

VII.

Die Entwicklung in theoretisch-chemischer Hinsicht von der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts bis zur Gegenwart.

Entwicklung des Valenzbegriffes. — Die Strukturtheorie. — Der Streit über die konstante oder wechselnde Valenzzahl. — Periodisches System der Elemente. — Die elektrolytische Dissoziationstheorie von Arrhenius. — Einige wichtige Fortschritte der experimentellen Chemie im neunzehnten Jahrhundert. — Biographische Notizen von einigen in der späteren Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts hervortretenden Persönlichkeiten.

Die Entwicklung des Valenzbegriffes. Die Grundlage der Valenzlehre wurde von *Frankland*¹⁾ in seiner bedeutungsvollen, 1853 erschienenen Abhandlung, *Über eine neue Reihe organischer Körper, welche Metall enthalten*, gegeben. Es scheint eigentümlich, daß die Grundlage der Valenzlehre nicht von den einfachen Verbindungen der anorganischen Chemie, sondern von ziemlich komplizierten, organischen Verbindungen gebildet wurde. Teils auf die Untersuchungen von *Bunsen*¹⁾ über die Kakodylverbindungen gestützt, teils auf Grund eigener Untersuchungen, wies Frankland mit überzeugender Schärfe und Klarheit die Unhaltbarkeit der Paarungstheorie nach. Von dem Gesichtspunkte derselben, sagt Frankland, muß das sauerstoffbindende Vermögen eines Metalles unverändert bleiben, wenn dasselbe an ein Radikal gepaart wird. Franklin zeigt, unter anderem an Zinnäthyl als Beispiel, daß dies nicht der Fall ist. Nach der Paarungstheorie sollte das Zinnäthyl sich wie das Zinn selbst ver-

¹⁾ Seite 197 ff.

halten und also mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen vereinigt werden können, das Zinnäthyl kann aber nicht mehr als ein Äquivalent von diesem Elemente aufnehmen.

Diese und ähnliche Verhältnisse werden von Frankland in der Weise erklärt, daß die sogenannten gepaarten Verbindungen Derivate anorganischer Verbindungen seien und aus demselben in der Weise entstehen, daß Sauerstoffäquivalente von Kohlenwasserstoffradikalen ersetzt werden. Zinnäthyl oxyd faßt Frankland als ein Zinnoxid auf, wo das eine Sauerstoffäquivalent von dem Äthylradikale ersetzt wurde, Kakodyloxyd als eine arsenige Säure und Kakodylsäure als eine Arsensäure, worin zwei Sauerstoffäquivalente von Methylradikalen ersetzt werden. Diese Anschauungsweise überträgt nun Frankland auf eine Menge organischer wie anorganischer Verbindungen und betrachtet die dabei zutage tretende Gesetzmäßigkeit als eine bei den Elementen vorhandene Grundeigenschaft. Frankland hebt hervor, daß, wenn man die chemischen Verbindungen überblickt, man schon bei einer oberflächlichen Betrachtung eine Symmetrie ihrer Formeln beobachtet. So zeigen Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen die Geneigtheit, mit anderen Elementen Verbindungen zu bilden, in welche 3—5 Äquivalente der letzteren eingehen. Das Äquivalentverhältnis 1 : 3 hat man in den Verbindungen NO_3 , NH_3 , NJ_3 , PO_3 , PH_3 , PCl_3 , SbO_3 , SbH_3 , SbCl_3 , AsO_3 , AsH_3 , AsCl_3 usw. Das Äquivalentverhältnis 1 : 5 findet sich in den Verbindungen NO_5 , NH_4Cl , NH_4J , PO_5 , PH_4J usw. Es wurde hierdurch zum erstenmal der Satz ausgesprochen, daß die Elementatome eine innerhalb enger Grenzen wechselnde, aber bestimmte Sättigungskapazität besitzen. Bei den angeführten Elementen wurde dieselbe durch die Zahlen 3 und 5 ausgedrückt. Durch diese Auffassung hat Frankland die Anregung zu Spekulationen gegeben, die seither den Mittelpunkt der chemischen Forschung gebildet haben.

Über die Valenz des Kohlenstoffs der Alkoholradikale,

des in eigentlicher Meinung organischen Elementes, wurde erst ziemlich lange danach eine bestimmte Auffassung ausgesprochen. Anstatt aus den Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffes Schlüsse auf die Grundeigenschaften dieses Elementes zu ziehen, ging man einen viel mühsameren Weg und erhielt die Lösung dieser Frage durch das Studium von Verbindungen mit kohlenstoffhaltigen Radikalen. Von den Untersuchungen, die geeignet waren auf diesem Gebiete Licht zu verbreiten, sind besonders erwähnenswert die Untersuchungen von Berthelot¹⁾ über Glyzerin. In seiner 1858 erschienenen Abhandlung, *Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffes*, behandelt Kekulé¹⁾ dieselbe Frage. Als Stütze seiner Auffassung von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes hebt er hervor, daß, wenn man die einfachsten Verbindungen betrachtet, die der Kohlenstoff bildet, z. B. CH_4 , CH_3Cl , CCl_4 , CHCl_3 , COCl_2 , CO_2 , CS_2 und CHN , deutlich hervorgeht, daß die kleinste Quantität Kohlenstoff, die in einer Verbindung enthalten sein kann, d. h. ein Atom, stets vier Atome eines einatomigen oder zwei Atome eines zweiatomigen Elementes bindet. Der Kohlenstoff muß deshalb als vieratomig angesehen werden. Man sieht, daß der Gedankengang von Kekulé hier ganz derselbe ist wie derjenige von Frankland, als er die Drei- bis Fünfatomigkeit des Stickstoffs, Phosphors, Antimons und Arsens bewies. Das große Verdienst von Kekulé liegt darin, daß er die Auffassung der Atomigkeit des Kohlenstoffes zu der Auffassung der Art erweiterte, wie in einem organischen Stoffe zwei oder mehrere Kohlenstoffatome an einander gebunden sind. Die unmittelbare Folge dieser Spekulationen von Kekulé war die Lehre der Atomverkettung in den chemischen Verbindungen.

Die Strukturtheorie. Nachdem Frankland die

¹⁾ Seite 197 ff.

Eigenschaften der Grundstoffe, die wir *Valenzen* nennen, nachgewiesen hatte, wurde die Typentheorie, welche die organischen Verbindungen auf einige wenige Muster bezog, völlig ohne Bedeutung. Die Typen waren ja nichts weiter als Wasserstoffverbindungen von ein-, zwei- und dreiatomigen Elementen. An Hand dieser Auffassung Franklands von der Sättigungskapazität kam man zu der Vorstellung, daß die Elementaratome in verschieden hohem Grade miteinander verbunden sein können, und daß hierbei ein Austausch und ein Verschwinden von Affinitäten stattfinden kann. Dieser Gedankengang wurde zuerst von Kekulé entwickelt und hierdurch die Grundlage der *Strukturtheorie* gelegt.

Ehe irgendeine wirkliche Klarheit der Auffassung über Valenzen sich geltend machen konnte, mußte volle Gewißheit über die Größe der Atomgewichte herrschen. Insbesondere mußte der Unterschied zwischen Atom und Äquivalent bei mehratomigen Elementen scharf festgestellt werden. Von 1858 an begann eine gewisse Ordnung in den Zustand der Unsicherheit zu kommen, dank den Bemühungen des italienischen Chemikers *Cannizzaro*¹⁾, obgleich seine Bestrebungen nur allmählich Früchte tragen sollten. In seiner Abhandlung *Sunto di un corso di filosofia chimica* behandelt Cannizzaro die zur Ermittlung der Atomgewichte der Grundstoffe angewandten Methoden kritisch und hebt die Festsetzung der Gasdichte als sicheren Ausgangspunkt hervor. Ferner setzt er auseinander, inwiefern die spezifischen Wärmen der Metalle zur Bestimmung ihrer Atomgewichte dienen können. Dieselben seien von Gerhardt im allgemeinen ganz falsch angegeben. Nachdem die wirklichen Atomgewichte festgestellt waren, konnte die Lehre von der chemischen Wertigkeit der Grundstoffe wesentlich erweitert werden. Im Anfang wurde diese Lehre hauptsächlich auf die Kohlenstoffverbindungen angewandt, die der Gegenstand des eifrigsten Studiums waren. Je mehr die Auffassung von der

¹⁾ Seite 197 ff.

Atomigkeit der Elemente in den Vordergrund drang, je notwendiger wurde es, die Ursache dieser Grundeigenschaft der Elemente kennen zu lernen.

Der Streit über die konstante oder wechselnde Valenzzahl. Die zahlreichen Untersuchungen über die verschiedenen Atomigkeiten der Elemente gaben notwendigerweise als Resultat die Annahme, daß jedes Element eine gewisse maximale Sättigungskapazität besitze, ohne daß niedrigere Sättigungsstufen deswegen ausgeschlossen sind. Einer derartigen Auffassung, die schon von Anfang an von Frankland ausgesprochen worden war, schlossen sich viele hervorragende Chemiker, wie *Wurtz*, *Williamson*, *Kolbe* u. a. an. *Erlenmeyer* hat in seinem *Lehrbuch der organischen Chemie* dieser Auffassung besonders kräftig Ausdruck gegeben, indem er annimmt, daß jedes Element eine maximale Valenz besitze oder mit einer bestimmten Anzahl von Affinivalenzen oder Affinitätspunkten ausgerüstet sei, wovon jedoch in vielen Fällen nur ein Teil mit den Affinivalenzen anderer Elemente verbunden ist. Im Ammoniak sind z. B. von den fünf Affinitätspunkten des Stickstoffs nur drei betätigt, im Chlorammonium dagegen alle fünf. Gegen diese Auffassung von dem Wechsel der Valenz trat in erster Linie *Kekulé* auf. Er hob aufs kräftigste hervor, daß die konstante Atomigkeit der Elemente eine fundamentale Eigenschaft der Atome ist, ebenso unveränderlich wie die Atome selbst.

Die Verschiedenheit der Auffassung über die Frage, ob die Elemente eine konstante oder variable Atomwertigkeit besitzen, die sich im Anfang geltend machte, ist während der fortschreitenden Entwicklung der Strukturlehre immer mehr verwischt worden. Eine Menge Tatsachen haben die Annahme einer innerhalb bestimmter Grenzen wechselnder Atomwertigkeit erzwungen. Durch die Annahme, daß die höchste Atomwertigkeit eines Elementes, die Maximalvalenz, als die normale zu betrachten sei, und

daß die niedrigeren Atomwertigkeiten darauf beruhen, daß gewisse Affinivalenzen ruhend (nicht aktiv) sind, hat man versucht, die beiden einander widersprechenden Ansichten zu vereinigen.

Die fernere Entwicklung der Strukturlehre. In der Geneigtheit der Kohlenstoffatome, unter gegenseitigem Austausch einer, zweier oder dreier Affinitäten sich miteinander zu verbinden, fand man eine nahe zur Hand liegende Erklärung der großen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen. Daß andere Elemente, z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Chlor, in derartige Kohlenstoffkomplexe eintreten konnten, wurde dadurch erklärt, daß die freien Affinitäten der Kohlenstoffatome hierbei in Anspruch genommen wurden von den Affinitäten der hineintretenden Atome. Man betrachtete die in solcher Weise entstandenen Verbindungen von Kohlenstoffatomen miteinander und mit anderen Elementen als *Atomverkettungen*. Indem man versuchte, die Elemente in Übereinstimmung mit ihren Sättigungskapazitäten in geeigneter Weise miteinander zu kombinieren, fand man einen Ausgangspunkt zur Beurteilung der Struktur der organischen Verbindungen. Die anorganischen Verbindungen bereiteten, weil weniger kompliziert, in dieser Hinsicht im allgemeinen keine Schwierigkeiten. Die Strukturformeln, die man hierbei erhielt, führten aber oft zu einer gewissen Überschätzung, weil sie als Symbole der räumlichen Anordnung innerhalb der fraglichen Moleküle aufgefaßt wurden. Daß die Strukturformeln in dieser Weise nicht aufgefaßt werden dürfen, wurde von Chemikern, wie *Kolbe*, *Butlerow*¹⁾ u. v. a., mit großer Schärfe betont. Hat die Strukturtheorie also derartigen hohen Anforderungen nicht entsprechen können, so verdanken wir derselben doch andererseits die glänzende Entwicklung der organischen Chemie seit der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts. Ein ausgezeichnetes Beispiel bildet die von Kekulé im Jahre 1867 auf-

¹⁾ Seite 197 ff.

gestellte Theorie der Konstitution von Benzol und Benzolderivaten.

Der hauptsächlichliche Inhalt dieser Theorie kann folgendermaßen resümiert werden:

1. Die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome im Benzol und ebenso das Vorhandensein von drei isomeren Biderivaten wären unerklärlich, wenn man annehmen würde, daß die Kohlenstoffatome im Benzol zu einer offenen Kette wie in den Methanderivaten verbunden sind. Die Bedingung, daß die sechs Kohlenstoffatome im Benzol völlig gleichwertig sein müssen, wird durch die Annahme erfüllt, daß das erste und das letzte Kohlenstoffatom einer sechsgliedrigen Kette einander binden, wodurch ein geschlossener Ring entsteht.

2. Weil alle Kohlenstoffatome durch diese Art der Bindung gleichförmig gruppiert werden, sind sie auch imstande, sechs Wasserstoffatome völlig symmetrisch zu binden. Die im Anschluß hieran aufgestellte Benzolformel erklärt die Entstehung von drei isomeren Biderivaten, wenn jedes Kohlenstoffatom nur ein Wasserstoffatom bindet, wodurch eine zusammenhängende Kette von CH-Gruppen erhalten wird.

3. Daß die Kohlenstoffatome im Benzol einen geschlossenen, sechsgliedrigen Ring bilden, geht auch daraus hervor, daß Benzol nur sechs Atome Wasserstoff oder Halogen addieren kann nicht mehr.

4. Wird Benzol als reguläres Sechseck gezeichnet, wo jede Ecke eine CH-Gruppe bedeuten soll, so können die Isomeriemöglichkeiten bei sowohl Bi- wie Triderivaten deutlich angegeben werden.

Die Bedeutung des Isomeriebegriffes für die Entwicklung der Strukturtheorie. Bis 1820 wurde in der Chemie der Lehrsatz verkündet, daß Stoffe von gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung auch gleiche Eigenschaften besitzen müssen. Zwar waren damals schon Fälle bekannt, die dieser Auffassung zu widersprechen schienen, z. B. die beiden von Berzelius nachgewiesenen verschiedenen Arten von Zinnoxid, man legte aber diesen Beobachtungen kein großes Gewicht bei, sondern nahm an, daß der Unterschied auf verschiedenen physikalischen Eigenschaften beruhe. So wenig waren die Chemiker auf die Möglichkeit vorbereitet,

daß es Stoffe von gleicher Zusammensetzung, aber chemisch und physikalisch ungleichartig gäbe, daß der erste entdeckte Isomeriefall auf dem organischen Gebiete anfangs als Irrtum galt.

Liebig hatte 1823 gefunden, indem er seine Analyse von knallsaurem Silber mit der von *Wöhler* im Jahre vorher ausgeführten Analyse von cyansaurem Silber verglich, daß die Analysenresultate beider Verbindungen völlige Übereinstimmung zeigten. Da *Liebig* seiner eigenen Genauigkeit ganz sicher war, nahm er anfänglich an, daß *Wöhler* einen Fehler begangen hätte, und analysierte deshalb das cyansaure Silber von neuem, um die Genauigkeit von *Wöhlers* Angaben zu kontrollieren. Bei der wiederholten Analyse erhielt er jedoch dasselbe Resultat wie *Wöhler*. Man hatte also zwei Stoffe kennen gelernt, die in bezug auf Eigenschaften so verschieden wie möglich waren, und doch die gleiche prozentische Zusammensetzung besaßen.

Berzelius nahm diesen neuen Gesichtspunkten gegenüber eine abwartende Stellung ein, nachdem es aber *Wöhler* im Jahre 1828 gelungen war, den Harnstoff als ein Umwandlungsprodukt der gleich zusammengesetzten Verbindung Ammoniumcyanat darzustellen, machten er und andere Chemiker sich mit dem Vorhandensein derartiger Verbindungen immer mehr vertraut. Durch seine eigenen Untersuchungen über die gleiche Zusammensetzung der Salze der Weinsäure und Traubensäure wurde *Berzelius* von der Richtigkeit dieser Auffassung überzeugt und schlug vor, Verbindungen mit diesen Eigenschaften isomer zu nennen. Bald bekam er den Anlaß, die Tragweite dieses Begriffes näher zu präzisieren und unterschied dann, in derselben Meinung, wie es heute noch geschieht, zwischen Metamerie und Polymerie als Spezialfälle von Isomerie. Aus vielen Äußerungen von *Berzelius* geht hervor, daß er die Ursachen der Isomerieerscheinungen bei organischen Verbindungen deutlich auffaßte. *Berzelius* galten nämlich die gleich zusammengesetzten Verbindungen

isomer, bei welchen die Elementaratome sich zu zusammengesetzten Radikalen in verschiedener Weise gruppiert hatten.

Nachdem die Strukturlehre allgemeineren Anschluß gewonnen hatte, konzentrierten sich die Bestrebungen der Chemiker auf die Aufgabe, innerhalb des Gebietes der organischen Chemie die größtmögliche Anzahl isomerer Verbindungen darzustellen und die Struktur dieser Verbindungen festzustellen. Bevor die Benzolverbindungen das Interesse der Chemiker in so hohem Grade mit Beschlag belegt hatten, war man eifrig bemüht, die verschiedenen Atomgruppierungen innerhalb der Moleküle der isomeren, aliphatischen Verbindungen festzusetzen und in befriedigender Weise zu erklären. Man suchte z. B. die rationellen Zusammensetzungen von Propylamin und dem isomeren Trimethylamin, die Ursache der Metamerie zwischen Diäthyloxyd und Methylpropyloxyd usw. zu ermitteln. Die zwischen diesen und anderen gleichartigen Verbindungen vorhandene Isomerie, auf einer verschiedenen Verkettung der Kohlenstoffatome beruhend, hat man *Kernisomerie* genannt.

Unter den sogenannten aromatischen Verbindungen fand man inzwischen einige andere Isomeriefälle, die auf eine verschiedene Atomverkettung innerhalb der Radikale nicht zurückgeführt werden konnten. Kekulé gibt in seiner Benzoltheorie an, daß die Ursache der verschiedenen Eigenschaften der Disstitutionsderivate des Benzols die verschiedene Stellung der substituierenden Atomgruppen sei, eine Art von Isomerie, die später *Stellungs-* oder *Ortisomerie* genannt worden ist. Es zeigte sich indessen, daß man zuweilen organische Verbindungen auf findet, deren Zusammensetzung auf Grund ihrer Reaktionen durch zwei verschiedene Strukturformeln gleich gut dargestellt werden können. Dies Verhalten ist *Tautomerie* oder *Desmotropie* genannt worden und kann als eine besondere Art von Isomerie zwischen zwei ineinander leicht übergehenden Formen aufgefaßt werden.

Bei den Versuchen, die Konstitution organischer Verbindungen festzustellen, lernte man allmählich einige Fälle kennen, wo zwei oder mehrere Verbindungen, welche völlig gleichartige Struktur besaßen, doch verschiedene, gewöhnlich physikalische Eigenschaften zeigten. Eine derartige Verschiedenheit der Eigenschaften hatte *J. Wislicenus*¹⁾ bei den beiden strukturidentischen Gärungs- und Paramilchsäuren festgestellt. Eine Erweiterung des Isomeriebegriffes war also notwendig, und diese neue Art der Isomerie erhielt den Namen Geometrische Isomerie oder Alloisomerie.

Wislicenus deutete diese und andere ähnliche Isomeriefälle mit Hilfe einer Anschauungsweise, die kurz vorher von *Le Bel*²⁾ und von *van t'Hoff*³⁾ fast gleichzeitig in die Chemie eingeführt worden war. Diese Anschauung war in erster Linie dazu bestimmt, die optische Aktivität gewisser isomerer Verbindungen zu erklären. Man stellte sich das Kohlenstoffatom als Mittelpunkt eines Tetraeders vor und seine vier Affinitäten gegen die Ecken des Tetraeders gerichtet. Wenn nun dieses Kohlenstoffatom vier verschiedene Atome oder Atomgruppen bindet, wird dasselbe *asymmetrisch* genannt, und eine derartige *Asymmetrie* ist, wie es sich später gezeigt hat, die notwendige Bedingung der Entstehung von *optischer Isomerie*.

Binden zwei Kohlenstoffatome einander mit je einer Affinität, so müssen sie als um die gemeinsame, von den Affinitäten gebildete Achse drehbar gedacht werden. Die Möglichkeit dieser Rotation hört bei einer doppelten oder dreifachen Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen auf. Derartige Isomeriefälle, die auf doppelgebundene Kohlenstoffatome zurückgeführt werden können, wie bei den *Fumar-* und *Maleinsäuren*, sind vorzugsweise von *J. Wislicenus*⁴⁾ und seinen Schülern studiert worden. Alle

¹⁾ Seite 197 ff.

diejenigen Arten von Isomerie, von welchen man hat annehmen müssen, daß sie auf einer verschiedenen räumlichen Gruppierung beruhen, hat man unter der gemeinsamen Benennung *Stereoisomerie* zusammengefaßt. Bei gewissen Arten von Stickstoffverbindungen sind Isomerieverhältnisse beobachtet worden, die mit großer Wahrscheinlichkeit auf sterische Ursachen zurückzuführen sind. Eine Theorie der stereochemischen Verhältnisse des Stickstoffs ist von *Hantzsch*¹⁾ und *Werner*¹⁾ 1891 aufgestellt worden.

Das Studium der isomeren Verbindungen hat zur Entwicklung der Strukturlehre wesentlich beigetragen. Kaum hätte man etwas finden können, was besser geeignet gewesen wäre, die Frage der Konstitution der organischen Verbindungen aufzuklären als eben Versuche, die Ursachen der Isomerieerscheinungen klarzulegen.

Das *periodische System der Elemente*. Die von *Prout* im Jahre 1816 aufgestellte Hypothese, daß die Atomgewichte sämtlicher Elemente ganze Multiplen des Atomgewichtes des Wasserstoffs seien, hat ihre Wirkung lange geltend gemacht, trotzdem sowohl *Berzelius* wie andere hervorragende Chemiker die Unhaltbarkeit der Annahme nachwiesen. Neue Spekulationen über die Beziehung zwischen den Eigenschaften und den Atomgewichten der Elemente traten öfters hervor, erwiesen sich aber wenig fruchtbar. Die Spekulation, die schließlich die größte Tragkraft zeigte, wurde im Jahre 1864 von *Newlands* aufgestellt. Er begnügte sich nicht damit wie einige seiner Vorgänger, nahestehende Elemente in Triaden oder kleinere Serien zu ordnen, sondern er bildete aus sämtlichen Elementen eine Serie, worin sie nach steigendem Atomgewichte geordnet waren. *Newlands* zeigt, daß in dieser Serie in etwa gleichem Abstände voneinander Elemente vorkommen, die in Eigenschaften und chemischen Reaktionen einander sehr nahe stehen. Geht man von einem Element aus, so ist

¹⁾ Seite 197 ff.

das darauffolgende achte der Reihe mit dem ersten Elemente mehr verwandt als irgendeines der dazwischenliegenden. Newlands nannte diese Relation das Gesetz der Oktaven, es gelang ihm aber nicht besonders gut, die angegebene Gesetzmäßigkeit nachzuweisen. Eine mitwirkende Ursache war, daß jedes neuentdeckte Element eine Verückung der Oktavenstellung für jedes der sieben zu beiden Seiten befindlichen Elemente mit sich brachte.

Am deutlichsten tritt die genannte Gesetzmäßigkeit hervor, wenn man die Elemente nach steigenden Atomgewichten ordnet, den Wasserstoff wegläßt und von den zur Zeit der Newlandschen Spekulationen noch nicht entdeckten Elementen Helium und Neon absieht. Wenn mit Lithium angefangen wird, erhält man aus den 14 ersten Elementen folgende Doppelserie:

Lithium	Natrium
Beryllium	Magnesium
Bor	Aluminium
Kohlenstoff	Silizium
Stickstoff	Phosphor
Sauerstoff	Schwefel
Fluor	Chlor

Wengleich Newlands sein System nicht durchführen konnte, so war die periodische Gesetzmäßigkeit nichtsdestoweniger vorhanden, und dieselbe wurde von zwei hervorragenden Chemikern, *Mendelejeff*¹⁾ und *Lothar Meyer*¹⁾, völlig klargelegt.

Schon im Jahre 1864, mit Newlands gleichzeitig, hatte Lothar Meyer einige Versuche gemacht, die Grundstoffe in gewisse natürliche Familien einzuordnen, welche die Elemente, die gleichartige Reaktionsverhältnisse zeigten, umfassen sollten. Die Zeit war aber für derartige Spekulationen noch nicht reif, und dieselben zogen sich mehr Verwunderung als Anerkennung zu. Besonders die Kombinationen von Newlands zogen ihm Hohn und Spott zu. Man fragte ihn ironisch, ob er nicht auch ein System bilden

¹⁾ Seite 197 ff.

könne, indem er die Elemente nach den Anfangsbuchstaben ihrer Namen in Serien ordne.

Mendelejeff unterzog nun, nachdem sämtliche Grundstoffe nach steigenden Atomgewichten in Serien geordnet waren, die von Lothar Meyer zusammengestellten natürlichen Familien einer eingehenden Prüfung. Im Jahre 1869 konnte Mendelejeff die Resultate seiner Untersuchung vorlegen. Er zeigte, daß die derselben Serie angehörenden Elemente, d. h. diejenigen, die in chemischer Hinsicht einander ähnlich waren, einander in regelmäßigen Perioden folgen. Hierdurch konnte man die Grundstoffe in ein natürliches System ordnen, das jedoch wegen der Unsicherheit, die einigen Atomgewichten noch anhaftete, einige Ausnahmen aufwies. Der Grundgedanke aber, der von Mendelejeff ausgesprochen und gleichzeitig von Lothar Meyer hervorgehoben wurde, erwies sich voller theoretischer Tragkraft, derselbe ist später in vielen Beziehungen weiter entwickelt und bestätigt worden. In Kürze kann man die aufgestellte Hypothese folgendermaßen zusammenfassen: Die Elemente sind Glieder sowohl von Perioden wie von natürlichen Familien, und ihre Eigenschaften sind periodische Funktionen der Atomgewichte.

Daß die Eigenschaften der Elemente wirklich periodische Funktionen der Atomgewichte sind, geht aus der chemischen Valenz der Grundstoffe, aus ihrem elektrochemischen Charakter, Atomvolumen, thermochemischen und anderem physikalischen Verhalten hervor.

Diese Systematisierung der Grundstoffe hat der Chemie besonders bedeutungsvolle Resultate gebracht. Insbesondere muß hervorgehoben werden, daß man an der Hand des periodischen Systems gewisse Atomgewichte viel sicherer hat festsetzen können, denn da jedes Element in dem System seinen bestimmten Platz und ein demselben entsprechendes Atomgewicht hat, muß letzteres in gewissen Grenzen liegen. Zu der Zeit, wo Mendelejeff und Lothar Meyer ihre Ansichten

über die Periodizität der Elemente zuerst entwickelten, gab es zwar eine Menge Haltepunkte zur Beurteilung der Größe der Atomgewichte, die Faktoren aber, die bei der Festsetzung derselben berücksichtigt wurden, waren nie von einem einheitlichen Standpunkte aus zusammengefaßt worden. Umgekehrt wurde die genannte Gesetzmäßigkeit, die Periodizität, benutzt, wenn es galt, das richtige unter vielen möglichen Atomgewichten auszuwählen. Wenn innerhalb des periodischen Systems mit einer völlig bestimmten Gesetzmäßigkeit gerechnet werden konnte, so mußten die Zahlenwerte der Atomgewichte nicht nur den Platz im Systeme angeben, sondern auch in einem gewissen gegenseitigen Abstände voneinander stehen, d. h. die Glieder einer arithmetischen Serie bilden. Weil aber dies nicht der Fall ist, muß man annehmen, daß die Gesetzmäßigkeit, die im periodischen Systeme zum Vorschein kommt, das Produkt mehrerer voneinander völlig unabhängiger Faktoren ist, deren Einfluß auf das Endresultat von wechselnder Beschaffenheit ist.

Das periodische System ist also keineswegs als vollkommen zu betrachten. In demselben findet man oft Elemente voneinander entfernt, die man wegen ihrer gleichartigen chemischen Eigenschaften nahe beieinander erwartet hätte. Das ist z. B. mit Kupfer- und Quecksilber der Fall. Andererseits gibt es andere Elemente, die chemisch ziemlich verschieden sind, wie Natrium, Kupfer, Silber und Gold, und die doch im System Glieder derselben natürlichen Familie bilden. Man darf ja hoffen, daß derartige Widersprüche wenigstens teilweise beseitigt werden in dem Maße, wie unsere Kenntnis von der wirklichen Natur der Materie vermehrt wird. Man darf daher das periodische System nicht als abgeschlossen betrachten, sondern als den Anfang einer fruchtbaren chemischen Ideenreihe.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, ist die genaue Ermittlung der Atomgewichte von dem größten Wert, damit

die Gesetzmäßigkeit, die in dem periodischen Systeme liegt, ihren Ausdruck finde. Die von Berzelius gefundenen Atomgewichte sind wiederholt revidiert worden, und man kann sagen, daß diese Prüfung fast unaufhaltsam fortgeschritten ist. Bei drei Gelegenheiten haben diese Neubestimmungen der Atomgewichte wegen besonderer Anregungen in großem Umfang stattgefunden. Das erstemal auf Grund der Prout'schen Hypothese, daß alle Atomgewichte ganze Multipeln von dem Atomgewichte des Wasserstoffs seien, eine Annahme, die von Berzelius und vielen anderen hervorragenden Chemikern gründlich widerlegt wurde. Die genauesten Werte der Atomgewichte, die wir bis vor einigen Jahren besaßen, stammen aus dieser Zeit. Sie sind von *Stas*¹⁾ ermittelt, dessen Arbeiten auf diesem Gebiete in bezug auf Genauigkeit noch fast unübertroffen dastehen. Die zweite große Anregung wurde eben durch das periodische System von Mendelejeff gegeben. Weil man in einzelnen Fällen Ausnahmen von der Regel, daß Atomgewicht und chemische Eigenschaften in gewissen Beziehungen zu einander stehen, begegnet war, suchte man die Ursache derselben im fehlerhaften Werte der Atomgewichte. Ein große Anzahl neuer Atomgewichtsbestimmungen wurde ausgeführt, allein dieselben bestätigten meistens die älteren, besonders die von *Stas* ermittelten Werte. Zum drittenmal fand eine derartige gründliche Prüfung der Atomgewichte statt, nachdem man bei einer völlig systematischen Durchrechnung der geläufigen Atomgewichte zur Erkenntnis gewisser Inkonsequenzen, deren man sich früher schuldig gemacht hatte, gelangt war. Eine Menge neuer Bestimmungen wurden jetzt und werden noch ausgeführt, wobei uns besonders *Richards* zu Dank verpflichtet hat.

Ein äußerst wichtiges Hilfsmittel zur Entdeckung von neuen Grundstoffen hat die chemische Wissenschaft in der von *Bunsen*¹⁾ und *Kirchhoff*¹⁾ ausgearbeiteten, spektral-

¹⁾ Seite 197 ff.

analytischen Methode erhalten. Im Jahre 1860 entdeckte Bunsen mit Hilfe des Spektroskopes zwei neue Elemente, Cesium und Rubidium, *Crookes*¹⁾ kurz danach das Element Thallium, *Reich* und *Richter* Indium und *Lecoq de Boisbaudran* 1875 Gallium.

Ein nicht zu verachtendes Hilfsmittel zur Beurteilung der Ähnlichkeit der Elemente hat man in der von *Mitscherlich*²⁾ schon im Jahre 1819 nachgewiesenen Isomorphie gefunden. Man bezeichnet damit die Eigenschaft verschiedener Verbindungen in derselben Form zu kristallisieren. Mitscherlich zeigte, daß dies in gleichartiger chemischer Zusammensetzung seinen Grund hatte. Er zeigte, daß sowohl phosphorsaure und arsensaure Salze unter sich, wie selensaure und schwefelsaure Salze, ebenso Magnesiumoxyd und Zinkoxyd isomorph sind. Im Anfang war Mitscherlich der Meinung, daß die Isomorphie wesentlich von der Anzahl der in den Verbindungen vorhandenen Atome abhängig wäre, überzeugte sich aber bald, daß auch die chemische Natur derselben einen bestimmenden Einfluß ausübt.

Die elektrolytische Dissoziations-
theorie von Arrhenius. Aus den Beobachtungen über die sogenannten anomalen Gasdichten, deren Ursache in einer mit steigender Temperatur zunehmenden Zersetzung der chemischen Verbindungen liegt, hat die der physikalischen Chemie so bedeutungsvollen Lehre von der Dissoziation sich entwickelt. Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiete wurden von *Sainte-Claire-Deville*¹⁾ im Jahre 1857 ausgeführt, und von ihm rührt auch die Bezeichnung Dissoziation her, um die fragliche Zersetzung zu bezeichnen. Das Studium der Dissoziationsercheinungen hat sich in der Folge nicht auf die anomalen Gasdichten beschränkt, sondern hat alle mit der Tem-

¹⁾ Seite 197 ff.

²⁾ Seite 163 ff.

peratur stetig fortschreitenden Zersetzungen von chemischen Verbindungen umfaßt. Von einer bedeutenden theoretischen Tragkraft hat sich die Annahme von der Dissoziation der Elektrolyte in Wasserlösung erwiesen. Eine chemische Anschauung auf dieser Hypothese aufgebaut ist die von *Arrhenius*¹⁾ aufgestellte elektrolytische Dissoziationstheorie, die jetzt allgemein angenommen ist. Die genetische Entwicklung dieser Anschauungsweise ist die folgende.

Wenn ein Körper in einer Flüssigkeit gelöst wird, ohne daß irgend eine chemische Reaktion stattfindet, so hat man früher den Lösungsprozeß als einen rein physikalischen Vorgang betrachtet. Das Auflösen von einem festen Stoffe in einem flüssigen Lösungsmittel ist in der Regel von einer Wärmeabsorption begleitet, die beim Zusatz von neuen Mengen Lösungsmittel stattfindet, bis die Verdünnung eine gewisse Grenze erreicht hat, über die hinaus keine Temperatureniedrigung mehr merkbar ist.

Schichtet man über die Lösung eines gefärbten Salzes z. B. über die wässrige Lösung von Kupfersulfat oder Kaliumdichromat eine verdünnte Lösung von demselben Salze, so beobachtet man, wie die Konzentration der verdünnten Lösung allmählich wächst, während die Konzentration der stärkeren Lösung immer schwächer wird. Dies findet statt, bis die Konzentration der Lösung überall gleich wird. Die Kraft, die diese Diffusionserscheinung ermöglicht, entspricht dem Gasdruck, welcher sämtliche Moleküle eines Gases zwingt, einen dargebotenen größeren Raum einzunehmen. In ähnlicher Weise, wie der Gasdruck die Gasmoleküle treibt, sich innerhalb der neuen Grenzen zu verteilen, werden die Moleküle einer gelösten Substanz von einem Druck gezwungen, sich in der neuen Menge Lösungsmittel zu verteilen, bis das ganze Flüssigkeitsvolumen dieselbe Konzentration angenommen hat.

¹⁾ Seite 197 ff.

Daß ein derartiger Druck in der Lösung wirklich vorhanden ist, hat man auf experimentellem Wege zeigen können. Wenn man einen Zylinder bis zum Rande mit einer konzentrierten Zuckerlösung füllt und dann den Zylinder mit einer tierischen Membran luftdicht verschließt, so findet man, wenn der Zylinder ins Wasser getaucht wird, daß die Membran sich allmählich aufbauscht. Dies beruht offenbar darauf, daß die Zuckermoleküle bestrebt sind, ins Wasser hinauszudiffundieren, woran sie aber von der Membran größtenteils verhindert werden. Bei diesem Bestreben spannen sie die Blase, wobei Wasser in den Zylinder hineindiffundiert. Diese Erscheinung, d. h. das Vermögen einer Flüssigkeit, eine Membran zu durchdringen, nennt man *Osmose* und die Kraft, womit die gelösten Moleküle gegen die Membran drücken, *osmotischen Druck*. Der osmotische Druck ist um so größer, je konzentrierter die Lösung ist.

Damit man die Beziehung zwischen dem osmotischen Druck und der Konzentration einer Lösung studieren kann, muß die benutzte Membran völlig *semipermeabel* sein, d. h. nur die Moleküle des Lösungsmittels, nicht aber diejenigen der gelösten Substanz durchlassen. Eine animalische Membrane erfüllt aber diese Bedingung nicht. Semipermeable Membranen von idealer Beschaffenheit hat die Natur beim Aufbau der Pflanzenzellen gebildet. Die Physiologen haben lange gewußt, daß Pflanzenteile, d. h. Anhäufungen von Pflanzenzellen, wenn sie in Wasser gelegt werden, dasselbe aufnehmen können, ohne daß von dem Zelleninhalt irgend etwas an das Wasser abgegeben wird. Wenn man statt Wasser die Lösung eines Salzes verwendet, stellt sich die Sache etwas verschieden, je nach der Konzentration der Salzlösung. Ist dieselbe verdünnt, so wird Wasser von der Pflanzenzelle aufgenommen, ist die Lösung konzentriert, so gibt die Zelle Wasser an die Salzlösung ab. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten liegt diejenige, daß ein Gleichgewicht zwischen Zelleninhalt und Lösung

eintritt. Eine Salzlösung, die mit der Pflanzenzelle einen derartigen Zustand des Gleichgewichtes gibt, bezeichnet man als mit der Zelle *isotonisch*. Indem man dieselben oder gleichartige Zellen mit Lösungen, die verschiedene Stoffe enthalten, vergleicht, kann man die Konzentration verschiedener Lösungen bestimmen, die mit einer Art von Zellen isotonisch sind. Diese Lösungen, die dann verschiedene Mengen gelöster Substanz enthalten, werden auch isotonisch genannt. *De Vries*, der eine große Anzahl Untersuchungen auf diesem Gebiete ausgeführt hat, fand, daß Lösungen, die äquimolekulare Mengen Kaliumnitrat Natriumnitrat, Chlorkalium usw. enthalten, isotonisch sind. Dagegen wirkt eine Lösung, die pro Liter 1 Mol. Chlorkalium enthält, in derselben Weise wie Lösungen, die in demselben Volum 1.67 Mol. Rohrzucker, 1.5 Mol. Weinsäure, 1.05 Mol. Kaliumazetat usw. enthalten.

Nachdem die Bedingungen, denen die isotonischen Lösungen unterworfen sind, von *de Vries* experimentell festgestellt waren, konnte er den wichtigen Satz aussprechen: Äquimolekulare Lösungen sind isotonisch, d. h. zeigen denselben osmotischen Druck. Ein Korollarium hiervon ist, daß die Größe des osmotischen Druckes ausschließlich von der Anzahl der gelösten Moleküle abhängig ist.

Trotz des großen Wertes dieser Entdeckung von *de Vries*, erlaubte doch seine Methode, das plasmolytische Verfahren, nicht die direkte Messung des von einer Lösung gewisser Konzentration ausgeübten osmotischen Druckes. Hierzu waren besondere Anordnungen nötig, deren wichtigster Teil eine auf künstlichem Wege dargestellte, semipermeable Membran war. Bei der Wahl derartiger semipermeabler Membrane ist man ziemlich beschränkt, weil man bisher nur eine geringe Zahl von Stoffen hat finden können, die dazu geeignet sind, und diese Membrane haben sich außerdem nur verhältnismäßig wenigen

gelösten Substanzen gegenüber als semipermeabel erwiesen. Unter den Stoffen, die zu diesem Zwecke geeignet sind, kommt in erster Linie das Kupferferrocyanid in Betracht, aber auch Berlinerblau und die Fällung, die Gerbsäure mit Leimlösung gibt, liefern ziemlich gut fungierende Membrane. Die ersten Versuche, derartige künstliche Membrane herzustellen, wurden von *Traube* gemacht; das Verdienst aber, sie von solcher Beschaffenheit dargestellt zu haben, daß osmotische Versuche in größerem Maßstabe ausgeführt werden konnten, gebührt dem hervorragenden Botaniker *Pfeffer*. Es gelang ihm, indem er die Membranen, z. B. von Ferrocyanokupfer, innerhalb der Wände einer porösen Tonzelle sich ausbilden ließ. Die mit großem experimentellem Geschick und der größten Genauigkeit bei verschiedenen Temperaturen von *Pfeffer* ausgeführten Messungen führten zu dem Satze, daß der osmotische Druck einer Lösung proportional ist der Konzentration und der absoluten Temperatur der Lösung.

Worauf beruht es nun, daß, wenn man eine derartige, mit Zuckerlösung gefüllte semipermeable Zelle in reines Wasser hineintaucht, letzteres in die Zelle hineinwandert? Diese Frage soll eines Tages von de Vries an *van't Hoff* gerichtet worden sein, als beide zusammen an den Kanälen Amsterdams spazieren gingen, und *van't Hoff* soll dadurch die Anregung zu seinen für die moderne Chemie so fruchtbaren Untersuchungen über die Natur des osmotischen Druckes erhalten haben. *Van't Hoff* berechnete die von den Physiologen erhaltenen Resultate und es glückte ihm, eine ungeahnte Gesetzmäßigkeit festzustellen. Er wies nach, daß die Zustandsgleichung der Gase

$$pv = 0.0821 T$$

auch für Lösungen gilt, wenn man statt Gasdruck und Gasvolumen osmotischen Druck und Volumen der Lösung einsetzt.

Auf die gefundene Übereinstimmung gestützt, zog

van't Hoff den Schluß, daß der osmotische Druck gleich dem Gasdruck ist, den man erhalten würde, wenn man das Lösungsmittel entfernt und die gelöste Substanz zu demselben Volumen vergasen könnte, das die Lösung einnahm, oder mit anderen Worten, der osmotische Druck einer bei der Temperatur t° eine gewisse Anzahl Moleküle pro Liter enthaltenden Lösung ist gleich dem Druck eines Gases, das bei derselben Temperatur dieselbe Anzahl Moleküle pro Liter enthält. Dieses von van't Hoff formulierte, äußerst wichtige Gesetz, ist das gemeingültigste, bisher gefundene Gesetz der Materie.

Für van't Hoff galt es nun, dieses Gesetz ausreichend zu bestätigen, denn die verhältnismäßig wenigen Messungen von Pfeffer und de Vries waren bei weitem nicht hinreichend, um dieses umfassende Gesetz zu stützen. In den Messungen, die besonders von *Raoult* in Grenoble über den Dampfdruck der Lösungen gemacht worden waren, fand aber van't Hoff gute Beweise für die Allgemeingültigkeit seines Gesetzes. Es ist viel leichter, einen Gefrierpunkt zu beobachten, als genaue Messungen über den Dampfdruck auszuführen, weshalb van't Hoff's Gesetz hauptsächlich durch Beobachtungen über den Gefrierpunkt von Lösungen bestätigt wurde. Bei diesen Untersuchungen stieß van't Hoff auf eine Schwierigkeit, die im Anfang unüberwindlich schien. Von allen Lösungen sind natürlich die wäßrigen am wichtigsten und gerade unter diesen waren viele, die Ausnahmen von dem von van't Hoff aufgestellten Gesetz bildeten, indem der osmotische Druck zu groß, der Dampfdruck und der Gefrierpunkt zu niedrig waren. Die Differenzen waren höchst bedeutend, und betrugten 50, 100, sogar 150 Prozent. Van't Hoff versuchte zuerst diejenigen Körper, die von dem Gesetz Abweichungen zeigten, als wirkliche Ausnahmen zu behandeln, hierdurch mußte aber

der Wert seines sonst so großartigen Lehrgebäudes wesentlich beeinträchtigt werden.

Schon um 1850 hatte *Clausius*, einer der Vorkämpfer der mechanischen Wärmetheorie, um die Tatsache zu erklären, daß auch der schwächste elektrische Strom durch eine Salzlösung gehen kann, die Annahme aufgestellt, daß einige wenige Salzmoleküle in die beiden Teile gespalten sind, die von *Faraday* Ionen genannt worden sind. Das im Salz enthaltene Metall ist nach *Faraday* das positive, der Rest das negative Ion. Zu einem ähnlichen Resultate war auch *Williamson* bei seinen Untersuchungen über den Ätherbildungsprozeß gelangt. Diese sogenannte *Williamson-Clausius*sche Hypothese blieb indessen von der Mehrzahl der Chemiker völlig unbeachtet, obgleich sie zwei berühmte Namen trug, und diejenigen, die ihr einige Aufmerksamkeit widmeten, betrachteten sie als völlig unnötig. In anderen Worten lautet die Hypothese: Die wirklich leitenden, d. h. die Elektrizität tragenden Moleküle einer Salzlösung sind in ihre Ionen gespalten, unabhängig davon, ob ein elektrischer Strom die Lösung passiert oder nicht.

Bei Untersuchungen über die Änderung der Leitfähigkeit, welche Salzlösungen bei der Verdünnung zeigen, gelangte *Arrhenius* schon im Jahre 1883 zu dem Resultate, daß bei äußerster Verdünnung wahrscheinlich alle Salzmoleküle zum Transport der Elektrizität beitragen. Durch Kombination dieser Annahme mit der *Williamson-Clausius*schen Hypothese schloß *Arrhenius*, daß in äußerster Verdünnung wahrscheinlich alle Salzmoleküle in ihre Ionen zerfallen sind. „In dieser Zeit,“ sagt *Arrhenius*, „sah aber eine derartige Auffassung den Grundwahrheiten der Chemie so zuwiderlaufend, daß ich es vorzog, statt von zerfallenen Molekülen von aktiven Molekülen zu sprechen.“ Diese aktiven Moleküle spielten in chemischer Hinsicht eine sehr bedeutende Rolle, denn sie waren zugleich die bei che-

mischen Vorgängen reagierenden Moleküle. Das Reaktionsvermögen der Säuren sollte also von ihrem Gehalt an aktiven Molekülen abhängig sein, ein Verhalten, das durch Untersuchungen von *Berthelot* und von *Thomson* bestätigt wurde. *Ostwald*¹⁾ zeigte, daß die Geschwindigkeit, mit der Säuren reagieren, proportional ihrem Gehalt an aktiven Molekülen ist.

Als die Resultate der umfassenden Untersuchungen von van't Hoff über die Beziehungen zwischen osmotischem Druck und Gasdruck im Jahre 1887 veröffentlicht wurden, konnte Arrhenius nachweisen, daß die Ausnahmen von dem van't Hoff'schen Gesetze durch einen Zerfall der Moleküle der gelösten Stoffe erklärt werden konnten. Der osmotische Druck einer normalen Chlorkaliumlösung, d. h. einer Lösung, die pro Liter ein Gramm-Molekül Chlorkalium enthält, sollte nach van't Hoff bei 0° 22.5 Atm. sein, wurde aber beinahe 40 Atm. gefunden. Dies könnte durch die Annahme erklärt werden, daß in der Lösung eine größere Anzahl Moleküle vorhanden sei.

Wenn beispielsweise $\frac{17.5}{22.5}$ der ganzen Anzahl in die Ionen K und Cl zerfallen und $\frac{5}{22.5}$ unzerfallen wären, so würde man den Druck von

$$5 + 2 \cdot 17.5 = 5 + 35 = 40 \text{ Atm.}$$

erhalten.

Es zeigte sich bald, daß eben diejenigen Lösungen, die von dem van't Hoff'schen Gesetze Ausnahmen bilden, Leiter der Elektrizität oder Elektrolyte sind. Man konnte nun durch Bestimmungen von osmotischem Druck, Gefrierpunkt, Siedepunkt und Dampfdruck der Lösungen der Elektrolyte berechnen, ein wie großer Teil des gelösten Elektrolyten in seine Ionen zerfallen sei, d. h. dessen Dissoziationsgrad feststellen. Diesen konnte man aber auch aus dem Leitvermögen der Lösungen berechnen, und Arrhenius

stellte nun den Dissoziationsgrad der Lösungen von etwa 90 Stoffen fest, deren Gefrierpunktserniedrigung von Raoult, und deren Leitfähigkeit von *Kohlrausch* u. a. bestimmt waren. Dabei wurde eine so vorzügliche Übereinstimmung zwischen den gefundenen Werten erhalten, daß er an dem Vorhandensein einer elektrolytischen Dissoziation nicht länger zweifeln konnte. Zugleich hatten die Ausnahmen von dem van't Hoff'schen Gesetze ihre genügende Erklärung gefunden, und Arrhenius konnte die elektrolytische Dissoziationstheorie vorlegen, die seither ihren Siegeszug durch die chemische Welt vollendet hat.

Einige wichtigere Erfahrungen auf dem Gebiete der experimentellen Chemie im neunzehnten Jahrhundert. Die rastlose Arbeit der Chemiker des neunzehnten Jahrhunderts hat das Erfahrungsgebiet der Chemie in hohem Grade erweitert. In einer kurzgefaßten Übersicht der Geschichte der chemischen Forschung von ältester Zeit bis zu unseren Tagen ein klares Bild der bedeutungsvollen experimentellen Resultate geben, liegt natürlich außerhalb der Grenzen des Möglichen. Einige Andeutungen über die bedeutungsvolleren chemischen Untersuchungen mögen jedoch nachstehend gegeben werden.

Die Zahl der bekannten Elemente ist im neunzehnten Jahrhundert wesentlich vermehrt worden. Eine der bedeutenderen Entdeckungen auf diesem Gebiete ist diejenige des *Argons*, eines lange übersehenen Bestandteils der Luft. Lord *Rayleigh*¹⁾ hatte beobachtet, daß das spezifische Gewicht des atmosphärischen Stickstoffes nicht unwesentlich höher ist als dasjenige des durch Oxydation von Ammoniak erhaltenen. Dies mußte auf dem Gehalt der Luft an einem spezifisch schwereren Gase beruhen. In der Tat gelang es auch *Rayleigh* und *W. Ramsay*¹⁾, diesen Bestandteil der Luft, das Argon, zu isolieren. Das Molekulargewicht des

¹⁾ Seite 197 ff.

Argons, aus der Dichte berechnet, ist 40. Das aus der spezifischen Wärme hergeleitete Atomgewicht zeigt, daß bei diesem Element Molekulargewicht und Atomgewicht zusammenfallen, d. h. daß die Moleküle des Argons einatomig sind. Dasselbe Verhalten findet sich auch bei den später entdeckten, ebenfalls in der Luft vorhandenen, gasförmigen Elementen Helium, Atomgewicht 4, Neon, 19,9, Krypton, 82, und Xenon, 128.

Bei der Erhitzung des Mineralen Cleveit wird ein Gas entwickelt, das von Ramsay mit Helium identifiziert wurde, einem Gase, dessen Spektrallinie im Sonnenspektrum schon früher beobachtet war. Dieses Element hat während der letzten Jahre an Interesse noch mehr dadurch gewonnen, daß es, wie Ramsay nachgewiesen hat, aus der Emanation eines anderen neuentdeckten Elementes, des Radiums, gebildet wird. — Am Ende des neunzehnten Jahrhunderts wurden neue Arten von strahlender Energie entdeckt, zuerst die Kathodenstrahlen und die von Röntgen¹⁾ entdeckten, nach ihm genannten Strahlen. Von den Kathodenstrahlen nimmt man an, daß sie nicht Wellenbewegungen im Äther sind, sondern mit großer Geschwindigkeit emittierte, mit negativer Elektrizität geladene Partikeln, Elektronen, deren Masse etwa dem zweitausendsten Teil der Masse des Wasserstoffatoms gleich ist. Die genannten Strahlen zeigen unter anderem das Vermögen gewisse Stoffe, wie Baryumplatinocyanür, zum Leuchten zu bringen und die Luft elektrisch leitend zu machen. Becquerel²⁾ hatte indessen die Beobachtung gemacht, daß Uran und Uranverbindungen, insbesondere das Mineral Pechblende, ebenfalls eigenartige Strahlen von ähnlichen Wirkungen aussenden. Diese sogenannte Radioaktivität hatte man auch bei einigen anderen Stoffen beobachtet, speziell bei Mineralien, und man nahm an, daß dieselbe an ein unbekanntes Element gebunden sei. Untersuchungen von P.

¹⁾ Seite 197 ff.

und *M. Curie*¹⁾) haben diese Annahme bestätigt. Es gelang ihnen das neue Element Radium als Bromid zu isolieren, das sich als die Quelle dieser eigentümlichen Strahlungsenergie enthüllt hat. Die eigentümlichen Umwandlungen des Radiums, wobei unter Energieverlust langsam neue, teils radioaktive, teils inaktive Körper (z. B. Helium) sich bilden, sind besonders von *Rutherford* klargelegt worden.

Ein neues Gebiet der chemischen Forschung wurde durch die Entdeckung der Metallkarbide eröffnet. Von denselben hat das Kalziumkarbid ausgedehnte Verwendung als Ausgangsmaterial zur Bereitung von Azetylen gefunden, und Siliziumkarbid (Carborundum) wird wegen seiner Härte als ausgezeichnetes Schleifmittel gebraucht. Die Möglichkeit, diese nur bei sehr hohen Temperaturen entstehenden Verbindungen darzustellen, wurde durch die Verwendung elektrischer Öfen gegeben. Großes Verdienst um das Studium der bei hohen Temperaturen stattfindenden Reaktionen hat sich *Moissan*¹⁾) erworben, indem er in seinem elektrischen Ofen nicht nur eine Menge verschiedener Metallkarbide dargestellt hat, sondern auch mehrere früher als nicht-flüchtig angesehene Metalle, z. B. Eisen, Kupfer, Gold, Platin, der Destillation unterworfen hat.

Unter den chemischen Reaktionen, die zu ihrer Durchführung hohe Temperaturen erfordern, sind zu nennen die in den letzten Jahren von *Birkeland-Eyde* und von *Frank* ausgearbeiteten Methoden, die die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs mit Hilfe des elektrischen Stromes erzielen.

Ein Gebiet der anorganischen Chemie, dem von Seiten der schwedischen Chemiker viele Aufmerksamkeit zuteil wurde, ist die Gruppe der seltenen Erden. Während der letzten Jahrzehnte haben mehrere dieser Gruppe ange-

¹⁾ Seite 197 ff.

hörige Stoffe bedeutende technische Verwendung für Beleuchtungszwecke gefunden. (Das Gasglühlicht von *Auer von Welsbach*, die Nernstlampe usw.). Von schwedischen Chemikern, die diesem Gebiete ihr Interesse gewidmet und es mit Erfolg bearbeitet haben, sind zu erwähnen *Mosander*¹⁾, *Cleve*²⁾ und *Nilson*²⁾.

Als Resultat der emsigen Arbeit auf dem Gebiete der organischen Chemie, welche die zweite Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts kennzeichnet, steht die erstaunlich große Zahl von weit mehr als hunderttausend Kohlenstoffverbindungen da. Die Darstellung der großen Zahl von organischen Verbindungen ist durch die Ausarbeitung einer Menge allgemein verwendbarer, synthetischer Methoden erleichtert worden, und auch in hohem Grade komplizierte Moleküle können jetzt aufgebaut werden. Diejenigen Teile der organischen Chemie, die in synthetischer Hinsicht am schwierigsten erreichbar gewesen, sind gewisse in der organischen Natur vorkommende Gruppen, wie die Zuckerarten, Alkaloide, Glykoside und Eiweißstoffe. Durch die von *Emil Fischer*²⁾ durchgeführten Synthesen von Zuckerarten und Glykosiden, in letzterer Zeit auch von den Eiweißstoffen nahestehenden Verbindungen, sind aber auch hier der chemischen Forschung neue Gebiete eröffnet worden, deren Umfang noch nicht überblickt werden kann. Von außerordentlicher praktischer Bedeutung ist auch die synthetische Darstellung der verschiedenartigsten organischen Farbstoffe, auch von solchen, die in der Natur vorkommen und früher daraus gewonnen wurden. Ein derartiger Farbstoff ist der Indigo, dessen synthetische Darstellung zuerst *A. von Baeyer*¹⁾ gelungen ist, einem Chemiker, dessen Arbeiten in der organischen Chemie von bahnbrechender Bedeutung sind.

Die Bedeutung dieser synthetischen Arbeit muß, abgesehen von ihrer praktischen Bedeutung für die Darstel-

¹⁾ Seite 149 ff. ²⁾ Seite 197 ff.

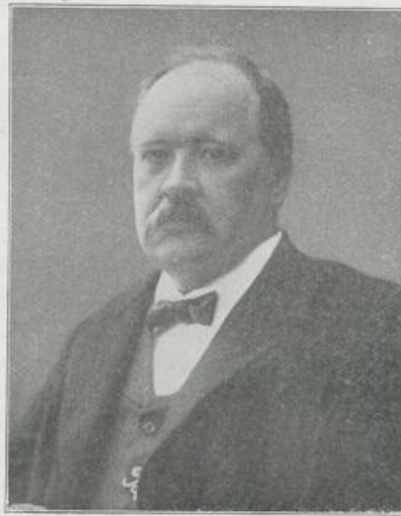
lung einer großen Anzahl von als Heilmittel und in der Industrie wichtigen Verbindungen, vom theoretischen Gesichtspunkte sehr hoch veranschlagt werden. In der Tat ist es die Synthese einer Menge von organischen Verbindungen, die uns den Schlüssel zu ihrer Konstitution gegeben hat. So lernte man beispielsweise die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure durch ihre Bildung aus Methylverbindungen kennen, die Konstitution der Kohlenwasserstoffe ging aus ihrer Bildung aus Halogenalkylen mit Zink oder Natrium hervor, die wirkliche Zusammensetzung der Oxy-säuren erhielt ihre Beleuchtung durch das Verhalten der Aldehyde und Ketone bei der Einwirkung von Cyanwasserstoff und darauffolgender Verseifung usw.

Die Auffassung, die Berzelius einst ausgesprochen hat, daß nämlich die Kenntnis von den näheren Bestandteilen der Körper das höchste sei, was ein Chemiker erzielen könne, hat ihre volle Gültigkeit auf dem Gebiete der organischen Chemie, wo die Konstitutionsbestimmungen mit Recht zu den bedeutungsvollsten, zugleich aber auch den schwierigsten Arbeiten gerechnet werden, die der Chemiker in Angriff nehmen kann.

Biographische Notizen von einigen in der späteren Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts hervortretende Persönlichkeiten.

Arrhenius, Svante August, schwedischer Physiker und Chemiker, wurde den 19. Februar 1859 auf dem Gut Vik, Schweden, geboren. Im Jahre 1876 fing er seine Studien an der Universität Upsala an und wurde 1884, nach dem Doktorexamen, Privatdozent der physikalischen Chemie. 1881—83 studierte Arrhenius in Stockholm unter *Edlunds* Leitung die Leitfähigkeit der Elektrolyte und kam dabei zu der Einsicht, daß Verbindungen, die in Lösung elektrisch leitend sind, teilweise in elektrisch geladene Komponenten (Ionen) dissoziiert sein müssen. Diese Auffassung hat Arrhenius in der sogenannten elektrolytischen Dissoziationstheorie vorge-

legt, die eine neue, streng wissenschaftliche Auffassung der chemischen Erscheinungen geschaffen hat und die Grundlage der modernen Elektrochemie bildet. Diese Theorie hat auch auf andere Wissenschaften, insbesondere auf die Physik und Physiologie, einen großen Einfluß ausgeübt. 1886—88 arbeitete Arrhenius in den Laboratorien von *Kohlrausch*, *Boltzmann*, *Ostwald* und *van't Hoff*, und 1902 und 1903 in den Seruminsti- tuten in Dänemark und Deutschland. Im Jahre 1891 wurde er zum Lehrer,



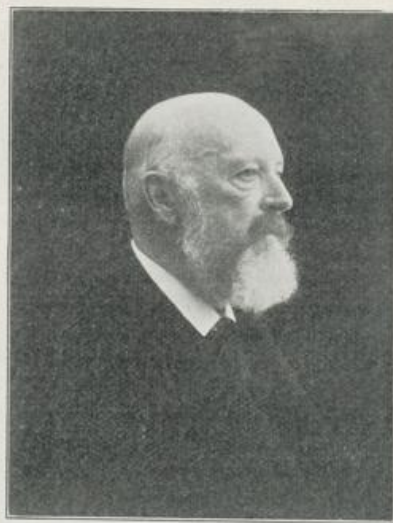
Svante August Arrhenius.

1895 zum Professor der Physik an der Hochschule Stockholm ernannt. Schon in seiner Doktorarbeit *Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes* (1884) hat Arrhenius die Grundzüge der elektrolytischen Dissoziationstheorie angedeutet. Völlig entwickelt findet man die Theorie in *Versuch die Dissoziation (den Aktivitätskoeffizienten) in Wasser gelöster Körper zu berechnen* (in schwedischer Sprache in der „Übersicht“ der schwedischen Akademie der Wissenschaften, 1884) und in *Additive Eigenschaften der Salzlösungen* (Zeitschr. für physik. Chemie, 1887). In einer Menge Abhandlungen aus den Jahren 1887—1901 hat Arrhenius die Resultate der Untersuchungen

vorgelegt, die er, um die Tragweite seiner Theorie zu prüfen, ausgeführt hat. In diesen Arbeiten hat er die Theorie noch weiter entwickelt. Auf die Dissoziationstheorie gestützt, hat Arrhenius Versuche über die Leitfähigkeit der Gase gemacht; die Resultate sind in der Abhandlung *Leitung durch heiße Salzdämpfe* (1891) niedergelegt. Eine Zusammenfassung der Dissoziationstheorie und der physikalisch-chemischen Forschung überhaupt hat Arrhenius in seinem *Lehrbuch der Elektrochemie* (1899) gegeben. Die Hauptzüge der Dissoziationstheorie finden sich in den *Rapports prés. au Congrès intern. de physique* (Paris 1900). Auf seine Erfahrungen über die Leitfähigkeit der Gase gestützt, hat er eine neue Hypothese der Lufterlektrizität aufgestellt (*Meteor. Zeitschrift* 1888). Die Resultate seiner Untersuchungen über die Lufterlektrizität und davon abhängige Phänomene, die Gewitter und das Nordlicht, hat Arrhenius in vier mit *N. Ekholm* herausgegebenen Abhandlungen (1894—98) vorgelegt. Arrhenius hat es verstanden, mit einem seltenen Ideenreichtum und großer Geistesschärfe seine Methoden auf bisher ungelöste Probleme anzuwenden, nicht nur in der Chemie und Physik, sondern auch in der Astrophysik, Geophysik, Geologie, Meteorologie und, wie früher hervorgehoben, Physiologie. Eine Darstellung der ganzen kosmischen Physik vom modernen, chemischen und physikalischen Standpunkte hat Arrhenius in seinem *Lehrbuch der kosmischen Physik* (Leipzig, 1902—03) gegeben, woselbst er auch seine kosmogonische Auffassung auseinandergesetzt hat. Einen großen Fortschritt der serumtherapeutischen Forschung bezeichnet die von Arrhenius und *Th. Madsen* herausgegebene Abhandlung *Physical chemistry applied to toxins and antitoxins* (Kopenhagen 1902, Festschrift bei der Einweihung des Serum Institutes des dänischen Staates; deutsch in *Zeitschr. f. physik. Chemie* 44, 1903), wo Arrhenius gezeigt hat, daß die Gesetze der physikalischen Chemie auf die Serumtherapie angewendet werden können und speziell, daß die Wechselwirkungen zwischen Toxin und Antitoxin der Neutralisation völlig entsprechen. Seine wichtigsten Resultate auf dem Gebiete der Serumtherapie hat Arrhenius in der Arbeit *Anwendung der physikalischen Chemie auf die Serumtherapie* gesammelt (1904, in der „Festschrift für L. Boltzmann“). Die Anzahl der von Arrhenius veröffentlichten Arbeiten ist sehr groß, und viele unter ihnen auch die populär-wissenschaftlichen sind in fremde Sprachen übersetzt. Arrhenius ist Mitglied und Ehrenmitglied einer Menge gelehrter Gesellschaften. Im Jahre 1902 erhielt er die Davy-Medaille und im Jahre

1903 den Nobelpreis für Chemie. Seit 1904 ist er Vorstand des physikalisch-chemischen Nobelinstitutes der schwedischen Akademie der Wissenschaften, das seit 1909 sein eigenes Laboratorium außerhalb Stockholms besitzt.

Baeyer, Adolf von, deutscher Chemiker, wurde in Berlin im Jahre 1835 geboren. Nach abgeschlossenen Studien in Berlin wurde er dort im Jahre 1860 Privatdozent und im Jahre 1866 a. o. Professor der Chemie. 1872 wurde von Baeyer als



Adolf von Baeyer.

o. Professor an die Universität Straßburg berufen und 1875 als Liebigs Nachfolger an die Universität München, wo unter seiner Leitung ein neues, zeitgemäßes Laboratorium gebaut wurde. In der organischen Chemie hat von Baeyer eine bahnbrechende Wirksamkeit ausgeübt, die sich über weit ausgedehnte Gebiete erstreckt hat. Ein Teil seiner Arbeiten hat auch praktische Bedeutung gehabt, wie die synthetische Darstellung von Indigo und die Entdeckung der Phthaleinfarbstoffe. Das chemische Institut in München ist unter von Baeyers Leitung eine Schule berühmter Chemiker geworden — Emil Fischer gehört dem Kreis seiner Schüler an — und auch hierdurch hat er einen großen Einfluß auf die Entwicklung der

experimentellen organischen Chemie ausgeübt. Auch auf theoretischem Gebiete hat von Baeyer wichtige Beiträge geliefert. In erster Linie seine Hypothesen über den Verlauf der Assimilation und über die Konstitution des Benzolkerns, ferner seine Spannungstheorie zur Erklärung der verschiedenen Stabilität zyklischer Verbindungen. Als Nestor der Vertreter der Chemie in Deutschland, bekleidet von Baeyer immer noch seine Professur in München. Im Jahre 1905 erhielt er den Nobelpreis für Chemie.

Becquerel, Antoine Henri, französischer Physiker, wurde im Jahre 1852 geboren. Nachdem er in Paris teils an der polytechnischen Schule, teils an der Schule für Straßen- und Wasserbau studiert hatte, wurde er im Jahre 1892 Lehrer am naturgeschichtlichen Museum daselbst. 1895 übernahm er ein Lehramt an der polytechnischen Schule in Paris. Becquerel hat sich hauptsächlich mit den elektrischen, ganz besonders den elektrisch-optischen Erscheinungen beschäftigt. Von größter Bedeutung war seine im Jahre 1896 gemachte Entdeckung, daß die uranhaltigen Stoffe eine Art von Strahlen emittieren, die nach ihm den Namen Becquerel-Strahlen erhielten. Becquerel hat dieselben eingehend studiert und erhielt 1903 wegen seiner Entdeckung die Hälfte des Nobelpreises für Physik. Unter seinen zahlreichen Arbeiten seien erwähnt *Recherches sur la phosphorescence* (1882—97), *Découverte des radiations invisibles lumes par l'uranium et des phénomènes produits par ces radiations* (1896—97). — Er starb zu Paris im Jahre 1908.

Beilstein, Friedrich Konrad, russischer Chemiker, geboren 1838, studierte an deutschen Universitäten, arbeitete unter Wurtz-Paris und Wöhler-Göttingen und wurde 1860 Dozent an der letztgenannten Universität. Im Jahre 1866 wurde er zum Professor an der technischen Hochschule in Petersburg ernannt. Beilstein hat ein *Handbuch der organischen Chemie* (1880—83) herausgegeben, das vollständigste Werk dieser Art, das die Literatur besitzt. Die dritte Auflage wird von der Deutschen Gesellschaft ergänzt. — Beilstein starb im Jahre 1905.

Berthelot, Marcellin Pierre Eugène, französischer Chemiker, wurde im Jahre 1827 in Paris geboren. Er wurde im Jahre 1859 Professor der Chemie an der *Ecole de pharmacie*. Im Jahre 1864 wurde für ihn eine Professur am *Collège de France* errichtet. Ferner wurde er Mitglied des Institut de France und nach Pasteur dessen stetiger Schriftführer. Berthelot ist kürzere Zeiten teils Unterrichtsminister, teils Minister des Auswärtigen in verschiedenen Ministerien gewesen.

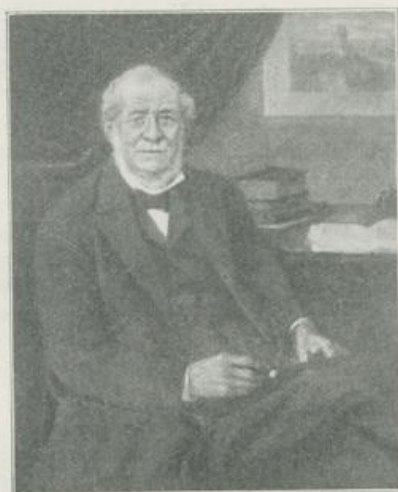
Als chemischer Autor ist Berthelot ganz außergewöhnlich produktiv gewesen. Seine früheren Arbeiten betreffen hauptsächlich die Synthese von organischen Verbindungen aus den Elementen. Durch diese Arbeiten, die in seinen großen Werken *Chimie organique fondée sur la synthèse* und *Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chimie organique* niedergelegt sind, hat Berthelot auf die chemische Forschung in den Jahren 1860—70 einen großen Einfluß ausgeübt. Die späteren Untersuchungen von Berthelot, die thermochemischen Inhalts sind, sind in seinen Arbeiten *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie* (1879) und *Thermochimie* (1897) niedergelegt. Berthelot hat außerdem sehr eingehende chemisch-geschichtliche Forschungen angestellt. Am 24. November 1901 feierte er unter lebhafter Teilnahme der ganzen wissenschaftlichen Welt sein 50jähriges Jubiläum als akademischer Lehrer. Er starb im Jahre 1907 in Paris.

Blomstrand, Kristian Wilhelm, schwedischer Chemiker, geboren 1826. Er wurde im Jahre 1862 Professor der Chemie an der Universität Lund. Von seinen hervorragenderen Arbeiten sind bemerkenswert seine Untersuchungen über Molybdän, wobei er das Vorhandensein komplizierter Chlorverbindungen dieses Metalles nachweist, ferner seine Untersuchungen über die Chloride und Bromide des Wolframs, wie über die Metalle der Tantalgruppe. Durch diese Arbeiten von Blomstrand wurden die älteren, sehr wirren Angaben aufgeklärt. Auf theoretischem Gebiete hat Blomstrand unter anderem die Arbeiten *Über die Konstitution der organischen Körper* (1864) und *Die Chemie der Jetztzeit* (1869) veröffentlicht; in der letztgenannten Arbeit gibt er eine detaillierte, kritische Darstellung der chemischen Theorien seiner Zeit. Blomstrand spricht hier viele neue und originelle Ansichten über die Zusammensetzung mehrerer Gruppen von Verbindungen aus. Viele von diesen Ansichten, z. B. seine Auffassung von der Konstitution der Diazonium-Salze, sind später so gut wie allgemein angenommen worden. Er hat auch Lehrbücher der anorganischen und organischen Chemie herausgegeben. — Blomstrand starb in Lund im Jahre 1897.

Bunsen, Robert Wilhelm, deutscher Chemiker und Physiker, war im Jahre 1811 in Göttingen geboren. Er wurde im Jahre 1836 Professor der Chemie an der polytechnischen Schule in Kassel, 1838 an der Universität Marburg, 1851 in Breslau, endlich 1852 in Heidelberg. Bunsen hat eine Menge schwieriger Untersuchungen auf chemischem Gebiete ausgeführt. Er wid-

mete sich zuerst der anorganischen Chemie, ging aber dann zu der äußerst schwierigen Untersuchung über die Kakodylverbindungen über. Durch seine Arbeit mit gasförmigen Substanzen wurde Bunsen zum Problem der Gasanalyse geführt und arbeitete einige neue Methoden aus, die für die moderne Gasanalyse grundlegend geworden sind.

Der Name Bunsens ist mit vielen Apparaten und Instrumenten verbunden, z. B. dem Bunsenbrenner, dem Bun-



Robert Wilhelm Bunsen.

senelement, dem Photometer von Bunsen. Die bedeutendste Arbeit von Bunsen ist jedoch die von ihm und Kirchhoff 1861 gemachte Entdeckung der Spektralanalyse, welche Entdeckung sowohl in der Chemie und der Physik wie in der Astronomie außerordentlich fruchtbringend gewesen ist. Seine Lehrtätigkeit, die ein halbes Jahrhundert dauerte, hat sehr reiche Früchte getragen. Im Jahre 1889 legte Bunsen seine Professur nieder, blieb aber in Heidelberg, wo er sein „otium“ genoß. — Er starb im Jahre 1899.

Butlerow, Alexander von, russischer Chemiker, wurde im Jahre 1828 in Tschistopol (im Gouvernement Kasan) geboren. Zuerst Professor an der Universität Kasan, wurde er im Jahre

1868 Professor der Chemie an der Universität Petersburg. Er hat den aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen insbesondere denjenigen der Butanserie ein eingehendes Studium gewidmet. Ferner hat er sehr wertvolle Beiträge zur Lehre von der Atomverkettung geliefert und die Strukturisomerieverhältnisse eingehend studiert. Butlerow hat ein *Lehrbuch der organischen Chemie* herausgegeben (Leipzig 1868). — Er starb in Petersburg im Jahre 1886.

Cannizzaro, Stanislao, italienischer Chemiker, wurde im Jahre 1826 in Palermo geboren. Er war zuerst Artillerieoffizier und nahm an der Revolution in Sizilien im Jahre 1848 teil. Im Jahre 1853 wurde er Professor der Chemie in Genua, 1861 in Palermo und seit 1882 wirkte er an der Universität Rom. Er ist der erste, der nachgewiesen hat, daß man in den spezifischen Wärmen der Metalle ein sicheres Hilfsmittel besitzt, um ihre Atomgewichte feststellen zu können. Auch um die organische Chemie hat sich Cannizzaro sehr verdient gemacht, und eine seiner bekanntesten Untersuchungen, die sogenannte Cannizzarosche Reaktion, umfaßt die Einwirkung von Alkalihydroxyden auf aromatische Aldehyde. Cannizzaro hat eine Arbeit *Molekulartheorie und Methode des chemischen Unterrichts* herausgegeben. — Er starb in Rom im Jahre 1910.

Clausius, Robert Julius Emanuel, deutscher Physiker, geboren im Jahre 1822 in Köslin (Pommern), wurde 1855 zum Professor der Physik am Polytechnikum Zürich ernannt, ging aber schon nach zwei Jahren zur Universität daselbst über. 1867 wurde er als Professor der Physik an die Universität Würzburg und 1869 an die Universität Bonn berufen. Clausius war einer der hervorragendsten Vertreter der mechanischen Wärmetheorie. Seine diesbezüglichen Arbeiten wurden zuerst in *Poggendorffs Annalen* unter dem Titel *Grundzüge einer Theorie der Gase* (1856) veröffentlicht und wurden dann in Buchform unter dem Titel *Die mechanische Wärmetheorie* (1864—67; 2. Aufl. Band I, 1887) herausgegeben. Unter seinen übrigen Arbeiten sei erwähnt *Die Potentialfunktion und das Potential* (1859; 4. Aufl. 1885). Sehr bekannt ist auch wegen der späteren Entwicklung seine Hypothese, daß die Moleküle der Elektrolyte teilweise zerfallen seien (1857). — Er starb zu Bonn im Jahre 1888.

Cleve, Per Teodor, schwedischer Chemiker, wurde im Jahre 1840 in Stockholm geboren. Im Jahre 1874 wurde er als Nachfolger von *Svanberg* zum Professor der Chemie an der Universität Upsala ernannt.

Unter den vielen wissenschaftlichen Arbeiten von Cleve sind erwähnenswert seine Untersuchungen über die ammoniakalischen Platinverbindungen, über Derivate des Naphthalins und über die seltenen Erden. Besonders auf letzterem Gebiete sind Cleves Arbeiten von größter Bedeutung gewesen. Er hat mehrere Lehrbücher der organischen und anorganischen Chemie herausgegeben. — Er starb in Upsala im Jahre 1905.

Crookes, Sir William, englischer Physiker und Chemiker, wurde im Jahre 1832 in London geboren. Nach Studien am College of chemistry wurde er im Jahre 1854 an der Radcliffe-Sternwarte in Oxford angestellt und wurde im Jahre 1855 Lehrer der Chemie in Chester. Seit 1859 hat Crookes kein öffentliches Amt bekleidet; von diesem Jahre an gab er die Zeitschrift *Chemical News* und seit 1864 *Quarterly journal of sciences* heraus. Die bedeutendsten Arbeiten von Crookes gehören dem Gebiet der Spektralanalyse an; er hat das photographische Studium des Sonnenspektrums eingeführt und entdeckte auf spektralanalytischem Wege das Element Thallium (1861). Eine umfassende Arbeit hat Crookes dem Studium der Elektrizitätserscheinungen in äußerst verdünnten Gasen gewidmet insbesondere der Eigenschaft der dabei entstehenden Kathodenstrahlen, eine kräftige Phosphoreszenz bei den Körpern zu erregen, die ihrer Einwirkung ausgesetzt sind, wie auch der Eigenschaft der Strahlen Wärme oder mechanische Arbeit zu erzeugen. Über diese Phänomene hat Crookes im Jahre 1879 die populäre Abhandlung *Radiant matter* (strahlende Materie) verfaßt, welche durch die Beschreibung glänzender Experimente und durch originellen Stil großes Aufsehen erregte und in mehrere Sprachen übersetzt wurde. Durch die spektralanalytische Untersuchung des Gases, das beim Erhitzen des Minerals Cleveit entwickelt wird, hat Crookes gezeigt, daß dasselbe identisch ist mit dem in der Sonnenatmosphäre vorhandenen Elemente Helium. In den letzten Jahren hat Crookes sein hauptsächlichliches Interesse dem Studium der Radioaktivität gewidmet. Crookes hat auch einige Handbücher herausgegeben, z. B. *Select methods of chemical analytes*. (1871; 3. Aufl. 1894.)

Curie, Pierre und seine Gattin *Marie Curie*, ersterer Physiker, letztere Chemikerin, haben in letzter Zeit bedeutsame Untersuchungen über die Radioaktivität ausgeführt.

Pierre Curie, geboren in Paris 1859, Professor der Physik an der Sorbonne, führte in jüngeren Jahren Arbeiten über die

Wärmestrahlung und Piezoelektrizität aus. Er starb zufolge eines Unfalls in Paris 1906.

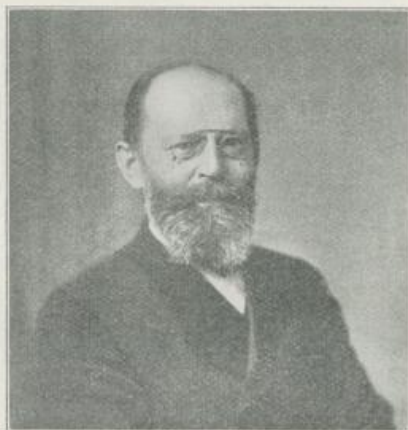
Marie Curie, geb. Marya Sklodowska, war zuerst Professor an dem höheren Lehrerinnenseminar, hat aber nach dem Hinscheiden ihres Gatten seinen Lehrstuhl an der Sorbonne inne.

Seit 1897 waren die Curies mit Arbeiten über radioaktive Stoffe beschäftigt. Nachdem sie gefunden hatten, daß die Pechblende größere Radioaktivität besitzt, als ihrem Urangehalt entspricht, gelang es Frau Curie durch chemische Methoden der fraktionierten Trennung Präparate von einer größeren Radioaktivität darzustellen und zuletzt Salze von zwei bisher unbekanntem äußerst stark radioaktiven Metallen, welche die Namen Radium und Polonium erhielten, zu isolieren. Während der elementare Charakter des Poloniums noch nicht feststeht, muß das Radium nach unserer gegenwärtigen Auffassung als ein Element betrachtet werden, dessen Atomgewicht von Frau Curie zu 225 bestimmt worden ist. Eine sehr vollständige Zusammenfassung von ihren und ihres Mannes Arbeiten hat Frau Curie in den *Annales de Chimie et de Physique* geliefert.

Im Jahre 1903 haben Pierre und Marie Curie die Hälfte von dem physischen Nobelpreis und 1911 Frau Curie den ganzen chemischen Nobelpreis erhalten.

Fischer, Emil, deutscher Chemiker, wurde im Jahre 1852 in Euskirchen bei Köln geboren. Nach Studien an den Universitäten Bonn, Straßburg und München wurde er an der letztgenannten Universität im Jahre 1878 Privatdozent und im Jahre 1879 a. o. Professor der Chemie. Im Jahre 1882 wurde er als o. Professor nach Erlangen, 1885 nach Würzburg, endlich im Jahre 1892 nach Berlin berufen. Das erste große Arbeitsgebiet Fischers war die Triphenylmethangruppe, und im Jahre 1878 gelang es ihm, die Konstitution der Rosanilinfarbstoffe festzustellen. Schon im Jahre vorher hatte Fischer eine Entdeckung von großer Bedeutung gemacht, die Darstellung einer neuen Base Phenylhydrazin durch die Reduktion von Diazoniumsalzen. Hierdurch hatte er auch den Schlüssel zum Studium der Chemie der Zuckerarten erhalten, und dieses früher wenig erforschte Gebiet ist seither durch die Arbeiten von Fischer und seinen Schülern eines der am besten durchgearbeiteten und aufgeklärten Gebiete der organischen Chemie geworden. Nur durch die Überführung der Zuckerarten in schwerlösliche, kristallisierende Osazone mit Hilfe von Phenylhydrazin wurde es möglich, die verschiedenen

Zuckerarten voneinander zu trennen und ihre Eigenschaften und gegenseitigen Beziehungen festzustellen. Es gelang Fischer, die vollständige Synthese vieler Zuckerarten durchzuführen; er arbeitete auch Methoden aus, die Zuckerarten ineinander überzuführen, und aus einfacheren Zuckerarten andere mit längeren Kohlenstoffverkettungen aufzubauen; endlich stellte er eine Menge neue Zuckerarten dar, die in der Natur noch nicht auf-



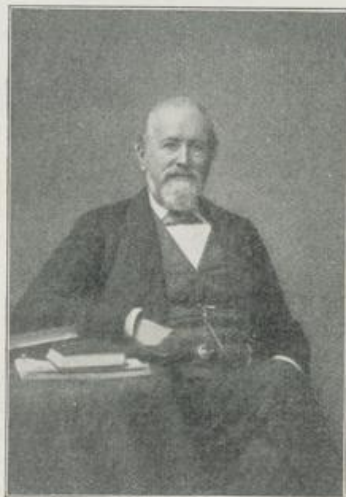
Emil Fischer.

gefunden waren. Bei der Systematisierung der zahlreichen stereoisomeren Zuckerarten hat van't Hoff's Theorie der Asymmetrie der Kohlenstoffatome als Ursache gewisser Arten von Stereoisomerie ihre glänzendste Bestätigung erhalten.

Das nächste große Arbeitsgebiet Fischers umfaßt die Harnsäuregruppe, wohin physiologisch sehr wichtige Stoffe, wie Harnsäure, Koffein, Xanthin, gerechnet werden. Er ermittelte nicht nur die Konstitution aller zu dieser Gruppe gehörenden Körper, sondern arbeitete auch Methoden zu ihrer synthetischen Darstellung aus, und es gelang ihm auch diejenige Verbindung, das Purin, darzustellen, welche die Muttersubstanz sämtlicher zur Gruppe der Harnsäure gehörenden Verbindungen ist. Mit demselben einzig dastehenden Erfolg hat Fischer seit einigen Jahren die größte und schwierigste der Hauptgruppen der organischen Chemie, die Eiweißstoffe, zu bearbeiten begonnen. Durch sein Verfahren, die verschiedenen

Ester der aus den Eiweißstoffen erhaltenen Spaltprodukte durch fraktionierte Vakuumdestillation zu trennen, hat Fischer eine wesentlich erweiterte Erfahrung von der Zusammensetzung dieser Körper gewonnen. Durch systematischen Aufbau von immer höheren Molekülen aus den Aminosäuren ist es Fischer gelungen, Verbindungen zu erhalten, die den natürlichen Eiweißstoffen sehr nahe stehen. Diese, den Peptonen am meisten ähnlichen Verbindungen, werden von Fischer Peptide genannt. Aber nicht nur der reinen Chemie sind die epochemachenden Arbeiten Fischers zugute gekommen; viele unter ihnen haben die Entwicklung der Physiologie in gleichem Maße gefördert und können als in dieser Wissenschaft bahnbrechend angesehen werden. Die Resultate der Untersuchungen auf dem letztgenannten großen Arbeitsgebiete sind in Buchform unter dem Titel *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine* (1906) veröffentlicht worden.

Fischer ist Mitglied der Akademien und der gelehrten Gesellschaften fast aller Länder und erhielt im Jahre 1902 den Nobelpreis für Chemie.



Edward Frankland.

Frankland, Edward, englischer Chemiker, wurde im Jahre 1825 geboren. Im Jahre 1851 schon wurde er Professor der Chemie an Owens College, Manchester, und im Jahre 1865 an

der Bergakademie in London. Seine wichtigsten Arbeiten auf chemischem Gebiete bilden die Untersuchungen über die Organometallverbindungen. Unter den Abhandlungen von Frankland sind bemerkenswert *Researches on the isolation of the radicals of organic Compounds* (1883) und *Influence of atmospheric pressure on the light of gas, candle and other flames* (1853). Seine sowohl in englischen wie in auswärtigen Zeitschriften veröffentlichten Abhandlungen wurden unter dem Titel *Researches in pure, applied and physical chemistry* im Jahre 1877 herausgegeben. — Er starb zu London im Jahre 1899.

Hantzsch, Arthur, deutscher Chemiker, geboren im Jahre 1857 in Dresden. Er studierte die Chemie bei J. Wislicenus in Würzburg und wurde 1883 Privatdozent an der Universität Leipzig. Im Jahre 1885 wurde Hantzsch zum ordentlichen Professor am Polytechnikum in Zürich, 1893 nach Würzburg und 1905 nach Leipzig berufen. Unter seinen zahlreichen Arbeiten auf dem organisch-chemischen Gebiete ist besonders erwähnenswert die sogenannte Hantzschsche Pyridinsynthese (aus Azetessigäther und Aldehydammoniak). Von seinen theoretischen Arbeiten seien diejenigen hervorgehoben, in welchen er mit *A. Werner* eine Theorie der Stereochemie des Stickstoffs aufgestellt und entwickelt hat. In einer großen Anzahl Abhandlungen hat Hantzsch seine Untersuchungen über die Diazoniumverbindungen niedergelegt, und hat es versucht, seine Ansichten über die Stereochemie des Stickstoffs auf die Erklärung der Isomerieverhältnisse dieser Verbindungen zu übertragen. Seit 1904 hat Hantzsch dem Studium der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution chemischer Verbindungen großes Interesse gewidmet.

Van't Hoff, Jacobus Hendricus, holländisch-deutscher Physiker und Chemiker, wurde im Jahre 1852 in Rotterdam geboren. Er studierte zuerst Ingenieurwissenschaft an dem Polytechnikum Delft, dann Chemie an den Universitäten in Leyden, Utrecht, Bonn (bei Kekulé) und Paris (bei Berthelot). Im Jahre 1876 wurde er Lehrer an der tierärztlichen Hochschule in Utrecht und 1877 Lektor, im folgenden Jahre Professor der Chemie an der Universität Amsterdam. Er wurde im Jahre 1895 als Professor an die Berliner Universität berufen. 1875 schon zog van't Hoff durch seine Arbeit *Chimie dans l'espace* die Aufmerksamkeit auf sich. (Die zweite Auflage des Werkes erschien im Jahre 1885 als *Dix années dans l'histoire d'une théorie*; die zweite deutsche Auflage erschien 1894 unter dem Titel *Die Lagerung der Atome im Raume*). Die von van't Hoff

hier ausgesprochenen Ansichten über die Möglichkeit, gewisse Isomerieerscheinungen durch die Hypothese verschiedener räumlicher Lagerung der Atome zu erklären, wurde anfangs mit Gleichgültigkeit, ja sogar mit Hohn (Kolbe) aufgenommen, obgleich der Franzose *le Bel* ungefähr zur selben Zeit wie van't Hoff eine ähnliche Auffassung der Öffentlichkeit bekannt gegeben hatte. Die von van't Hoff verteidigten Ansichten errangen jedoch bald den Sieg hauptsächlich durch das Einschreiten von Wisli-



Jacobus Hendricus van't Hoff.

cenus. Eine andere bedeutende Leistung auf dem Gebiete der organischen Chemie war die Arbeit van't Hoff's *Ansichten über die organische Chemie* (1878—81). Noch umfassender und bedeutungsvoller sind die Ansichten, die durch seine Arbeit *Études dynamique chimique* (1884) begründet und in *Lois de l'équilibre chimique* weiter entwickelt wurden. (Letztere Arbeit wurde in den „Svenska Vetenskapsakademiens handlingar, 1886“ veröffentlicht und in der Zeitschrift für phys. Chemie, 1887 unter dem Titel *Die Rolle des osmotischen Druckes* usw. abgedruckt.) Diese Arbeiten van't Hoff haben zu der großartigen Entwicklung der physikalischen Chemie während der letzten Jahrzehnte in höchstem Grade beigetragen. Seinen theo-

retischen Standpunkt hat er in den meisterhaften *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie* (erschienen 1900, die zweite Auflage 1903; in mehrere fremde Sprachen übersetzt) und in *Acht Vorträge über physikalische Chemie* (1902) zusammengefaßt. Nachdem van't Hoff nach Berlin übergesiedelt war, hat er der Frage der Salzablagerung in langsam verdunstendem Meerwasser sein hauptsächlichliches Interesse gewidmet. Zahlreiche Abhandlungen über dieses Thema sind in den Sitzungsberichten der *Berliner Akademie der Wissenschaften* veröffentlicht, und eine Zusammenfassung derselben erschien unter dem Titel *Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen* (1905). Seit 1887 gab van't Hoff in Gemeinschaft mit *W. Ostwald* das Hauptorgan der physikalisch-chemischen Forschung, die *Zeitschrift für physikalische Chemie* heraus. Im Jahre 1901, als die Nobelpreise zum ersten Male verliehen wurden, wurde van't Hoff der Preis für Chemie zuerkannt. — Er starb in Berlin 1911.



August Kekulé.

Kekulé, August (von Stradonitz), deutscher Chemiker, wurde im Jahre 1829 in Darmstadt geboren. Nachdem er bei Liebig in Gießen studiert hatte wurde er im Jahre 1858 Professor der Chemie in Gent und 1868 in Bonn. Durch sein

Lehrbuch der organischen Chemie (1859) hat Kekulé auf das damals heranwachsende Geschlecht der Chemiker großen Einfluß ausgeübt. Die Auffassung von Kekulé, daß Benzol Hexametin sei, hat der experimentellen Forschung in der organischen Chemie die Richtung, die heute noch herrschend ist, gegeben. Insbesondere hat die Chemie der Farbstoffe hierdurch eine gewaltige Entwicklung erreicht, und Kekulé hat dazu wesentlich beigetragen. Durch seine Untersuchungen über die Knallsäure, über zweibasische, ungesättigte Säuren, über die Aldehydkondensation usf., hat sich Kekulé als ein chemischer Forscher hohen Ranges bewährt. — Er starb in Bonn im Jahre 1896.

Kirchhoff, Gustav Robert, deutscher Physiker, wurde 1875 Professor in Berlin. Seine Untersuchungen umfassen beinahe das ganze Gebiet der Physik. Die bedeutendsten sind die mit Bunsen ausgeführten Untersuchungen über die Spektralanalyse: *Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektren der chemischen Elemente* (1861). — Er starb in Berlin 1887.



Dmitrij Mendeleeff.

Mendeleeff, Dmitrij, russischer Chemiker, wurde in Tobolsk im Jahre 1834 geboren. Seit 1850 Professor an der Universität St. Petersburg, hat Mendeleeff sich vorzugsweise Untersuchungen über die physikalischen Konstanten der Körper

gewidmet. Am meisten bekannt geworden ist Mendelejeff durch seine Abhandlung: *Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente*. Er hat auch ein Lehrbuch der Chemie, *Grundlagen der Chemie*, herausgegeben. — Mendelejeff starb zu Petersburg im Jahre 1907.

Meyer, Lothar, deutscher Chemiker, wurde 1830 geboren. Er wurde im Jahre 1876 Professor der Chemie in Tübingen. Seine ersten Experimentaluntersuchungen sind physiologisch-chemischen Inhalts, später richtete er aber seine Aufmerksamkeit vorzugsweise auf theoretische und physikalisch-chemische Probleme. — Er starb in Tübingen im Jahre 1895.

Moissan, Henri Ferdinand, französischer Chemiker, wurde im Jahre 1852 geboren. Nachdem er zuerst die Professur der Chemie an der École de Pharmacie innegehabt hatte, wurde er Professor an der Sorbonne. Moissan gehörte zu denjenigen Chemikern der Gegenwart, die sich als Meister des Experimentierens bekannt gemacht haben. Seine experimentelle Geschicklichkeit und außerordentlich große Arbeitsfähigkeit hat er hauptsächlich zwei Gebieten der anorganischen Chemie gewidmet, auf denen unsere Kenntnisse bisher ziemlich unvollkommen waren, nämlich dem Studium des Elementes Fluor und dessen Verbindungen, ferner den sogenannten Carbiden. Moissan gebührt auch wegen seiner Untersuchung der allotropen Modifikationen des Kohlenstoffs großes Verdienst. Er hat ferner wichtige Untersuchungen über die Metallhydride ausgeführt. — Moissan starb in Paris im Jahre 1907.

Nilson, Lars Fredrik, schwedischer Chemiker, geboren 1840, Schüler von Lars Svanberg, der selbst einer der hervorragendsten schwedischen Schüler von Berzelius war, wurde 1878 a. o. Professor der analytischen Chemie an der Universität Upsala. Er hat wichtige Untersuchungen über die Salze der selenigen Säure, über Platindoppelsalze und seltene Erden ausgeführt. Letztere Untersuchung führte im Jahre 1879 zur Entdeckung des Elementes Scandium, wodurch die Voraussagung von Mendelejeff über das Vorhandensein eines Elementes Ekasilizium bestätigt wurde. Mit *O. Petterssen* hat Nilson sehr verdienstvolle Arbeiten über die Gasdichten einiger interessanter und umstrittener Metallverbindungen ausgeführt, wodurch die Valenzen dieser Metalle festgestellt wurden. Unter den untersuchten Metallen seien hervorgehoben Beryllium, Gallium, Indium, Scandium, Titan und Niob.

Im Jahre 1882 wurde Nilson Vorstand der Agrikultur-

chemischen Versuchsanstalt der schwedischen landwirtschaftlichen Akademie und übte dort eine sehr nützliche Tätigkeit bis zu seinem Tode im Jahre 1899 aus.

Ostwald, Friedrich Wilhelm, deutscher Chemiker, wurde im Jahre 1853 in Riga geboren. 1872—75 studierte Ostwald an der Universität Dorpat, im Jahre 1875 publizierte er seine Erstlingsarbeit, die im *Journal für praktische Chemie* unter dem Titel *Über die Maßwirkung des Wassers* teilweise veröffentlicht ist.



Friedrich Wilhelm Ostwald.

In demselben Jahre übernahm Ostwald die Stellung als Assistent der Physik bei *Oettingen*, und diese neue Wirksamkeit in dem physikalischen Institut scheint einen bestimmten Einfluß auf die zukünftige, wissenschaftliche Richtung Ostwalds ausgeübt zu haben. In rascher Folge publiziert nun Ostwald seine mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden ausgeführten Untersuchungen über die volum-chemischen und optisch-chemischen Verhältnisse, in denen die gegenseitige Verdrängung von Säuren aus ihren Salzen in wäßriger Lösung an Hand der begleitenden Änderung von Volumen und Lichtbrechung verfolgt wird. Dieses Thema hat er auch als Material für die Magisterdissertation (1877) und Doktordissertation (1878) benutzt. Im Jahre 1879 wurde Ost-

wald Privatdozent und vertauschte in demselben Jahre seine Stellung als Assistent der Physik gegen eine solche als Assistent der Chemie bei Professor *Carl Schmidt*. Im Jahre 1881 wurde er Professor der Chemie am Polytechnikum in Riga und 1887 Professor der physikalischen Chemie an der Universität Leipzig. Im Jahre 1908 verließ Ostwald die letztere Stellung, um seinen übrigen vielseitigen Interessen und seiner umfassenden lite-



William Ramsay.

rarischen Tätigkeit besser Rechnung tragen zu können. Durch sein Wirken als Universitätslehrer und durch die Menge seiner Arbeiten auf physikalisch-chemischem Gebiete hat Ostwald auf die Entwicklung dieses Zweiges der Chemie einen großen Einfluß ausgeübt. In Gemeinschaft mit van't Hoff hat Ostwald seit 1887 das Hauptorgan der physikalischen Chemie, die *Zeitschrift für physikalische Chemie* herausgegeben. Im Jahre 1909 erhielt er den Nobelpreis für Chemie.

Ramsay, Sir William, englischer Chemiker, geboren im Jahre 1852 in Glasgow; er studierte zuerst in Glasgow, dann in Tübingen. 1872 wurde er Assistent der technischen Chemie

an Andersons College in Glasgow und 1874 Assistent der Chemie an der dortigen Universität. Im Jahre 1880 wurde er Professor der Chemie am University College in Bristol und 1887 am University College in London. Mit Lord Rayleigh entdeckte er im Jahre 1894 das Argon und mit Travers 1898 die übrigen, in geringen Mengen in der atmosphärischen Luft vorhandenen Edelgase. Im Jahre 1895 entdeckte er das Helium und hat später gezeigt, daß Radium in Helium umgewandelt wird. Unter den von Ramsay herausgegebenen Arbeiten seien erwähnt: *Elementary systematic chemistry* (1891), *System of inorganic chemistry* (1891) und *Gases of the atmosphere, the history of their discovery* (1896), *Modern chemistry* (1901, in deutscher Übersetzung im Jahre 1905 erschienen). Ramsay erhielt im Jahre 1904 den Nobelpreis für Chemie.

Rayleigh, John William Shutt, Lord, englischer Physiker, geboren im Jahre 1842 in Longford Grove. Nach Studien an der Universität Cambridge bekleidete er daselbst eine Professur der Physik 1879—84. Im Jahre 1887 wurde Rayleigh Direktor des Davy-Faraday Research Laboratory in London. In Gemeinschaft mit Sir William Ramsay hat Rayleigh im Jahre 1894 das Argon entdeckt. Unter den von ihm herausgegebenen Arbeiten seien erwähnt: *Theory of sound* (London 1877—78, 2 Bde.; 2. Aufl. 1894, in deutscher Übersetzung 1879—80 erschienen) und *Scientific papers* (1893—1903, 4 Bde.). Lord Rayleigh erhielt im Jahre 1904 den Nobelpreis für Physik.

Röntgen, Wilhelm Konrad, deutscher Physiker, geboren im Jahre 1845. Seit 1900 Professor der Physik an der Universität München. Im Jahre 1901 hat er den Nobelpreis für Physik erhalten.

Sainte-Claire-Deville, Henri Etienne, französischer Chemiker, wurde im Jahre 1818 auf St. Thomas geboren. 1859 wurde er Professor der Chemie an der Sorbonne, Paris. Sainte-Claire-Deville hat eine Menge Untersuchungen in der anorganischen Chemie vorgenommen und unter anderem das Anhydrid der Salpetersäure entdeckt. Er ist der eigentliche Begründer der Aluminiumdarstellung in größerem Maßstabe und hat wichtige Beiträge zur Metallurgie der Platinmetalle geliefert. Durch seine klassischen Untersuchungen über die Dissoziation chemischer Verbindungen ist Sainte-Claire-Deville innerhalb dieses Gebietes der Chemie bahnbrechend geworden. Seine Arbeiten sind größtenteils in den *Annales de Chimie et de Physique* und in den *Comptes rendus* veröffentlicht. — Er starb in Paris im Jahre 1881.

Stas, Jean Servais, wurde im Jahre 1813 in Löwen geboren. Er war während mehrerer Jahrzehnte Professor der Chemie an der Militärschule zu Brüssel. Seine außerordentlich großen Verdienste um eine genaue Feststellung der Atomgewichte haben ihm für immer eine hervorragende Stellung in der Geschichte der Chemie gesichert. Seine diesbezüglichen Arbeiten sind in den beiden Werken zusammengefaßt: *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques* und *Nouvelles recherches*



Jean Servais Stas.

sur les lois des proportions chimiques etc. Auch die organische und forensische Chemie hat Stas mit wertvollen Erfahrungen bereichert. — Er starb in Brüssel im Jahre 1891.

Thomsen, Hans Peter Jörgen Julius, dänischer Chemiker, wurde im Jahre 1826 in Kopenhagen geboren. Er wurde 1852 Professor der Chemie an der dortigen Universität und hat einen hervorragenden Platz als Forscher auf dem thermochemischen Gebiete eingenommen. Er war der erste, der die mechanische Wärmetheorie bei dem Studium der thermochemischen Prozesse anwendete. Thomsen hat seine Untersuchungen auf diesem Gebiete in dem Werke *Thermochemische Untersuchungen* (4 Bände, 1882—85) gesammelt. — Er starb in Kopenhagen im Jahre 1909.

Werner, Alfred, deutscher Chemiker, 1866 in Mühlhausen geboren. Er begann seine Studien 1885 an der technischen Hochschule in Karlsruhe und setzte sie seit 1886 am Eidgenössischen Polytechnikum Zürich fort. 1889 erhielt er das Diplom als technischer Chemiker und wurde dann Assistent am chemisch-technischen Laboratorium bei Professor *Lunge*. Er promovierte im Jahre 1890 mit einer Dissertation: *Über die räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen*. Dann begann er seine Habilitationsschrift: *Beiträge zur Theorie der Affinitäten und Valenz und Über Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure*. Im Winter 1891 ging er zur weiteren wissenschaftlichen Ausbildung auf ein Semester zu Berthelot nach Paris und habilitierte sich im Sommer 1892 am Eidgenössischen Polytechnikum als Privatdozent. Im Herbst 1893 wurde er zum a. o. Professor an der Universität Zürich ernannt und 1895 zum Ordinarius befördert.

Werners wissenschaftliche Arbeiten bezwecken vor allem den Ausbau der chemischen Systematik. Von seinen Arbeiten sind in erster Linie zu nennen: *die Konstitutionslehre der komplexen anorganischen Verbindungen, die Lehre der Stereochemie der Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen und die Molekülverbindungen des Kobalts und Platins*. Ferner hat er eingehende Untersuchungen über das Valenzproblem organischer Verbindungen angestellt. Seine neuesten Untersuchungen bewegen sich auf dem Gebiete der optisch-aktiven Kobaltverbindungen.

Wislicenus, Johannes, deutscher Chemiker, im Jahre 1835 in Klein-Eichstadt bei Querfurt geboren. Er begann seine Studien im Jahre 1853 an der Universität Halle a. S., begleitete aber im selben Jahre seine Eltern nach Nordamerika, wo er Assistent der Chemie an der Harvard University in Cambridge wurde. Im Jahre 1856 nach Europa zurückgekehrt, setzte W. seine Studien an der Universität Halle a. S. fort, wo er im Jahre 1860 promoviert wurde und habilitierte sich daselbst. In demselben Jahre siedelte Wislicenus nach Zürich über, wo er im Jahre 1865 a. o. und 1867 o. Professor der Chemie an der Universität wurde. Im Jahre 1872 wurde er nach Würzburg berufen, wo er bis 1883 blieb, um dann dem Ruf auf Kolbes Lehrstuhl als dessen Nachfolger in Leipzig zu folgen. Wislicenus hat zu der Entwicklung der organischen Chemie bedeutende Beiträge geliefert. Seine eingehende Untersuchung der *Milchsäuren* wurde eine kräftige Stütze der zur gleichen Zeit von van't Hoff und Le Bel aufgestellten Hypothese von

der räumlichen Anordnung der Atome in den Molekülen der organischen Verbindungen, einer Hypothese, die von Wislicenus durch seine Annahme von dem Vorhandensein der sogenannten geometrischen Isomerie weiter entwickelt wurde. Unter den von Wislicenus herausgegebenen Schriften sind besonders erwähnenswert: *Theorie der gemischten Typen* (1859) und *Die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen* (Leipzig 1887; 2. Auflage 1889). Seine zahlreichen Abhandlungen sind meistens in *Liebigs Annalen der Chemie* und in den *Berichten der deutsch. chem. Gesellschaft* publiziert. — Er starb in Leipzig im Jahre 1902.