, Osann, Sinsteden, Planté, Faure, Tudor, alle diese Namen sind für immer mit den Fortschritten der elektrischen Maschinen unlösbar verbunden. In den 30 Jahren, in denen die Dynamomaschinen uns nun mit elektrischer Energie versorgen, hat sich auch für die Elektrochemie vieles geändert. Was der Anfang des Jahrhunderts erträumt, es ist zum guten Teil am Schlusse desselben zur Wahrheit geworden und gross sind die Erwartungen, die die Chemiker in dieser Hinsicht an das 20te Jahrhundert stellen. Auch in die chemische Technik hat der elektrische Strom seinen siegreichen Einzug gehalten. Von allen vor 1870 gemachten Versuchen, elektrochemische Prozesse technisch durchzuführen, ist nur die 1839 von Jacobi und Spencer erfundene Galvanoplastik von Erfolg gekrönt gewesen. Sie liess sich mit relativ schwachen Strömen durchführen, so

dass die galvanischen Elemente als Stromlieferanten allenfalls genügten. Seit Einführung der Dynamomaschinen werden dagegen noch eine Reihe von Metallen ausschliesslich auf elektrischem Wege dargestellt bzw. raffiniert, so die Alkalimetalle Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, dann Kupfer, Aluminium nach einem geistreich durchgeführten Verfahren von Héroult-Kilian, Gold, Silber u. a. Mit vielem Erfolge werden bei der Darstellung von Alkalimetallen die von Wöhler, von Bunsen und Matthiessen ausgearbeiteten Methoden der Zersetzung geschmolzener Chloride angewendet. Auch in viele andere technische Betriebe hat der elektrische Strom eingegriffen, so in die Fabrikation von Soda, kaustischen Alkalien, Chlor und chlorsaurem Kalium, in die Zuckerfabrikation, die Bleicherei, die Gerberei, die Farbenfabrikation u. s. f. Von besonderer Wichtigkeit ist die auf der Wärmewirkung des elektrischen Stromes beruhende Reaktion geworden, deren wissenschaftliche Durcharbeitung im wesentlichen das Verdienst Moissans ist. Ihm ist es gelungen, mittels elektrischer Hitze Kohlenstoff zum Verdampfen zu bringen, Diamanten künstlich darzustellen, Metalle, die bisher stets mit Verunreinigungen behaftet erhalten worden waren, chemisch rein zu gewinnen, eine grosse Zahl von Kohlenstoffmetallverbindungen, sog. Carbide zu erzeugen u. s. w. Zwei dieser Carbide, das Acetylen bildende Calciumcarbid und das in seiner Härte dem Diamanten nahekommende Siliciumcarbid oder Carborundum sind seit einigen Jahren Gegenstand technischer Darstellung. Die Eigenschaft des Calciumcarbids, als Lichtakkumulator zu fungieren, findet in dem Aluminium ein Analogon, indem dieses

Metall die ungeheuren Wärmemengen, die zu seiner Darstellung aus Thonerde nötig sind, gewissermassen latent in sich trägt und jeden Augenblick wieder abzugeben bereit ist. Es beruhen darauf die Goldschmidtschen Verfahren zur Darstellung kohlenstoffreier Metalle aus Gemischen von Metalloxyden und Aluminiumpulver.

Berzelius war, wie wir sahen, durch die Erfolge der Elektrolyse enthusiastiert wie alle seine Zeitgenossen; ihm gab sie die Anregung zu einer geistvollen Hypothese. 1818 veröffentlichte er seinen „Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität“, in welchem er aussprach, dass jeder zusammengesetzte Körper, welches auch die Anzahl seiner Bestandteile sein mag, in 2 Teile zu trennen sei, von denen der eine positiv, der andere negativ elektrisch ist. Bei dieser Gelegenheit beschenkt der geniale schwedische Forscher die Welt mit einer neuen chemischen Zeichensprache, indem er das Atomgewicht eines Elementes durch den Anfangsbuchstaben seines Namens in lateinischer Sprache darstellt; durch Nebeneinandersetzung der Zeichen bringt er die Molekulargewichte der Verbindungen zum Ausdruck und setzt, wenn in einer Verbindung ein Element mit mehreren Atomen vorkommt, die dies angehende Zahl als Index zu dem Zeichen. Gleichzeitig erweitert er die von Guyton de Morveau, Lavoisier, Berthollet und Fourcroy im 18. Jahrhundert begonnene chemische Nomenklatur. Die elektrochemische oder die dualistische Theorie von Berzelius herrschte mehrere Jahrzehnte; allerdings sollte sie anfangs nur in der anorganischen Welt ihre Berechtigung

haben, denn Berzelius erklärte 1819 ausdrücklich, dass in den organischen Verbindungen die Elemente unter dem Einfluss der Lebenskraft ganz andere elektrochemische Erscheinungen zeigen; in der Fäulnis, Verwesung, Gärung etc. sieht er Erscheinungen, welche das Bestreben der Elemente, in ihren normalen Zustand zurückzukehren, beweisen sollen. Diese mystische Lebenskraft bildete eine scheinbar unüberwindliche Schranke zwischen den Verbindungen des toten Mineralreiches und denen der organisierten Pflanzen- und Tierwelt. Zwar kannte man um diese Zeit schon eine grosse Anzahl organischer Verbindungen; doch waren diese alle dem Reiche des Lebens, nicht aber der Retorte des Chemikers entstiegen; so kühn war niemand, an die künstliche Darstellung einer im lebenden Körper entstandenen Substanz zu denken — geschweige denn zu glauben. Da geschah etwas Verblüffendes: beim Eindampfen des Ammoniumsalzes der von Wöhler 1822 entdeckten Cyansäure erhielt derselbe 1828 ein bekanntes Stoffwechselprodukt des tierischen Organismus: den Harnstoff. Da man damals die Cyansäure zu den unorganischen Körpern rechnete, so war Wöhlers Entdeckung kaum fassbar. Eine einfache Reaktion bei völliger Abwesenheit von Lebenskraft hatte aus einer unorganischen Substanz eine organische Verbindung geliefert.

Wer möchte sich wundern, dass nicht von allen diese Entdeckung Wöhlers als das „Morgenrot eines neuen Tages“ begrüsst wurde. Mit diesem poetischen Vergleich beglückwünschte Justus Liebig den glücklichen Freund, — Liebig, der soeben die für die Chemie vielleicht grösste That des Jahrhunderts in Giessen

durch Errichtung eines chemischen Unterrichtslaboratoriums vollbracht hatte. In seinen kleinen Arbeitsräumen sind Fehling, Frankland, Fresenius, Gerhardt, Hofmann, Kopp, Muspratt, Poleck, Regnault, Stenhouse, Varrentrapp, Volhard, Will, Williamson, Würtz etc. erzogen, von dort sind sie hinausgegangen als Liebigs Apostel in alle Welt; allüberall, besonders im deutschen Vaterlande haben sie Arbeits- und Studienlaboratorien errichtet und darin ein Heer von wissenschaftlichen Chemikern gross gezogen, dem die deutsche chemische Industrie ihre erste Stellung in der Welt verdankt. Alle jene Männer finden wir nun als Kämpfer und Förderer der von Liebig in erster Linie kultivierten organischen Chemie wieder. Denn allmählich verlor sich die Scheu vor der Lebenskraft, das Studium der organischen Chemie verhiess die herrlichsten Früchte, und es wurde notwendig, in das Chaos der organischen Verbindungen Ordnung und System zu bringen. Schon kannte man eine Anzahl von Substanzen, die bei gleicher procentischer Zusammensetzung von einander abweichende Eigenschaften zeigten; ein solches Verhältnis hatte z. B. 1823 Liebig zwischen der Knallsäure und Cyansäure festgestellt; Faraday hatte einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung, aber verschiedenen Eigenschaften und doppelter Dichte des ölbildenden Gases entdeckt u. s. f. 1830 findet Berzelius die der Weinsäure gleich zusammengesetzte Traubensäure und bezeichnet diese und die von Liebig beobachtete Erscheinung als Isomerie, während er das Verhältnis der Faradayschen Kohlenwasserstoffe mit Polymerie benennt, um 1841 verschiedene Zustände, in denen ein und derselbe Körper wie z. B. der

Phosphor vorkommen kann, als Allotropie zu erklären. Im allgemeinen betrachtete man die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radikale und verstand unter „Radikal“ den von Sauerstoff befreiten Rest eines Körpers, der die Rolle eines Elementes spielt. In diese Anschauungsweise trugen Wöhler und Liebig Zweifel hinein durch ihre Untersuchung des Bittermandelöls, aus dem sie zum erstenmale eine ganze Anzahl von Substanzen darstellen lehrten, die in einer einfachen Beziehung zu einander standen und in denen allen sie ein sauerstoffhaltiges Radikal „Benzoyl“ annahmen. 1833 gaben Arbeiten von Magnus über die zusammengesetzten Aether Berzelius Veranlassung, seine dualistische Theorie auch auf organische Körper auszudehnen, doch schon ein Jahr später rüttelt Dumas an der Berechtigung dieser Möglichkeit, indem er zeigt, dass in vielen organischen Verbindungen der elektropositive Wasserstoff durch das elektronegative Chlor ersetzt werden kann, eine Thatsache, die von Laurent dahin ergänzt wird, dass das negative Chlor dabei geradezu an die Stelle des Wasserstoffs tritt. Trotz der energischen Einsprache von Liebig und namentlich von Berzelius, der durch solche Anschauungen sein elektrochemisches Gebäude in den Grundvesten erschüttert sieht, stellt Laurent die — ohne Bedeutung gebliebene — Kerntheorie und Dumas seine Typentheorie auf, nach der die chemischen Verbindungen ein einheitliches Ganzes sind, deren Eigenschaften weit mehr durch die Lagerung der Atome als durch deren Natur bedingt sind. Er vergleicht die Substanzen mit einem Planetensystem, in dem die Atome die einzelnen Weltkörper darstellen, die statt durch Gravitation durch

die chemische Affinität zusammengehalten werden; die Atome können durch andere ersetzt werden; bleibt nur die Zahl der Aequivalente und die gegenseitige Stellung der Atome erhalten, so wird das System nicht geändert. Als dann Melsens 1841 zeigt, dass das Chlor der aus Essigsäure erhaltenen Trichloressigsäure wieder durch Wasserstoff ersetzt und so Essigsäure zurückerhalten werden kann, ist die elektrochemische Theorie für die organischen Körper unmöglich geworden. Auch der Begriff der Radikale wird bald ein anderer, als Gerhardt 1843 die organischen Verbindungen durch Paarung zweier Reste entstehen lässt; die Radikale sind nun nicht mehr selbständige, als solche existenzfähige Substanzen, sondern nur Reste von Verbindungen. Wieder einen Schritt vorwärts geht's, als 1851 Williamson die organischen Verbindungen vom Typus H^2O durch Ersatz von Wasserstoff durch organische Radikale ableitet. Die Arbeiten von Würtz über Cyansäureäther, Cyanursäureäther und substituierte Harnstoffe; von A. W. Hofmann über die Amine; von Cahours über die Säurechloride; von Gerhardt über die Anhydride; Williamson über zweibasische Säuren; Gerhardt und Chiozza über Säureamide u. a. führen zur Verschmelzung der Dumasschen älteren und der Resttheorie, die in Gerhardts Typentheorie einen treffenden Ausdruck findet.

Gerhardt fasst auf den von Schiel, Dumas, Kopp u. a. gemachten Beobachtungen, dass bei vielen organischen Verbindungen die einzelnen Glieder einer Art wie die Alkoholsäuren um $n \cdot CH^2$ differieren, dass z. B. die entsprechenden Alkohole für je $1 CH^2$ eine Siedepunktdifferenz von $18^{\circ} C.$ zeigen etc. und fasst daher

die Körper, welche sich in ihrer Zusammensetzung um $n \cdot \text{CH}^2$ von einander unterscheiden, unter der Bezeichnung „homologe“ Reihen zusammen; die Glieder einer jeden derselben zeigen untereinander grosse Aehnlichkeit und ihre physikalischen Eigenschaften ändern sich langsam und stetig.

„Isologe“ Reihen enthalten chemisch ähnliche Verbindungen, deren Zusammensetzungs-differenzen sich aber von $n \cdot \text{CH}^2$ unterscheiden wie Essigsäure und Benzoesäure, und „heterogene“ Reihen endlich umfassen chemisch verschiedene Substanzen, die durch einfache Reaktionen aus einander entstehen können und durch ihre Bildungsweisen verwandt sind. Diese Anordnung der Verbindungen vergleicht Gerhardt sehr passend mit einem Kartenspiel, das sowohl nach Farben wie nach dem Wert der einzelnen Blätter aufgelegt ist. Gerade wie hier jede fehlende Karte durch den leeren Platz ihrem Wert und ihrer Farbe nach bestimmt ist, so sind auch bei den fehlenden Gliedern der chemischen Klassifikation die Haupteigenschaften, Entstehung und Zersetzung im voraus anzugeben. Die Glieder einer und derselben Reihe vergleicht Gerhardt mit 4 Urtypen: H^2O , HCl , H^2 , NH^3 , also mit Wasserstoffverbindungen. Ein Körper, der einem dieser Typen angehörte, musste aus diesem durch Vertretung von H-Atomen durch Radikale entstanden zu denken sein. Alkohole, Aether, Säuren, Anhydride, Salze, Aldehyde, Ketone, sowie auch die entsprechenden Schwefelverbindungen wie Merkap-tane etc. zählt er zum Typus H^2O ; die Chlorüre, Bromüre, Jodüre, Cyanüre zum Typus HCl ; Amine, Amide, Imide, Nitrile, Phosphine zum Typus NH^3 ; und die Kohlenwasserstoffe, die alkohol- und metallhaltigen

Radikale zum Typus H_2 . Diese Gerhardt'sche Theorie hat 1857 durch Kekulé ihren Abschluss mit der Annahme von gemischten Typen gefunden. Die Gerhardt-Kekulé'sche Theorie führte geradewegs zur Valenz- und Strukturchemie, die auch heute noch in Geltung ist. Im Frühjahr 1858 erschien Kekulé's berühmte Abhandlung, in der er die Idee der Typen durch die Annahme einer besonderen Funktion der Atome — ihre Atomigkeit oder Valenz — deutet; es wird die Existenz und der Bindungswert der Radikale durch die Vierwertigkeit der Kohlenstoffatome und ihre Eigenschaft, sich nach einzelnen Affinitätseinheiten gegenseitig zu binden, erklärt. Die organische Chemie wurde damit, anfänglich gegen Kekulé's Willen, in neue Bahnen gelenkt. Die chemischen Formeln hörten auf, nur formale Zeichen zu sein, sie bekamen einen geistigen Inhalt, sie machten Aussagen über die gegenseitige Lagerung der Atome im Molekül, sie wurden zuerst unter der Hand Coupers zu Konstitutionsformeln. Und unaufhaltsam ging es vorwärts. Kekulé lehrte, dass, während in den Petroleumkohlenwasserstoffen und ihren Derivaten der Fettreihe sich kettenförmig die Kohlenstoffvalenzen aneinander reihen, im Benzol eine dichtere, eine ringförmige Lagerungsart angenommen werden müsse. So wurde das Benzol der Ausgang zu einer neuen Chemie, an deren Ausbau sich weitaus die meisten Chemiker der letzten 30 Jahre mehr oder weniger beteiligt haben. Wie das Benzol, so wurde das Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Pyrrol, Pyridin, Chinolin, Indol, Thiophen, Carbazol u. a. m. zu den ringförmig geschlossenen Verbindungen gezählt.

Der Name Benzol lockt zu einer kurzen Charakte-

ristik seiner Geschichte, umsomehr als dieselbe untrennbar mit der Geschichte des Beleuchtungswesens im neunzehnten Jahrhundert verbunden ist. Das Licht, das jenes Säculum bei seinem Eintritt in die Welt erblickte, war jammervoll genug: eine trübe brennende, rauchende, der Wartung stets bedürftige Talgkerze und die Oellampe seligen Angedenkens. Erst durch die Arbeiten Braconnots und namentlich Chevreuls über die Natur der Fette erhielten wir Stearinkerzen, die Chevreul und Gay-Lussac zuerst 1825 fabrikmässig herstellten. Viel Freude haben sie an diesem technischen Betriebe nicht gehabt, denn die Stearinkerzen rentierten erst, nachdem Cambacères geflochtene und gedrehte Dochte und de Milly 1831 Verseifung der Fette mit Kalk und Zersetzen des fettsauren Kalks mit Schwefelsäure eingeführt hatten; die letztere Methode wurde dann später noch verbessert, 1842 durch Zersetzung der Fette mit Schwefelsäure (Wilson) und 1854 mit überhitztem Wasserdampf (Tilghmann, Berthelot, Melsens). Diese letzte Verbesserung war sehr nötig, um die Stearinkerzen konkurrenzfähig zu erhalten gegen die zur selben Zeit auftauchenden Kerzen aus Paraffin, das aus Braunkohlenteer, Bogheadkohle und später auch aus den schottischen Schieferölen und dem sogenannten Erdwachs gewonnen ward; desgleichen traten die aus Braunkohlenteer gewonnenen Photogen und Solaröl Mitte der 50er Jahre und 1859 amerikanisches Petroleum als Beleuchtungsmittel in die Erscheinung, denen allgemeiner in den Wohnhäusern erst erheblich später das Leuchtgas und seit wenigen Jahren das Gasglühlicht, das Acetylen und das elektrische Licht die Herrschaft streitig zu

machen suchten, ein Kampf um Licht, der auch in Zukunft fortgeführt werden wird, bis Tageshelle einst die Nacht durchdringt. In den ersten Jahrzehnten des Jahrhunderts fand auch die Entwicklung der Zündmittel statt. Nachdem bis 1820 in allen Kulturländern Stahl, Feuerstein, Zunder und Schwefelholz oder Schwefelfaden einzige Zündmittel waren, kam 1823 die bekannte Döbereinersche Zündmaschine auf, die jedoch keine grosse Verbreitung gefunden hat; im selben Jahre bahnten sich Röhrechen mit Schwefelphosphor ihren Weg, in welche man dünne Hölzchen tunkte; beim Herausziehen entzündete sich der haftengebliebene Schwefelphosphor an der Luft und entflammte das Holz. 1812 kamen Hölzchen mit einer Zündmasse aus Kaliumchlorat und Zucker von Chancel auf, die durch Eintunken in Schwefelsäure zur oft allerdings explosionsartig verlaufenden Entzündung gebracht wurden. 1832 brachten die Reibzündhölzer von Congreve, bei denen Schwefel durch ein darüber befindliches Gemisch von chlorsaurem Kali und Schwefelantimon entzündet wurde, der dann seinerseits das unter ihm befindliche Hölzchen entflammte, grossen Fortschritt. Seit 1833 existieren die phosphorhaltigen Zündhölzer, die sich schnell die Welt eroberten. Wir Glücklichen, die wir heute in einem Meer von Licht schwelgen, wir können es kaum fassen, dass noch keine hundert Jahre verflossen sind, seit das Leuchtgas zur Beleuchtung verwendet wird. Und doch erst 1802 beleuchtete Murdoch in Birmingham zum erstenmal eine Fabrik mit Steinkohlengas und 1812 findet eine erste Gasstrassenbeleuchtung in London statt; 1826 finden wir sie in Berlin und erst 1847 in Breslau

vorübergehend wurde auch Fettgas und Holzkohlen-
gas zu Beleuchtungszwecken verwendet; doch waren
diese anfangs ganz unlukrativ; das Holzgas ist später
erst von Pettenkofer durch Reinigung und hohe Dar-
stellungstemperatur brauchbar gemacht und für kurze
Zeit in die Praxis lanciert worden, während das Fett-
gas, neuerdings namentlich von Pintsch aus Mineral-
ölen dargestellt, bekanntlich bei uns für die Eisenbahn-
wagenbeleuchtung Verwendung findet, ohne sich auch
dabei viele Freunde oder gar Bewunderer erworben zu
haben. Welches dieser Rohstoffe man auch verwen-
dete, das gewonnene Gas wurde komprimiert und in
eisernen Flaschen, wie sie heute z. B. für flüssige
Kohlensäure gebraucht werden, an die Verbrauchs-
leitung angeschlossen. Jedes Haus, das sich den Luxus
von Gasbeleuchtung gestattete, hatte seine besondere
Gasleitung für sich, an die im Keller die Gasflasche
angeschraubt wurde. Der Bequemlichkeit halber fuhren
morgens Klingelwagen durch die Strassen, die nach
Bedarf leere Gasflaschen abholten und volle dafür an
die Leitung legten. Gasometer, Gasuhr, Reinigungs-
vorrichtungen etc., die einen Centralbetrieb gestatten,
wie wir ihn heute haben, existierten nicht und wurden
erst in den folgenden Jahren durch Samuel Clegg
erfunden. Das Flaschengas war für damalige Ansprüche
ganz vorzüglich, aber es zeigte die üble Eigenschaft,
beim Lagern schlechter zu werden und nach kurzer
Zeit völlig zu versagen; eine Untersuchung, die Fara-
day mit dem verdorbenen Gase vornahm, zeigte ihm,
dass unter dem in der Flasche herrschenden Drucke
aus dem Gase eine Flüssigkeit entstanden war, in
welcher er einen neuen Kohlenwasserstoff erkannte,

dem er nach seiner Zusammensetzung den Namen „Zweifachkohlenwasserstoff“ gab. Diesen selben Körper fand ein Jahr später Mitscherlich bei der Spaltung der Benzoësäure, wir hören den Namen Benzol, sehen sich dasselbe in Nitrobenzol oder künstliches Bittermandelöl und bald darauf 1841 in der Hand des Russen Zinin in Anilin verwandeln. Anilin — Anilinfarben, eine unwillkürliche Ideenassociation! Und in der That, das blosse Wort zaubert vor unsern Geist die ganze Skala der Farbenpracht des Sonnenspektrums. Von einer technischen Verwertung des Benzols konnte natürlich erst die Rede sein, als man es in grossen Massen zur Verfügung hatte; die Darstellung aus komprimiertem Gase oder aus Benzoësäure waren dafür nicht geeignet. Man fand es im Steinkohlenteer, in dem bereits 1834 das Anilin, freilich in seiner Bedeutung unerkannt, von Runge entdeckt war. Der Steinkohlenteer wurde schon im achtzehnten Jahrhundert bei Sulzbach beim Verkoken von Kohlen gewonnen; doch wurden die ursprünglich geschlossenen Oefen allmählich durch die seit 1780 in Duttweiler gebräuchlichen offenen, meilerartig gemauerten Feuerstätten verdrängt und damit hörte die Gewinnung der Nebenprodukte bei dem Verkokungsprozess wieder auf. Als man dann Leuchtgas durch trockene Destillation der Steinkohlen darstellte, musste man Teer und Ammoniakwasser als lästige Nebenprodukte mit in den Kauf nehmen; um doch etwas damit anzufangen, schlug 1815 Accum vor, Teer zu destillieren und aus gewissen Fraktionen Firnisse zu machen. 1838 gewann man dann Kreosotöle zum Imprägnieren von Holz daraus, 1846 Fleckwasser (Ben-

zin). Zehn Jahre später beobachtete Perkin, der als Assistent A. W. Hofmanns dessen sorgfältige Arbeiten über Anilin aus eigener Anschauung kannte, dass Salze dieses Körpers mit Kaliumbichromat einen schwarzen Farbstoff bilden, der ohne jede Beize auf der Faser haftet. Als Mauveine oder Tyrian Purple kam schon 1857 dieser erste Anilinfarbstoff in den Handel; bald folgte das Fuchsin, das von E. Verguin zuerst technisch dargestellt wurde, und dann ging es rastlos weiter. Zinins, Fritzsches, A. W. Hofmanns Arbeiten, im Verein mit Kekulé's geistvoller Theorie über die Benzolkonstitution zauberten ein ganzes Heer glänzender bunter Anilinfarben hervor. Es entstand eine neue Industrie, die schnell zu hoher Blüte und grossem Ansehen gelangte. Benzol, das Ausgangsmaterial für alle die Anilinfarben, wurde nunmehr samt seinen Homologen Toluol, Xylol etc., nebst Naphtalin, Anthracen, Phenolen u. a. aus Teer gewonnen, der in wiederum geschlossenen Oefen mit Siemens'scher Regenerativfeuerung in grossen Quantitäten bei der Koksfabrikation entsteht; neue Mengen von Benzolkohlenwasserstoffen sind dazu gekommen, die in dem in den Kokereien zum Heizen verwendeten Steinkohlengas enthalten und daraus durch Waschen mit schweren Teerölen zu gewinnen sind. Unmöglich ist es, auch nur in grossen Zügen ein Bild von der Entwicklung der Teerfarbenindustrie zu geben, unmöglich ist es auch, die Namen der Forscher und Techniker zu nennen, die sich auf diesem schwierigen Gebiete Verdienste erworben haben; es sind deren zu viele, aber stolz dürfen wir darauf sein, dass die meisten derselben Deutsche und fast alle aus deutscher Schule

hervorgegangen sind. Die künstlichen organischen Farbstoffe waren zunächst alle „adjektive“ Farbstoffe, die nur unter Vermittlung einer Beize zum Baumwollfärben zu verwenden waren; erst in neuerer Zeit sind auch direkt ohne Beize auf der Baumwolle haftende „substantive“ Farbstoffe entdeckt, die sich vom Benzidin, Stilben, geschwefelten Basen etc. ableiten.

Nach und nach wurden in dem einst verachteten Teer eine Unmenge von wertvollen Substanzen entdeckt, die in der Hand des Chemikers die merkwürdigsten Wandlungen durchmachten; da entstanden Riechstoffe wie das Vanillin, Heliotropin, und der künstliche Moschus; Süßstoffe wie das Saccharin; Heilmittel aller Art wie das Antifebrin, Antipyrin, die Salicylsäure, eine Menge Schlafmittel und Anästhetica, Jodoformersatzmittel u. s. f.; der wissenschaftlichen Photographie wurden die wertvollsten Dienste durch allerlei Benzolderivate geleistet und auch der Kriegsgott fand seine Rechnung; Nitrostärke, Pikrinsäure, Schiessbaumwolle — 1846 von Schönbein in Basel und gleichzeitig von Böttger in Frankfurt a. M. entdeckt — lieferten die in den letzten Jahren zu technischer Vollkommenheit und zur Einführung in die Heere gelangten rauchlosen Pulver, nachdem schon seit 1863 das bereits 16 Jahre vorher von Sobrero entdeckte Nitroglycerin durch Nobel industriell verwertet und als Dynamit seine furchtbaren Wirkungen ausgeübt hatte. Und höher hinauf führten die Wünsche den Chemiker: nachdem sie sich vermessen hatten, das Innere der Natur in Strukturformeln zum Ausdruck zu bringen, wollten sie auch den letzten Schritt noch wagen, künstlich aufzubauen, was die Natur in Pflanze und Tier erzeugt.

Und auch das gelang! Eine Unmenge von natürlichen chemischen Verbindungen wurde durch Synthese erhalten: viele der Pflanzensäuren und Pflanzenbasen, die Düfte des Heliotrops und der Veilchen (Tiemanns Jonon), die Farbstoffe des Krapps und der Indigopflanze u. s. w. u. s. w., sie sind hervorgegangen aus der Retorte des Chemikers. — Auch unsere Kenntnisse über den Verlauf des Stoffwechsels im Tierkörper sind durch die von Liebig begründete physiologische Chemie mächtig gefördert worden; noch vor kurzem gelang es E. Fischer die Chemie der Harnsäuregruppe durch völlige Synthese aller ihrer Glieder zum glücklichen Abschluss zu bringen. Lange schien es, als ob gerade für die wichtigsten Stoffe, die Kohlenhydrate: Zucker und Stärke und für die Eiweissstoffe die Natur sich das Privilegium ihrer Erzeugung nicht wollte rauben lassen, doch sah das neunzehnte Jahrhundert noch den Triumph, dass durch die glänzenden Untersuchungen E. Fischers Sonnenhelle sich breitete über das so lange dunkle Gebiet der Zuckergruppe. Wesentliche Dienste leistete dabei das auch von E. Fischer entdeckte Phenylhydrarin, das die syrupösen oder doch schwierig krystallisierenden Zucker in leicht und sicher zu charakterisierende Krystallverbindungen umzuwandeln gestattete. Und noch ein anderes Problem erfuhr kurz vor Thoresschluss eine erfreuliche Lösung. Das ist die Gärungsfrage. Seit man aus den dreissiger Jahren wusste, dass die alkoholische Gärung durch den Hefepilz bewirkt wird, war die Frage nicht zur Ruhe gekommen, ist die Gärung ein physiologischer, ist sie ein chemischer, ist sie ein phy-

sikalischer Vorgang? So sehr sich gegen Pasteurs vitalistische Hypothese Liebig wendet, so sehr sich M. Traube, Hoppe-Seyler, Nägeli und andere Naturforscher bemühen, den geheimnisvollen Vorgang den allgemeinen chemischen und physikalischen Naturgesetzen unterzuordnen — es fehlte der allein entscheidende Beweis des Experimentes. Dieser ist erst unlängst durch Ed. Buchner dadurch erbracht worden, dass er die Gärwirkung von der lebenden Hefezelle ablöste, so dass die Gärung als chemischer Prozess anzusehen ist, der sich abspielt zwischen einem von der Hefe erzeugten eiweissähnlichen Stoff, der „Zymase“ und Zucker.

Die zahlreichen Synthesen organischer Verbindungen, namentlich auch die Arbeiten auf dem Gebiete der Zuckergruppe und dem der Terpene, das von Wallach besonders fruktifiziert und von A. v. Baeyer durch synthetische Versuche ausgebaut wurde, liessen die Strukturchemie nicht mehr ganz genügend erscheinen zur Erklärung aller beobachteten Erscheinungen. Man fand strukturidentische Körper, die doch nur isomer waren; man sah sich durch Thatsachen genötigt, die Theorie zu erweitern und that das, indem man die Formelbilder aus der Ebene in den Raum verlegte und dabei mit van't Hoff und Le Bel als Grundlage das Kohlenstoffatom in der Mitte eines Tetraeders annahm, von wo aus seine vier Affinitäten sich nach den Ecken des Tetraeders richteten; an die vier Ecken lagern sich dann die andern Atome an. Sind diese vier Atome von einander verschieden, so wird das Kohlenstoffatom asymmetrisch, und eine jede Verbindung, die ein solches asymmetrisches C-Atom enthält, ist optisch aktiv oder lässt sich, aus gleichen Mengen

+ und — drehender Substanz gemischt, durch Pilzwirkung oder geeignete Salze in zwei entgegengesetzt drehende Bestandteile spalten, Thatsachen, die von Pasteur, Lewkowitsch, Ladenburg, E. Fischer und anderen vielfach bestätigt sind. Diese Lehre von der Stereochemie, die von J. Wislicenus, V. Meyer — der das zur Herstellung vieler stereochemischer Verbindungen vorzüglich geeignete Hydroxylamin entdeckte — und anderen ausgedehnt ist, hat sich als sehr fruchtbar für die Erklärung vieler Erscheinungen erwiesen.

Eine andere Reihe von Erscheinungen umfasst die Körper, welchen mit gleicher Berechtigung zwei verschiedene Strukturformeln beigelegt werden können. Diese „Tautomerie“ deutet man durch die Annahme von Bewegungen der Atome zwischen zwei Gleichgewichtslagen.

Weiter wurde man genötigt, den Begriff der Valenz dahin zu erweitern, dass man dieselbe nicht mehr als absolute, konstante Eigenschaft der Elementaratome ansah, sondern als abhängig von der Natur der Elemente und von den jeweiligen Verhältnissen, unter denen sie sich zu Verbindungen zusammenlagern. So liess sich die Annahme der wechselnden Valenz nicht von der Hand weisen.

Diese Betrachtungsweisen führen uns zu den physikalisch-chemischen Problemen der neuesten Zeit. Hatten die Lehren der kinetischen Gastheorie uns die Ursache anormaler Dampfdichten in Dissoziationen der Moleküle bei hohen Temperaturen erkennen lassen, so fand durch diese Dissoziationen auch die Massenwirkung bei den umkehrbaren Reaktionen eine befriedigende Erklärung; es ist anders schwer einzusehen,

warum sich in den gedachten Fällen für jedes gegebene Temperatur- und Druckverhältnis mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand einstellt. Das Gesetz der Massenwirkung ist besonders von den Norwegern Guldberg und Waage durchgearbeitet worden. Von hervorragender Wichtigkeit sind die Uebertragungen der Gesetzmässigkeiten, welche für die Gase schon lange festgestellt sind, auf Flüssigkeiten; so gestattet van der Waals Zustandsgleichung das gesamte Verhalten aller homogenen flüssigen und gasförmigen Substanzen gegenüber Aenderungen des Drucks, der Temperatur und des Volums zum Ausdruck zu bringen. Van't Hoff gelangt sogar dazu, die Gasgesetze allgemein auf Lösungen zu übertragen, indem nach ihm der osmotische Druck einer Lösung dem Druck entspricht, welchen die gelöste Substanz bei gleicher Molekularbeschaffenheit als Gas oder Dampf in gleichem Volum und bei derselben Temperatur ausüben würde. Van't Hoff erklärt damit, warum man Molekulargewichte aus der Siedepunktserhöhung und der Gefrierpunktserniedrigung bestimmen kann. Die letztere, von Raoult und Beckmann ausgearbeitete bzw. vervollkommnete elegante Methode versagte allerdings bei einer grossen Anzahl von Körpern; doch fand Arrhenius den Grund dafür in der Beobachtung, dass die Ausnahmen Elektrolyte sind und in der Annahme, dass Elektrolyte schon in wässriger Lösung teilweise in Ionen zerfallen sind.

Von höchster Wichtigkeit sind endlich die Arbeiten über die Verflüssigung von Gasen geworden. Wie lange ist es her, dass man noch die meisten Gase als permanent, d. h. als nicht zu verflüssigen bezeichnete,

und heute hat diese Bezeichnung jede Existenzberechtigung verloren. 1861 führt Mendelejeff die Bezeichnung „absoluter Siedepunkt“ ein für diejenige Temperatur, bei welcher sowohl die Kohäsion der Flüssigkeit als auch die Verdampfungswärme = 0 ist und bei der sich die Flüssigkeit unabhängig von Druck und Volum in Dampf verwandelt. 1869 fand Andrews zunächst beim Kohlendioxyd, dass dieses Gas oberhalb einer Temperatur von $30,9^{\circ}$ C. durch keinen noch so hohen Druck mehr verflüssigt werden kann, während es unterhalb derselben leicht in den tropfbar flüssigen Zustand übergeht. Diese Temperatur von $30,9^{\circ}$ nannte Andrews die „kritische Temperatur“ der Kohlensäure, der ein „kritischer Druck“ von 73 Atmosphären entsprach. Die Existenz einer kritischen Temperatur und ihre aus Unkenntnis unterlassene Berücksichtigung ist die Ursache, dass man so lange Zeit die meisten Gase für permanente erklären musste. Heute sind durch die Bemühungen Pictets, Cailletets, Wroblewskis, Olszewskis, Dewars und Lindes nicht nur die meisten Gase verflüssigt, man hat sogar den Wasserstoff, den Sauerstoff und die atmosphärische Luft in festen Zustand zu bringen vermocht. Die flüssige Luft, die auch in weiteren Kreisen Aufsehen erregt hat, und die ihrer technischen Verwertung entgegensteht, hat Raleigh und namentlich Ramsay zur Entdeckung einer ganzen Anzahl neuer Elementarbestandteile der Atmosphäre, nämlich des Argons, Metargons, Heliums, Neons, Xenons und Kryptons verholfen. Diese Elemente harren noch ihrer endgültigen Einreihung in das periodische System der Elemente.

In dem Steinkohlendestillate der Gasanstalten und Kokereien trafen wir auch Ammoniakwasser an. Lange unbeachtet als lästiges Nebenprodukt, wurde es plötzlich ein wichtiger Stickstoffspender für die Landwirtschaft, nachdem Liebig auf die Notwendigkeit hingewiesen hatte, dass man dem Boden an Mineralbestandteilen zurückgeben müsse, was man ihm durch die Ernte entzieht, dass man andernfalls Raubbau treibe, der in dem Nachlassen der Ertragfähigkeit sich bitter rächen müsse. Auf diese Mahnung hin, die durch quantitative Analysen unterstützt war, begann die Fabrikation künstlicher Dünger. In Stassfurt-Leopoldshall wurden die bis 1860 beiseite geräumten, auf dem Steinsalz lagernden Kalisalze plötzlich zu einem überaus wichtigen Produkt, das in allen Teilen der Welt der Landwirtschaft zu gute kommt; Coprolithen, Guano, Knochen, deren daran gewesenes Fleisch zu Liebig's Fleischextract verarbeitet war — und Mineralphosphate wurden ausgeschlossen und als Superphosphate dem Boden zugeführt; Chilesalpeter und schwefelsaures Ammoniak lieferten den kommenden Generationen den Stickstoff, der zum allerdings kleinen Teil auch durch Unterpflügen von Lupinen und anderen Papilionaceen durch Vermittlung eigentümlicher Knöllchen direkt aus der Luft der Pflanzenwelt zugänglich gemacht wird. Diese künstliche Düngung hat sehr viel auch dazu beigetragen, unsere Rübenzuckerindustrie auf die hohe Produktionsfähigkeit zu bringen, die sie heute besitzt. Als Fabrikationsprodukt ist der Rübenzucker auch ein Kind des 19. Jahrhunderts, denn die erste Rübenzuckerfabrik wurde von Achard 1801 auf dem zu diesem Zwecke vom Grafen Pückler gekauften Gute

Cunern in Schlesien errichtet. Leicht ist es dieser Industrie nicht geworden, gross zu werden, und ohne die rücksichtslose und entschlossene Unterstützung des ersten Napoléon wäre sie möglicherweise in den Kinderschuhen stecken geblieben.

Eine fast tragische Geschichte hat ein anderes bekanntes Produkt: die Soda. Bis zum 19. Jahrhundert nur aus der Asche von Seepflanzen gewonnen, reichte ihre Menge für die sich stetig steigernden Bedürfnisse der Wollwäschereien an Seife nicht mehr aus. Ein Preisausschreiben für ein technisches Verfahren zur künstlichen Herstellung von Soda brachte schon 1791 ein vortreffliches Verfahren von Leblanc, das sich aber erst etwa 30 Jahre später einfuhrte, zu einer Zeit, als sein Erfinder bereits lange bettelarm verstorben war. Erst nachdem Muspratt seit 1824 die künstliche Soda massenhaft an die Seifensieder verschenkte, um sie davon zu überzeugen, dass sie nicht schlechter, sondern besser ist als die natürliche, brach sie sich allmählich Bahn und arbeitete immer günstiger, je mehr sich die Fabrikation der Schwefelsäure durch Einführung moderner Bleikammersysteme (seit 1807), von Gay-Lussac (1837) und Gloverthurn (1859) verbesserte und verbilligte und je mehr die Regenerierung des Schwefels aus den Sodarückständen gelang. Anfang der 60er Jahre mussten zuerst in England die Sodafabriken die sich bei dem Verfahren massenhaft entwickelnde Salzsäure kondensieren, und um sie aus der Welt zu schaffen, machten sie daraus Chlor und Chlorkalk. Es wurde zu ihrem Glücke, denn schon begann Solvay seine sog. Ammoniaksoda auf den Markt zu bringen, welche die von Leblanc an Reinheit

und an Billigkeit übertraf. Heute, da durch elektrolytische Verfahren Soda und Chlor billiger herstellbar ist als nach Leblanc, ist dieses so lange monopolisierte Verfahren unrettbar dem Untergange geweiht. Wenn gewisse Anzeichen nicht trügen, so geht auch das Bleikammerverfahren zur Schwefelsäurefabrikation seinem Ende entgegen, und die Zukunft wird nach Winkler aus den SO^2 -Röstgasen und Luft Schwefelsäureanhydrid und daraus durch Wasser Schwefelsäure jeder Concentration herstellen.

Auch die Ultramarinfarben, deren künstliche Bildung 1817 zuerst in Sodaöfen beobachtet wurde, haben ihre Blütezeit bereits hinter sich, da sie den künstlichen organischen Farbstoffen nicht mehr gewachsen sind.

Ungeheuer sind die Fortschritte, die das 19. Jahrhundert auf den Gebieten der Metallurgie, der Glasfabrikation, der Keramik und der Cementfabrikation aufzuweisen hat, und die meisten derselben sind direkt zurückzuführen auf die bessere Ausnutzung des Wärmewertes der Heizmaterialien in Gasfeuerungen, die in dem durch Vorwärmen von Heizgas und Verbrennungsluft charakterisierten Regenerativsystem von Siemens (1852) ihre höchsten Triumphe gefeiert haben.

Auf den Eisenhütten führten sich allmählich die Kokshochöfen ein, man fing an, den Gebläsewind mit den Gichtgasen zu erhitzen, um in dem Herde eine höhere Temperatur zu erzielen. Die nach dem deutschen Hüttenleiter Faber de Faur in Wasseralfingen verwendeten eisernen Winderhitzer wurden, da sie höhere Temperaturen als 550° nicht vertrugen, seit 1860 durch

solche aus feuerfesten Steinen ersetzt, die von Cowper und Whitwell herrühren, und seit der zweiten Hälfte der 80er Jahre arbeitet kein auf der Höhe der Zeit stehendes Hüttenwerk ohne derartige Winderhitzer. Man lernte aus Roheisen Puddeleisen und Puddelstahl machen; Alfred Krupp lehrte Tiegelgussstahlblöcke von unangehnter Grösse und zu Verwendungszwecken herstellen, an die niemand zu denken gewagt hatte; Jakob Mayer in Bochum zeigte, wie man Formstücke aus Stahl giessen könne; mit Hilfe Siemensscher Regenerativfeuerung erschmilzt Martin 1858 Flusseisen auf dem Herde eines Flammofens. Kurz vorher 1855 war es Bessemer gelungen, in einem birnenförmigen, mit Kieselsäurefutter ausgekleideten Gefässe unglaublich grosse Massen von geschmolzenem Roheisen in wenigen Minuten durch Hindurchblasen von Luft in Flusseisen umzuwandeln, was ein für Deutschland verhängnisvolles Verfahren darstellte, weil es besonders reines Eisen voraussetzt, wie es die meist stark phosphorhaltigen deutschen Eisenerze nicht liefern. Als aber 1879 Thomas statt des sauren ein basisches Kalkfutter verwendete, zeigte es sich, dass das Verfahren nun gerade für die phosphorhaltigen Erze Lothringens, Luxemburgs etc. wie geschaffen war; der Phosphor des Roheisens geht in die Schlacke, die als „Thomaschlacke“ in gemahlenem Zustande als Düngemittel verwendet wird.

Das Zink, das vom Anfang des 17. Jahrhunderts im Harz gewonnen wurde, wurde 1799 bei Tarnowitz als Galmei gefunden, und alsbald begann man in Schlesien mit der Verhüttung des Erzes, nach dem durch hohe Muffeln und grosse Beschickung charakterisierten

„schlesischen“ Verfahren. In der Mitte des Jahrhunderts erlangt die Zinkgewinnung eine steigende Bedeutung, da in Westfalen, Schweden, Südfrankreich, Sardinien, Spanien und Nordamerika Zinkhütten zu arbeiten beginnen. Das meiste Zink wird aus abgerösteter Blende in kleinen, röhrenförmigen Retorten, deren viele in einem Ofen liegen, dargestellt und auch in Schlesien geht man, da der Galmei grösstenteils abgebaut ist, z. T. schon zu diesem System über. Die Entdeckung der Walzbarkeit des spröden Metalles nach dem Anwärmen auf 100—150° durch Hobson und Sylvester in Sheffield 1806 und die Verwendung zum Hohl-guss aller Art, die 1833 Krüger lehrte, trugen viel zur Einbürgerung des Zinks bei.

1818 entdeckten Herrmann und Stromeyer im schlesischen Zinkstaub das Cadmium als neues Metall, das auch heute vorzugsweise auf schlesischen Hütten gewonnen wird.

Nickel wird seit 1824 hüttenmännisch und seit Kurzem auch nach einem hochinteressanten Verfahren von Mond aus Kohlenoxydnickel gewonnen; es findet seine grösste Verwendung in der Galvanostegie, zu Münzen und allerlei Legierungen wie Neusilber, Argentan etc. Seit den 80er Jahren vermag man auch schmied- und schweissbares Nickel sowie Nickelstahl herzustellen.

In der Metallurgie des Bleis sind besonders die Verfahren zu seiner Entsilberung nach Pattinson (1833), nach Parkes und Condurié (1850) bemerkenswert. Silber wurde nach Verfahren von Augustin, Ziervogel u. a. auf nassem Wege gewonnen und für Gewinnung von Gold wurde Plattners Chlorations-

prozess 1848 von Bedeutung. In neuester Zeit machte das eigentümliche Vorkommen des Goldes in Transvaal ganz neue Methoden zu seiner Habhaftwerdung nötig, die von Mac Arthur und Forrest in der Behandlung der pyritischen Erze mit verdünnter Cyankaliumlösung aufgefunden wurden. Dadurch ist nach seiner Produktion Transvaal zum zweiten Goldlande der Welt geworden, das Australien bereits übertroffen und nur noch von Nord-Amerika überflügelt wurde. Wie die Verhältnisse sich nach dem Kriege gestalten werden, ist allerdings nicht abzusehen.

Auch die Platinmetalle traten im Anfange des Jahrhunderts zuerst industriell auf, nachdem Knight die Herstellung schmiedbaren Platins aus Platinsalmiak gelehrt hatte. Von den gewöhnlichen Begleitern des Platins entdeckte 1803 Wollaston Palladium und Rhodium, Tenant 1804 Iridium und Osmium und Claus 1845 das Ruthenium.

Nicht vergessen dürfen wir die Verdienste, die die zunehmende Lesefreudigkeit um die Mitte des Jahrhunderts sich erworben hat. Das Papier aus Lumpen reichte nicht mehr aus, man griff 1845 zum Holzschliff und versteht von 1864 Cellulose aus Holz der Papierindustrie dienstbar zu machen. Die enormen Erfolge, welche die Chemie auf dem Gebiete der Veredelung der Pflanzenfaser erzielt, können nur angedeutet werden. Die Behandlung der Baumwolle mit starker Alkalilauge nach Mercer, die damit erzielten Krepp- und Seideneffekte, Chardonnets künstliche Seide und endlich die Viscose mit ihrer mannigfachen Verwendung sind glänzende Beweise industrieller Tüchtigkeit.

Ein Ereignis von ganz besonderer Wichtigkeit war

1867 die Gründung der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin, deren „Berichte“ schnell eine Centralstelle für alle bemerkenswerten wissenschaftlichen Publikationen der Welt wurden, wie sie keine andere Wissenschaft ihr eigen nennt.

Wir sind am Ende unserer freilich nicht lückenlosen Umschau. Sie hat aber wohl gezeigt, dass die Chemie in Wissenschaft und Technik gleich gross in ihren Erfolgen dasteht, dass das neunzehnte Jahrhundert eine innige Gemeinschaft zwischen wissenschaftlicher Forschung und industrieller Arbeit geschaffen hat, die beiden zum höchsten Vorteil gereicht. Und wenden wir von der Vergangenheit den Blick in die Zukunft, so schimmert sie uns verheissungsvoll entgegen in der Aussicht auf neue glänzende Thaten der Chemie zum Heile der Menschheit.



B. h. m.

✓

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Die künstlichen Fiebermittel

von

Dr. Hugo Bunzel.

Für Chemiker, Apotheker und Aerzte.

gr. 8. 1898. geh. M. 4.—.

Handbuch der analytischen Chemie

von

Prof. Dr. A. Classen.

I. Teil: **Qualitative Analyse.** Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 1 Spectraltafel. 8. 1896. geh. M. 6.—

II. Teil: **Quantitative Analyse.** Vierte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 75 Holzschnitten. 8. 1891. geh. M. 9.—.

Lehrbuch der Chemie für Pharmaceuten

von

Director Dr. B. Fischer.

Mit besonderer Berücksichtigung der Vorbereitung
zum Gehilfen-Examen.

Vierte vermehrte Auflage. Mit 105 in den Text gedruckten Holzschnitten.
gr. 8. 1900. geh. M. 15.—; in Leinwand geb. M. 16.20.

Lehrbuch der Mineralogie

von

Prof. Dr. F. Klockmann.

Für Studierende und zum Selbstunterricht.

Zweite umgearbeitete Auflage. Mit 498 Textfiguren. gr. 8. 1900.
geh. M. 15.—; in Leinwand geb. M. 16.20.

Verlag von **FERDINAND ENKE** in Stuttgart.

S. LEVY's
Anleitung zur Darstellung
Organisch-chemischer Präparate.

Herausgegeben von
Privatdocent Dr. A. BISTRZYCKI.

→: *Dritte neu bearbeitete und erweiterte Auflage.* ←
Mit 35 Holzschnitten. 8. 1895. geh. M. 4.—; in Leinwand geb. M. 5.—.

Theoretische Chemie

von

Prof. Dr. W. Nernst.

Vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel u. der Thermodynamik.
Zweite Auflage. Mit 36 in den Text gedruckten Abbildungen.
gr. 8. 1898. Preis geheftet M. 16.—; elegant in Leinwand gebunden M. 17.—.

Hilfsbuch für chemische Praktikanten

von

Dr. B. Philips.

Mit 263 in den Text gedruckten Holzschnitten. gr. 8. 1897. Preis M. 8.—.

**Ueber die Erforschung der Konstitution
und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide**

von

Privatdoc. Dr. J. Schmidt.

gr. 8. 1900. geh. M. 7.—.

Einführung in das Studium
der

BACTERIOLOGIE

und Anleitung zu bacteriologisch. Untersuchungen für Nahrungsmittelchemiker

von

Docent Dr. A. Stavenhagen.

Mit 83 Abbildungen. 8. 1895. geh. M. 4.—.

Hoffmannsche Buchdruckerei, Stuttgart.