

## ZWEITER ABSCHNITT.

# DIE ENTWICKLUNG DER CHEMIE IM NEUNZEHNTEM JAHRHUNDERT DURCH BEGRÜNDUNG UND AUSBAU DER ATOMTHEORIE.

VON E. VON MEYER.

Vorgeschichte der Atomtheorie. — Die chemische Atomtheorie, die seit hundert Jahren die ganze Chemie beherrscht und durchleuchtet, hat wie jede große, weite Gebiete umspannende Gedankenreihe eine lange Vorgeschichte gehabt. Aber erst die von John Dalton aufgestellte atomistische Lehre war einer solchen Ausgestaltung fähig, daß sie in weitestem Umfang bahnbrechend, grundlegend und aufbauend wirken konnte.

Schon in der altgriechischen Philosophie begegnet man der Vorstellung, daß die Stoffe aus feinsten, unteilbaren Partikeln, *ἄτομοι* bestehen. Während nach Leucipp um 500 v. Chr. diese Teilchen verschiedener Stoffe nach Form und Wesen als ungleich betrachtet wurden, nahmen Demokrit, Mitte des 5. Jahrhunderts v. Chr., und Epikur um 300 v. Chr. stofflich gleichartige Atome an, deren Form und Größe aber ungleich seien. Ihre Auffassung geht demnach von der Annahme einer Urmaterie aus.

Die aristotelische Lehre von den vier bzw. fünf sogenannten Elementen verdrängte in der Folgezeit die atomistische vollständig. Erst im 17. Jahrhundert wird letztere wieder lebendig; sie erfährt aber eine rein philosophische und zugleich sehr verschiedenartige Behandlung in den Köpfen hervorragender Männer, wie Descartes und Leibniz, verflüchtigt sich später auch zu dynamischen Anschauungen (Boscovich). Bei den Chemikern gewann die atomistische Lehre, trotz der bedeutsamen Anfänge eines Boyle, erst Bedeutung, als quantitative Untersuchungen, durch die man die wahre Zusammensetzung charakteristischer Verbindungen feststellte, ausgeführt und richtig gewertet wurden. Die den Boyleschen ähnlichen Anschauungen von Jungius, später von Lomonossow, blieben damals gänzlich unbeachtet. Ohne eine solche Erkenntnis der nach Art und Menge verschiedenen Teilchen, aus denen zusammengesetzte Stoffe bestehen, war ein weiteres Vordringen unmöglich. Die erste Vorbedingung für Begründung einer wirklichen Atomtheorie war also die Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse. Daher ist auch der von Davy eine Zeitlang gestützte Anspruch des englischen Chemikers Higgins, als Begründer der chemischen Atomtheorie zu gelten, weil er in seiner 1789 erschienenen Schrift Äußerungen über die Verbindungsweise kleinster Teilchen nach verschiedenen Verhältnissen gemacht hatte, nicht als berechtigt anzusehen; denn seinen

Andeutungen lagen keine sicheren Versuche zugrunde, die zur Stütze solcher Meinungsäußerungen dienen konnten.

Während Lavoisier und seine Mitarbeiter, obwohl sie chemische Vorgänge J. B. Richter. mit der Wage verfolgten, in dieser Richtung nicht viel erreicht haben, waren zwei Männer erfolgreich bemüht, grundlegende Forschungen für die kommende Atomlehre durchzuführen: Jeremias Benjamin Richter (1762—1807) und Joseph Proust (1755—1826). Der erstere hat, ohne vielleicht die Tragweite seiner Ergebnisse voll erkannt zu haben, die Lehre von den chemischen Proportionen begründet. Proust ist durch seine Arbeiten noch näher an den Punkt gelangt, von dem der geniale Begründer der Atomtheorie, Dalton, ausging, indem er das Bestehen sowohl konstanter wie sprungweise wechselnder Verbindungsverhältnisse nachweisen konnte. Wenn auch Dalton zu der Zeit, als er zur Konzeption seiner Atomlehre gelangte, diese Vorarbeiten zum Teil gar nicht oder nur unvollkommen kannte, so müssen sie doch hier kurz in ihren wichtigsten Ergebnissen dargelegt werden, weil sie auf die weitere Entwicklung der Atomtheorie erheblich eingewirkt haben.

Richter gab sich in seinen Mußestunden — er war Beamter, „Arkanist“ der Berliner Porzellanmanufaktur — dem Studium der Zusammensetzung von Salzen aus Basen und Säuren hin. Die Frage nach dem Gewichtsverhältnis der beiden letzteren war schon mehrfach von Chemikern in Angriff genommen, etwa gleichzeitig von Wenzel in Freiberg, dem durch einen Irrtum von Berzelius das Verdienst, Entdecker der chemischen Proportionen zu sein, zugesprochen wurde, das Richter zu beanspruchen hatte. Bei seinen Arbeiten wurde letzterer zur Erkenntnis des wichtigen Neutralitätsgesetzes geführt. Er fand eine Gesetzmäßigkeit, die, aus seiner schwerfälligen, phlogistisch angehauchten Sprache in die heutige übertragen, so lautet: „Wird ein und dieselbe Menge einer Säure durch bestimmte, verschieden große Mengen zweier oder mehrerer Basen neutralisiert, sind also die letzteren — wie wir sagen — äquivalent, dann gehören zur Neutralisation der Basen die gleichen Quantitäten einer anderen Säure, und umgekehrt.“ — Aus seinen Angaben ist ganz bestimmt zu folgern, daß er die Mengen von Metalloxyden, die gleichviel Sauerstoff enthalten, als äquivalent, d. h. der gleichen Menge einer Säure zur Neutralisation bedürftig, ansah.

Wenn der große in Richters Entdeckung liegende Fortschritt nicht beachtet wurde und erst nach seinem Tode Anerkennung fand, trug er selbst die Schuld, da er es anderen überließ, die unklar formulierten Ergebnisse, die durch eigentümliche, von ihm angenommene Voraussetzungen dazu noch getrübt waren, aus seinen zahlreichen Abhandlungen herauszuschälen; so wurde die so wichtige Gesetzmäßigkeit, daß ganz bestimmte Mengen von Basen oder Säuren einander äquivalent sind, sich also nach diesen chemisch gleichwertigen Gewichtsmengen zu Salzen vereinigen, erst gewürdigt, nachdem der Chemiker Fischer diese Werte in Tafeln zusammengestellt hatte. Richters grundlegendes Neutralitätsgesetz, das sich später aus der Atomtheorie als eine notwendige Folge dieser ableitete, konnte noch einmal entdeckt werden, und zwar

von dem berühmten französischen Chemiker Gay-Lussac, ohne daß dieser von seinem schlichten Vorgänger eine Ahnung hatte. Richter hat seine Untersuchungen zuerst in seiner *Stöchiometrie* 1792—94 veröffentlicht; er prägte dieses seither in den chemischen Sprachschatz aufgenommene Wort und übersetzte es mit „Meßkunst chemischer Elemente“ (griechische Ableitung aus στοιχείον und μετρεῖν).

Proust. Proust hatte mehr Glück als Richter, mit seinen Arbeiten, die, etwa gleichzeitig mit jenen ausgeführt, sich ebenfalls mit der Zusammensetzung von Salzen sowie von Oxyden und Sulfiden befaßten. Er fand schon dadurch große Beachtung und Anerkennung, daß er seinen berühmten Landsmann Berthollet, der zu jener Zeit in höchstem Ansehen stand, mit Erfolg bekämpfte. Proust vermochte nämlich durch genaue Analysen große Schwächen seines Gegners aufzudecken und Behauptungen, die dieser auf Grund seiner Beobachtungen aufgestellt hatte, als unrichtig zu erweisen. Dazu gehörte Berthollets Annahme, die Verbindungen gewisser Metalle, wie Eisen, Zinn, mit Sauerstoff, also ihre Oxyde, enthielten den letzteren in wechselnden, allmählich zunehmenden Mengen. Er nahm also eine sehr große Zahl von Oxyden dieser Metalle an. Proust deckte die Versuchsfehler Berthollets auf, indem er zeigte, daß dieser die Gemische von Oxyden, nicht die reinen Sauerstoffverbindungen analysiert habe. Proust gelang der sichere Nachweis, daß diese Metalle nur zwei Oxydationsstufen, ebenso nur zwei Schwefelverbindungen bilden. Er zeigte, daß das Verhältnis von Metall zu Sauerstoff oder Schwefel in diesen Stoffen von der einen zur anderen Art der Verbindungen sich sprungweise ändert. Wir wissen, daß in beiden Oxyden das Atomverhältnis des Zinns zum Sauerstoff 1 : 1 und 1 : 2 beträgt. Proust zog diese Folgerungen nicht, aber nahe genug war er der Erkenntnis von den sogenannten multiplen Proportionen, die, wie wir sehen werden, in der glücklichen Hand Daltons zur Grundlage der Atomtheorie wurden.

Daltons Atomtheorie. — Auf welchem Wege, ob auf dem des Versuchs oder durch rein gedankliche Tätigkeit zuerst Dalton zur Erfassung seiner Atomtheorie gekommen ist, darüber gehen die Meinungen seiner Biographen auseinander. Höchst wahrscheinlich hat er auf Grund des in so mancher Hinsicht gleichartigen Verhaltens verschiedener Gase deduktiv die Vorstellung sich zu eigen gemacht, jedes einzelne Element bestehe aus Atomen einer bestimmten Art, jeder Grundstoff habe also seine besondere Atomgattung; so viele Elemente, so viele verschiedene Atomarten seien anzunehmen, und jedes Atom habe sein bestimmtes, für dieselbe Atomgattung gleiches Gewicht.

Wird diese Auffassung zugegeben, dann ist die Tatsache der konstanten sowie der multiplen Proportionen, die sich zuerst aus den Versuchen von Richter und Proust ergaben, die notwendige Folge dieser atomistischen Hypothese. Auf diese baute Dalton seine Atomtheorie auf. Wie schon hervorgehoben wurde, waren ihm zu der Zeit, etwa i. J. 1802—1803, als er obige Gedanken erfaßte, die Arbeiten der genannten Vorgänger nicht oder sehr unvollkommen

bekannt. Eigene Versuche wichtigster Art bestätigten dem in stiller, selbständiger Arbeit, von anderen unbeeinflusst, Voranschreitenden die Richtigkeit seiner atomistischen Vorstellungsweise. Er entdeckte von neuem und in ausgeprägter Weise die von Proust an anderen Elementen erkannten sprungweisen Verbindungsverhältnisse und faßte die verschiedenen Tatsachen zusammen in dem *Gesetz der multiplen Proportionen*. So fand er für die beiden damals bekannten Kohlenwasserstoffe, die wir Methan und Äthylen nennen und durch die Formeln  $C_1H_4$  und  $C_2H_4$  kennzeichnen\*, daß, auf die gleiche Menge Kohlenstoff beider Verbindungen berechnet, die Mengen des Wasserstoffs sich wie 2 : 1 verhalten. Ähnlich war es mit dem Mengenverhältnis der beiden Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff in der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd. Die Formeln, in denen O = Sauerstoff bedeutet,  $C_1O_2$  und  $C_1O_1$ , lassen sofort erkennen, daß in ersterer Verbindung doppelt so viel Sauerstoff, auf die gleiche Menge Kohlenstoff berechnet, vorhanden ist, als in dem Kohlenoxyd. Auch bei der Analyse der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen fand Dalton ähnliche Regelmäßigkeiten. Daß sich die Verbindungsverhältnisse zweier Elemente durch einfache rationale Zahlen ausdrücken lassen, findet nach Dalton die naturgemäße Erklärung in der Annahme, daß sich die kleinsten Teilchen, also die Atome der Grundstoffe eben in diesen, durch den Versuch gefundenen, einfachen Zahlenverhältnissen vereinigen.

Aus der gedanklichen und aus der durch Versuche gestützten Arbeit Daltons gingen folgende durch Klarheit und Einfachheit ausgezeichnete Sätze hervor als Kern seiner Atomtheorie:

1. Jedes Element besteht aus gleichartigen Atomen von bestimmtem Gewicht.
2. Die chemischen Verbindungen bilden sich durch Vereinigung der Atome verschiedener Elemente nach einfachsten Zahlenverhältnissen.

Die Veröffentlichung dieser wichtigen Lehrsätze fällt erst in das Jahr 1808, und zwar geschah sie in dem ersten Bande von Daltons Werke *New System of Chemical Philosophy* (der zweite Band erschien 1810, der dritte 1827). Allerdings waren von seinem Freund und Anhänger Thomas Thomson schon 1807 in dessen *System of Chemistry* die Grundzüge der atomistischen Lehre mitgeteilt und dadurch einem größeren Kreise von Forschern zugänglich gemacht worden.

Ehe wir die Richtung kennzeichnen, die Dalton seiner Theorie gab, sei das Leben und das Wirken dieses genialen Mannes in kurzen Zügen geschildert. In ärmlichster Umgebung als Sohn eines Wollwebers in Eaglesfield 1766 geboren, war er früh darauf angewiesen, sich mühsam durch Privatstunden sein Brot zu verdienen, nachdem er unter größten Entbehrungen sich durch eigene Kraft Kenntnisse in der Mathematik und Physik angeeignet hatte. Obwohl er durch seine Untersuchungen über das Verhalten der Gase gegen Wärme und bei der

Daltons Leben.

\* Die Buchstaben C und H bedeuten die Atome Kohlenstoff und Wasserstoff, O das Atom Sauerstoff; diese chemische Zeichensprache ist nach Art und Bedeutung weiter unten besprochen.

Absorption, sowie durch seine Entdeckung der Farbenblindheit (Daltonismus), Forschungen, die, an sich bedeutend, von seiner großen Beobachtungsgabe Zeugnis ablegen, gewiß eine glänzende Lebensstellung hätte erlangen können, blieb er ein schlichter Privatlehrer und suchte seine höchste Befriedigung in der Forschungstätigkeit. Er ist 1844 in Manchester gestorben.

Ausgestaltung  
der  
Atomtheorie.

Die Frucht seiner Spekulationen und Versuche, die Atomtheorie, suchte Dalton nach der theoretischen Seite, besonders auch nach der praktischen auszugestalten. Die von ihm geäußerte Vorstellungsweise, die Atome der Stoffe besäßen Kugelgestalt, die der Gase auch gleiche Größe und seien vor direkter Berührung durch eine Wärmesphäre voneinander getrennt, war von geringer Bedeutung und ohne weitgehenden Einfluß. Dagegen hat er durch seine für jene Zeit kühnen Versuche, aus den Gewichtsverhältnissen, in denen die Atome zu Verbindungen zusammentreten, die relativen Atomgewichte von Grundstoffen zu bestimmen, bahnbrechend gewirkt. Trotz der Unvollkommenheit der damals bekannten analytischen Methoden, trotz der einfachen Hilfsmittel, über die er verfügte, ist Dalton an diese Aufgabe mit einer staunenerregenden Zuversichtlichkeit herangetreten. Wollte er aus den Ergebnissen der Analysen von chemischen Verbindungen zweier Grundstoffe auf das Zahlenverhältnis der darin vereinten elementaren Atome schließen, so konnte dies nur geschehen, nachdem gewisse willkürliche Voraussetzungen gemacht waren, und diese waren einfachster Art. Er stellte für die aus zwei Elementen bestehenden Stoffe folgende Sätze auf:

„Wenn nur eine Verbindung von zwei Elementen A und B bekannt ist, so hat man anzunehmen, daß dieselbe aus einem Atom des einen und aus einem Atom des anderen besteht:  $A + B$ , ‚zweifache Verbindung der Atome zweiter Ordnung.‘

Kennt man zwei Verbindungen, die aus 2 Elementen, etwa A und C zusammengesetzt sind, so kann deren Zusammensetzung durch die Symbole  $A + C$  und  $2A + C$  ausgedrückt werden: ‚dreifache Verbindung der Atome dritter Ordnung.‘

Hat man über die Zusammensetzung von drei Verbindungen zweier Grundstoffe A und D zu entscheiden, so spricht die Wahrscheinlichkeit für folgende Kombinationen:  $A + D$ ,  $A + 2D$  und  $2A + D$ .“

Für die einfachen chemischen Verbindungen, die damals der analytischen Untersuchung zugänglich waren, konnten nun die obigen hypothetischen Voraussetzungen leicht zur Anwendung gebracht werden. Legte man die daraus abgeleitete atomistische Zusammensetzung zugrunde, so konnten die relativen Atomgewichte ohne weiteres durch den Versuch ermittelt werden. Vom Wasserstoff und Sauerstoff war z. B. damals nur eine Verbindung, das Wasser, bekannt; nach dem ersten Satze ist also darin ein Atom Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff verbunden. Aus der Analyse des Wassers ergibt sich dann, wie viele Gewichtsteile Sauerstoff mit einem Gewichtsteil Wasserstoff vereint sind. Dalton wählte mit Recht das Gewicht des leichtesten Elementes, des Wasserstoffs, zur Einheit und fand für Sauerstoff die sehr ungenaue Zahl 7; er nannte dies

das re  
(genau  
relativ  
der ei  
die als  
Stickst  
Die Oz  
Verbin  
gutes I  
C, Sau  
und C  
Dalton  
Wert i  
Atomg  
W  
analyt  
größer  
doch d  
Gegen  
mühun  
bar gr  
denen  
übrigen  
unserer  
W  
auch z  
sprache  
setzung  
wenig  
vorgese  
für die  
setzung  
© für  
Ammon  
De  
Versuch  
Teilche  
Symbol  
zum An  
mistisch  
die von  
welche  
auszeich  
Formel

das relative Atomgewicht des Sauerstoffs. Wir wissen, daß diese Zahl rund 8 (genau 7,94) beträgt. Der gleiche Grundsatz führte Dalton zur Bestimmung des relativen Atomgewichtes für Stickstoff auf Grund der Analyse des Ammoniaks, der einzigen damals bekannten Verbindung aus Stickstoff und Wasserstoff, die also gleiche Atomzahlen der beiden Elemente enthalten sollte: er fand für Stickstoff, auf die Wasserstoffeinheit bezogen, 5; der richtige Wert ist 4,66. Die Oxyde des Kohlenstoffs, deren Zusammensetzung zugleich mit der anderer Verbindungen die multiplen Proportionen bestimmt erkennen ließ, gaben ein gutes Beispiel für seine zweite Voraussetzung. Bezeichnet man Kohlenstoff mit C, Sauerstoff mit A, so wäre die atomistische Zusammensetzung beider  $C + A$  und  $C + 2A$ . Durch Einsetzung des für Sauerstoff gefundenen Wertes 7 leitet Dalton als relatives Atomgewicht des Kohlenstoffs die Zahl 5,4 ab; der richtige Wert ist 6, das sogenannte Verbindungsgewicht gleich der Hälfte des jetzigen Atomgewichtes.

Wenn auch die Ergebnisse, zu denen er gelangte, infolge der mangelhaften analytischen Methoden sehr unvollkommen waren und zum Teil noch viel größere Abweichungen aufwiesen, als die in obigen Fällen angegebenen, so war doch der erste Anfang gemacht zur Lösung einer Aufgabe, die fortan bis in die Gegenwart die Köpfe hervorragender Chemiker beschäftigt hat. Die Bemühungen, die relativen Atomgewichte der Elemente als Konstanten mit denkbarer großer Genauigkeit festzustellen, die Kämpfe um die Grundsätze, nach denen hierbei verfahren werden muß, sowie um die Einheit, auf die man die übrigen Atomgewichte zu beziehen habe, bilden wichtige Teile der Geschichte unserer Atomtheorie.

Wie sich Dalton hierbei schon als Pfadfinder betätigte, so versuchte er auch zur leichteren Verständigung mit seinen Lesern und Hörern eine Zeichensprache einzuführen, aus der man unmittelbar die atomistische Zusammensetzung von Verbindungen erkennen sollte. Sie fand, als recht umständlich, wenig Beifall und wurde bald durch die so viel einfachere, von Berzelius vorgeschlagene, ersetzt. In der Sprache Daltons wurden kreisförmige Symbole für die Atome der Elemente gewählt, die aneinandergelagert, die Zusammensetzung der Verbindungen versinnbildlichen sollten, z. B.  $\circ$  für Sauerstoff,  $\odot$  für Wasserstoff,  $\oplus$  für Stickstoff. Das Wasser erhielt das Symbol  $\circ\odot$ , Ammoniak  $\odot\oplus$  usf.

Der wesentliche Fortschritt dieser Zeichensprache gegenüber früheren Versuchen bestand darin, daß jedes Symbol zugleich dem Gewichte der kleinsten Teilchen entsprechen sollte, also vergleichbare Größen darstellte. Denn die Symbole vergangener Zeiten brachten nur die stofflichen Verschiedenheiten zum Ausdruck und dienten lediglich zur Abkürzung der Worte, so die alchemistischen Zeichen der Metalle, die der aristotelischen Elemente (Dreiecke), die von Hassenfratz und Adet, Zeitgenossen von Lavoisier, gebrauchten, welche Symbole sich zwar durch Einfachheit, aber auch ebensogroße Willkür auszeichneten. Eine gewisse Lebensfähigkeit haben übrigens die graphischen Formeln Daltons doch betätigt, indem ihr Prinzip 50 Jahre später von Kekulé,

freilich in viel umfassenderer, der Natur der Elemente Rechnung tragender Weise zur Anwendung gelangte.

Welche Fülle fruchtbarster Keime schon in der ersten Anlage der Atomlehre steckte, das sollte die nächste Zeit an den Tag bringen. Die Entwicklung der Daltonschen Ideen gibt der Chemie in den folgenden Jahrzehnten das eigentümlichste, dauernde Gepräge. Für das Labyrinth der sich in fast beängstigender Weise häufenden chemischen Tatsachen wird der atomistische Grundgedanke zum Ariadnefaden. Von der Quelle aus, die Dalton erschloß, verfolgen wir nun das Anwachsen der nach und nach zum mächtigen Strome werdenden Atomtheorie.

Entwicklung der Atomtheorie in den ersten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts. — Zuerst trat die neue Lehre in einen Zustand, den man als den ihrer Kinderjahre bezeichnen kann. Doch diese währten nicht lange, denn schon etwa ein Jahrzehnt nach ihrem Bekanntwerden stand sie schon in stattlicher Rüstung, gestützt durch eine Fülle sicherer Tatsachen, da Grundlegende Arbeiten von Gay-Lussac und namentlich von Berzelius waren es, die solche schnelle und gesunde Entwicklung ermöglichten. Zunächst kamen einzelne Beobachtungen über multiple Proportionen zu den früheren und bestätigten somit die der atomistischen Hypothese zugrundeliegende Gesetzmäßigkeit. Zu nennen ist Thomsens Wahrnehmung, nach der in den sauren und neutralen Alkalisalzen der Oxalsäure die verschiedenen Mengen der Basen, auf ein und dasselbe Gewicht Oxalsäure berechnet, im einfachen Verhältnis 1 : 2 zueinander stehen. Das Gleiche wies Wollaston für die sauren und neutralen kohlen-sauren Salze nach.

Wenn auch somit schon eine Reihe bedeutsamer Tatsachen durch die Annahme von Atomen ungezwungen erklärt wurde, so hatte doch die Art der von Dalton versuchten Anwendung dieser Hypothese ihre großen Schwächen. Die Grundsätze, die er aufgestellt hatte, um die zunächst sich aufdrängende Frage nach der Zahl der elementaren Atome in ihren Verbindungen zu beantworten, waren Voraussetzungen, deren Richtigkeit durch nichts erwiesen war. Hier setzten mit Erfolg die Forschungen von Gay-Lussac und Berzelius ein, die zuerst einige sichere Anhaltspunkte für die Lösung dieser von Dalton ganz empirisch angefaßten Aufgabe fanden.

Die beiden genannten Forscher sind mit einem dritten, dem Engländer Humphrey Davy, in den nächsten Jahrzehnten die führenden Geister der Chemie gewesen. Fast gleichalterig, haben sie ihre Wissenschaft nach der theoretischen wie praktischen Seite hin mächtig gefördert. Bevor auf die weitere Entfaltung der Atomtheorie eingegangen wird, seien die Lebensverhältnisse und Leistungen dieses Dreigestirns in Kürze geschildert.

Gay-Lussac. J. L. Gay-Lussac, geb. 1778, gest. 1850, hat als Lehrer und Forscher eine Wirkung ausgeübt, die noch heute sich deutlich geltend macht. Durch seine Experimentaluntersuchungen, die nach Form und Inhalt zu den klassischen Werken der chemischen Literatur zählen, sind wichtigste Probleme angefaßt und zum Teil gelöst worden. Für die Ausbildung der Atomlehre ist von besonderer

Bedeu  
Verein  
Auch  
ziehung  
rein e  
ausgef  
gründ  
und z  
später  
Gay-  
gehab  
Frank  
D  
von H  
vorige  
Verhä  
empor  
Heima  
in Ger  
sich z  
bezei  
dienst  
tritt u  
Die g  
seine  
Jahrh  
Organ  
über  
Außer  
zusam  
der A  
Alkali  
achtur  
wird.  
Aufg  
Die la  
stoff b  
scheue  
diese  
tender  
in einf  
gruber  
worder  
zu ver  
K. d.

Bedeutung seine Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten gewesen, die sich bei der Vereinigung von Gasen in den dabei zusammentretenden Volumen zeigten. Auch die für alle Gasmessungen wichtigen, niemals zu vernachlässigenden Beziehungen zwischen Volum und Temperatur wurden von ihm festgestellt. Seine rein chemischen Arbeiten über das Jod und das Cyan, ebenso die mit Thénard ausgeführten Untersuchungen über die Alkalimetalle trugen dazu bei, in tiefgründiger Weise Fragen, um deren Lösung heiß gestritten wurde, zu klären und zu erledigen. Auf einige Punkte, wie besonders seine Gasgesetze, muß später eingegangen werden. In der Ausbildung analytischer Methoden hat Gay-Lussac nach der theoretischen wie technischen Seite hin größte Erfolge gehabt. Er war zweifellos Jahrzehnte hindurch der bedeutendste Chemiker Frankreichs.

Das Gleiche kann man für eine kürzere Zeit und im Hinblick auf England <sup>Davy.</sup> von Humphrey Davy sagen, dessen Hauptschaffen in die ersten 15 Jahre des vorigen Jahrhunderts fällt. Im Jahre 1778 geboren, arbeitete er sich aus kleinen Verhältnissen, auf die eigene Kraft angewiesen, zu einer glänzenden Stellung empor. Seine schon frühzeitig geschwächte Gesundheit trieb ihn später aus der Heimat fort, um in Italien und der Schweiz Genesung zu suchen; er starb 1829 in Genf. Der Atomlehre seines Landsmannes Dalton gegenüber verhielt er sich zunächst sehr skeptisch. Er vermied es, von Atomgewichten zu sprechen, bezeichnete diese als „Proportionszahlen“, wie er ja auch längere Zeit die Verdienste Daltons zugunsten Higgins' nicht anerkennen wollte (S. 26). Davy tritt uns in allen seinen Forschungen als Meister des Experimentes entgegen. Die größten Schwierigkeiten wußte er durch sein Geschick, seine Findigkeit, seine durchdringende Beobachtungsgabe zu überwinden. Um die Wende des Jahrhunderts noch mit Untersuchungen über den Einfluß von Gasen auf den Organismus beschäftigt, beginnt er bald, seit 1801, seine berühmten Versuche über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf chemische Verbindungen. Außer theoretischen Erkenntnissen, die er in seiner elektrochemischen Lehre zusammenfaßte, sind es wichtigste Ergebnisse, die er erzielte: die Entdeckung der Alkalimetalle und damit die Erkenntnis von der Zusammensetzung der Alkalien, die lange für unzerlegbar galten. Im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen stehen die über das Chlor, das von ihm zuerst als Element erkannt wird. Die wichtigste Folge dieses Befundes war, nach langen Kämpfen, die Aufgabe der Lavoisierschen Lehrmeinung, alle Säuren enthielten Sauerstoff. Die lange bekannte Salzsäure wurde als sauerstofffrei, als aus Chlor und Wasserstoff bestehend, festgestellt. Davy hat sich hier als energischer, kein Hindernis scheuender Umgestalter alter Anschauungen betätigt. Bereicherte er durch diese und andere Forschungen seine Wissenschaft, so nützte er auch der arbeitenden Menschheit durch die von ihm erdachte Sicherheitslampe, die seither in einfachster Weise die Verhütung von Explosionen, besonders in Steinkohlengruben, ermöglicht hat; das gleiche Prinzip ist später mit Erfolg angewandt worden, um überhaupt gewaltsame Verbrennung von entzündlichen Stoffen zu vermeiden.



Den zwei bedeutenden Männern, deren Leistungen oben dargelegt sind, gesellt sich der ihnen fast gleichaltrige J. J. Berzelius hinzu, dessen Einfluß auf die Gestaltung des chemischen Lehrgebäudes noch weit tiefer geht, als dies bei jenen beiden der Fall war. Seine Lebensaufgabe bestand in der Festigung und Weiterentwicklung der Atomtheorie. Alle seine Arbeiten, die sich auf die verschiedensten Gebiete der Naturwissenschaften erstrecken und diese befruchtet haben, stehen mit der atomistischen Lehre in enger Fühlung.

Berzelius Leben  
und Wirken.

Gleich Dalton und anderen, die sich aus kleinen Verhältnissen zu ragender Höhe emporarbeiteten, hatte Berzelius, geboren 1779 in dem kleinen schwedischen Orte Wäfversunda, frühzeitig verwaist, mit den Kümernissen und Nöten des Lebens lange zu kämpfen, bis er eine Stellung errang, die ihm ungestörtes chemisches Arbeiten ermöglichte. Seine selbstbiographischen Aufzeichnungen sowie die treffliche Schrift Söderbaums (bei J. A. Barth, Leipzig 1899 und 1903) geben darüber Aufschluß und können die Bewunderung, die uns dieser Meister durch seine Leistungen einflößt, nur noch verstärken. Man kann sagen, daß Berzelius etwa seit 1807, besonders angeregt durch die stöchiometrischen Arbeiten Richters sowie die von Bergman und Wenzel, sich seiner Lebensaufgabe zuwandte, die er darin erblickte, die Zusammensetzung chemischer Verbindungen auf das sorgsamste festzustellen. Zu dieser Zeit war ihm die Atomlehre Daltons noch nicht bekannt.

Die analytische Chemie befand sich in einem sehr mangelhaften Zustande, da es an sicheren Wegen, die einzelnen Bestandteile von zusammengesetzten Stoffen genau zu bestimmen, fehlte; und solche Wege schuf er in Menge. Sie wurden die unentbehrlichen Mittel zur Erreichung seines Hauptzieles; denn nach dem baldigen Bekanntwerden der multiplen Proportionen und ihrer Deutung durch die atomistische Hypothese war Berzelius von dem einen Gedanken beseelt, der alle seine Forschungen durchsetzte: mit der Atomtheorie den gesamten Inhalt der Chemie in Einklang zu bringen. Schon i. J. 1812 vermochte er für zahlreiche, besonders wichtige Mineralien die ihnen zukommende atomistische Zusammensetzung zu erweisen und den Grund zu einem rein chemischen Mineralsystem zu legen: ein außerordentlicher Fortschritt gegenüber dem früheren Empirismus.

Ebenso war er erfolgreich bemüht, zu zeigen, daß die damals leicht zugänglichen organischen Verbindungen sich unter das Gesetz der multiplen Proportionen bringen lassen. Hier verrät Berzelius einen wahrhaft scherischen Blick zu einer Zeit, in der die meisten Chemiker noch dem Glauben hingegeben waren, die organischen Stoffe folgten anderen Gesetzen, als die unorganischen. Als eine unerforschliche Kraft, eine *vis occulta*, die ihr Zustandekommen ermöglicht, wurde die Lebenskraft angenommen. Schon 1814 konnte Berzelius für einige organische Säuren und ihre Salze bestimmt nachweisen, daß atomistische Beziehungen zwischen ihren Bestandteilen walten. Also auch hier eröffnete sich die Anwendung der Atomlehre auf ein wichtiges, bisher theoretisch unzugängliches Gebiet.

Bei allen seinen Experimentaluntersuchungen leitete ihn der Grundgedanke, die gewonnenen Ergebnisse dem Lehrgebäude der Atomtheorie einzuordnen. Auf welchem Gebiete er schafft, überall bringt er reiche Früchte hervor: in der unorganischen Chemie besonders durch seine Arbeiten über Selen, Fluor und Sulfosalze, in der organischen durch Entdeckung der Traubensäure, die er als gleich zusammengesetzt mit der Weinsäure erkannte. Die wenigen bis dahin bekannten Tatsachen, daß es organische Verbindungen gibt, die bei ungleichen Eigenschaften doch dieselbe atomistische Zusammensetzung haben, faßt er geschickt in der Bezeichnung „Isomerie“ (ἰσομερής = aus gleichen Teilen bestehend) zusammen und sieht schon voraus, daß „die Stellung der Atome in isomeren Stoffen verschieden sein müsse“. Berzelius suchte sich auch Rechenschaft zu geben über die Kräfte, die den Zusammenhalt der Bestandteile in chemischen Verbindungen bewirken, also über die Frage der Verwandtschaft. Seine elektrochemische Theorie, die zu ihrer Lösung dienen sollte, wird im Anschluß an seine die Atomlehre fördernden Untersuchungen noch näher zu besprechen sein.

Um das Bild des großen Mannes zu vollenden, muß seine Lehrtätigkeit und sein literarisches Wirken gewürdigt werden. Trotz der kümmerlichst ausgestatteten kleinen Arbeitsstätte, in der er seine großartigen Untersuchungen ausführte, wußte der Meister Schüler an sich zu fesseln, die, zu Forschern herangereift, ihrem Lehrer größte Ehre machten. Besonders in dem dritten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts gehörten zu ihnen von Deutschen Friedrich Wöhler, E. Mitscherlich, G. und H. Rose, G. Magnus. Der von seinem Lehrbuch der Chemie (das vor seinem Tode in 5. Auflage erschien) ausgehende Einfluß war noch viel weitreichender als der persönliche, und fast noch tiefer wirkten auf die weitesten naturwissenschaftlichen Kreise seine jährlichen Berichte über die Fortschritte der Physik und Chemie, in denen er, ein Meister scharfsinniger Kritik und zusammenfassenden Überblickes, die wichtigsten Forschungsergebnisse besprach.

Ausgestaltung der Atomtheorie durch Berzelius. — Hier gilt es in kurzen Zügen zu schildern, wie Berzelius mit Meisterhand die in ihren ersten Anfängen stehende Atomlehre gestaltete und durch grundlegende Bestimmungen der relativen Atomgewichte von Elementen ihr einen festen Halt gab, so daß sie den bevorstehenden Stürmen der folgenden Jahrzehnte Trotz bieten konnte. Die Ermittlung der sogen. Daltonschen Atomgewichte (Seite 30) konnte auf die Dauer niemanden, am wenigsten Berzelius befriedigen, weil die Grundsätze für ihre Bestimmung sowie die Methoden dieser selbst einer sicheren Unterlage entbehrten. Wollte er hier Sicherheit schaffen, so mußte in erster Linie die analytische Chemie ausgebildet werden, und dazu schuf er neue Wege zur Feststellung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen. Nach zehnjähriger Arbeit hatte er die Genugtuung, eine Tabelle von Atomgewichten aufzustellen, die aus Analysen von etwa 2000 einfachen und zusammengesetzten Körpern abgeleitet waren.

Die größte Schwierigkeit bestand zunächst darin, feste Anhaltspunkte zu gewinnen, um aus analytischen Befunden die richtigen Werte der relativen

Atomgewichte zu berechnen. Berzelius hat zu einer Zeit, wo infolge des Mangels an solchen Anhaltspunkten die Chemiker zu naturphilosophisch haltlosen Spekulationen geneigt waren, als wahrer Naturforscher es verstanden, das Problem der Atomgewichtsbestimmung zielbewußt seiner exakten Lösung näher zu bringen. Durch die Festigkeit, mit der er gegenüber verlockenden Hypothesen, wie der von Prout 1815, nach welcher die Atomgewichte der Elemente Vielfache von dem des Wasserstoffs, der vermeintlichen Urmaterie, seien, stets nur den Versuch für maßgebend ansah, hat er die gesunde Entwicklung der Atomlehre in wissenschaftlicher Richtung erst ermöglicht.

Volumgesetz.

Um die relativen Atomgewichte zu bestimmen, mußte man die Zahlen der in den Verbindungen enthaltenen Atome der verschiedenen Elemente kennen. Er ging nun von den Verbindungen des Sauerstoffes aus. Dieses Element, ohne das kein organisches Leben denkbar ist, bezeichnete er wiederholt als den Mittelpunkt, um den sich die ganze Chemie dreht. Gerade dieser Grundstoff vermag sich auch mit fast allen Elementen chemisch zu vereinigen. Mit feinem Gefühl ließ er sich von bestimmten Regelmäßigkeiten leiten, um auf die atomistische Zusammensetzung der Verbindungen zu schließen. Das Wasser z. B. sollte nach Dalton aus je 1 Atom Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Nun war seit Gay-Lussacs schöner Entdeckung des sogen. Volumgesetzes bekannt, daß sich genau 2 Raumteile Wasserstoff mit 1 Raumteil Sauerstoff zu Wasser verbinden. Für Ammoniak nahm Dalton, wie wir sahen, die einfachste Zusammensetzung aus je 1 Atom Wasserstoff und Stickstoff an, während der Versuch gezeigt hatte, daß dieses Gas sich spalten läßt in ein Gemisch von genau 3 Raumteilen Wasserstoff und 1 Raumteil Stickstoff. Die Bildung des Salzsäuregases dagegen aus Wasserstoff und Chlor zeigte, daß sich je 1 Volum dieses zu 2 Volumen Chlorwasserstoff vereinigten. Was war natürlicher als die Annahme, daß in letzterem die gleiche Zahl Atome der Komponenten enthalten sei? Berzelius erkannte alsbald die Bedeutung dieser Raumverhältnisse für die atomistische Auffassung und setzte in seiner „Volumtheorie“ Atomzahl und Zahl der Raumteile gleich. Für ihn war also naturgemäß Wasser die Verbindung von 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, Ammoniak von 3 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Stickstoff usw.

Avogadros Satz.

Inzwischen hatte der italienische Physiker Amadeo Avogadro (1776—1856) im Jahre 1811 in dem viel gelesenen *Journal de Physique* eine Abhandlung veröffentlicht, in der die von Gay-Lussac beobachteten Volumregelmäßigkeiten bei der chemischen Vereinigung von Gasen, sowie deren gleiches Verhalten bei Druck- und Temperaturänderungen zusammenfassend behandelt und befriedigend erklärt wurden. Avogadro leitet aus diesen bekannten Tatsachen den wichtigen Satz ab, daß die Dichten oder spezifischen Gewichte\* zweier unter gleichen Bedingungen im Gaszustande befindlicher Stoffe sich zueinander

\* Die Dichten von Gasen oder Dämpfen werden durch das Verhältnis der Gewichte von gleichen Volumen dieser Gase zu dem Gewicht des gleichen Volums Luft ausgedrückt.

verhalten wie die Gewichte ihrer kleinsten selbständigen Teilchen, unserer *Moleküle*. Bezeichnen wir mit  $d$  und  $d'$  die ermittelten Gasdichten der zwei Stoffe, mit  $m$  und  $m'$  die relativen Gewichte der Moleküle, so besteht nach Avogadro die einfache Gleichung:  $d : d' = m : m'$ . Als natürliche Folge dieser Proportionalität ergab sich für Avogadro daraus der theoretisch wichtige Satz, daß in gleichen Gasmengen der verschiedenen Stoffe bei gleichem Druck und gleicher Temperatur dieselbe Zahl kleinster Teilchen (Moleküle) enthalten sein müsse.

Höchst merkwürdig ist die Tatsache, daß gerade die Forscher, die sich mit der Bestimmung der Atomgewichte beschäftigten, die große Bedeutung dieser Sätze nicht erkannt haben. Selbst Berzelius hat den springenden Punkt der Ausführungen des italienischen Physikers nicht erfaßt, daher auch nicht verwendet. Die Folge dieser allseitigen Nichtbeachtung war, daß spätere Forscher, an ihrer Spitze Dumas, von der so wertvollen Stütze, die Avogadros Satz ihnen bot, keinen Gebrauch machten, und daher die größte Verwirrung in der Atomlehre anrichteten. Denn die von Avogadro aus den Volumenverhältnissen bei Gasreaktionen abgeleitete wichtige Folgerung, daß die kleinsten selbständigen Teilchen der gasigen Elemente, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, aus mindestens 2 Atomen zusammengesetzt sind, wurde von keinem der maßgebenden Forscher angenommen. Um zu verstehen, wie Avogadro zu dieser grundlegenden Annahme gelangt ist, seien folgende Tatsachen in Erinnerung gebracht: 1 Volum Wasserstoff (H) und 1 Volum Chlor (Cl) liefern 2 Volume Chlorwasserstoff, ähnlich je 1 Volum Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) 2 Volume Stickoxyd. Wenn nun das Molekül eines Stoffes, sei er ein Element oder zusammengesetzt, das kleinste selbständige Teilchen, das für sich besteht, ist, wenn ferner nach Avogadro die Moleküle der Gase gleiche Größe haben, so muß nach obigen Verbindungsverhältnissen in einem Volum Chlorwasserstoff = 1 Mol.  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasserstoff und  $\frac{1}{2}$  Molekül Chlor, ebenso in 1 Molekül Stickoxyd je  $\frac{1}{2}$  Molekül Stickstoff und Sauerstoff enthalten sein. Da die Hälfte eines Moleküls für sich nicht besteht, so folgern wir mit Avogadro, daß die Moleküle der obigen 4 Elemente aus 2 elementaren Atomen zusammengesetzt sind, also:  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ . Mit Hilfe dieser wichtigen aus den Tatsachen abgeleiteten Voraussetzung wären alle Irrungen und Mißverständnisse, insbesondere die bedauerlichen Schwankungen, denen das mühsam errungene Atomgewichtssystem unterlag, vermieden worden. Wir werden bei dem von Dumas unternommenen Angriff gegen letzteres auf diese Verhältnisse zurückkommen. Hier sei nur bemerkt, daß Avogadros Satz in seiner vollen Bedeutung erst 4—5 Jahrzehnte nach seiner Veröffentlichung erkannt und gewürdigt worden ist.

Wir wenden uns wieder zu der Erörterung der Anhaltspunkte, die Berzelius zur Feststellung der Zahl von in chemischen Verbindungen enthaltenen Atomen benutzte. Außer den aus Volumenverhältnissen abgeleiteten Regeln diente ihm zur Erreichung dieses Zweckes die Zusammensetzung von Verbindungen solcher Elemente, die sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigen. Er gelangte so zu richtigen Ergebnissen für eine ganze Reihe von Oxyden. In das

Satz von  
Dulong-Petit.

Jahr 1819 fallen noch zwei wichtige Entdeckungen, die er zur weiteren Sicherung seines Atomgewichtsystems ausnutzte. Die eine, von Dulong und Petit gemachte, stellte nahe Beziehungen zwischen den kleinsten Teilchen (Atomen) metallischer Elemente und deren spezifischer Wärme fest, derart, daß die Atomgewichte der Metalle sich der letzteren umgekehrt proportional verhalten sollten. Man hatte also, wenn man die Atomgewichte von zwei Metallen mit  $Me$  und  $Me'$  bezeichnete, die zugehörigen spezifischen Wärmen mit  $W$  und  $W'$ , die Gleichung  $Me : Me' = W' : W$ . Aus der umgeformten Gleichung:  $Me \cdot W = Me' \cdot W'$  ergab sich, daß die Produkte aus dem Atomgewicht und der spezifischen Wärme von Elementen, die „Atomwärmen“, gleich groß seien. Galt diese Regelmäßigkeit selbst nur innerhalb gewisser Grenzen, so war doch klar, daß man aus den spezifischen Wärmen erkennen konnte, ob die bisher angenommenen Atomgewichte der betreffenden Metalle in richtigem Verhältnis zueinander standen. Berzelius konnte auf Grund solcher Versuchsergebnisse in der Tat die Halbierung von Werten vornehmen, die er irrümlicherweise früher doppelt so hoch angenommen hatte.

Isomorphismus.

Die andere wichtige Entdeckung, die ebenfalls eine bestimmtere Ermittlung der relativen Atomgewichte ermöglichte und von Berzelius zu diesem Zweck ausgenutzt wurde, war die des Isomorphismus von E. Mitscherlich. Diese Beobachtung zahlreicher Fälle von gleicher Krystallgestalt bei gleichartiger chemischer Zusammensetzung, z. B. bei phosphorsauren und arsensauren Salzen, bei den Oxyden des Magnesiums und des Zinks, den Salzen des Eisens, Chroms, Aluminiums, führte zu dem Satze, daß die gleiche Krystallgestalt auf einen gleichartigen chemischen, d. h. atomistischen Bau schließen lasse. War von einer Verbindung solcher Gruppen die atomistische Zusammensetzung bekannt, so folgerte man die analoge bei den isomorphen Stoffen.

Formelsprache.

Zeichensprache von Berzelius. — Zum besseren Verständnis des von Berzelius aufgestellten Atomgewichtsystems wollen wir seine Zeichensprache kennen lernen und uns anzueignen versuchen, die, durch Einfachheit ausgezeichnet, sich überall eingebürgert hat. Was wir vorher bei der Frage nach der Atomzahl der Elemente in einzelnen Verbindungen durch längere Sätze erläutern mußten, kann mittels seiner Formelsprache mit wenigen Buchstaben deutlich ausgedrückt werden. Der Versuch Daltons (Seite 31), durch Zeichen ein Bild der Zusammensetzung von chemischen Verbindungen zu geben, hatte keinen bleibenden Erfolg, weil die von ihm gewählten Symbole zu schwerfällig waren, auch seine Annahmen über die Zusammensetzung selbst einfachster Stoffe sich als willkürlich und meist unrichtig erwiesen. Berzelius trat an seine Aufgabe besser gerüstet heran, da er, wie wir sahen, Mittel und Wege gefunden hatte, die nach Zahl der Atome bestimmte Zusammensetzung von Verbindungen sicherer als sein Vorgänger zu ermitteln. Er faßte den guten Gedanken und führte ihn aus, die Elemente durch die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen, seltener griechischen Namen zu bezeichnen. Kam ein oder der andere Buchstabe mehrfach vor, so wurde ein zweiter charakteristischer Buchstabe angefügt. So bedeutet das Zeichen H Wasserstoff (Hydrogenium), O Sauerstoff (Oxygenium), N Stickstoff

(Nitro  
Queck  
Kalium  
Stoffe  
bole b  
eine f  
heit w  
100 an  
stoffe  
sche E  
Zeit ü  
Zahl d  
Grund

D  
entstel  
daduro  
und z  
enthal  
anzuge  
daß sic  
herrsch

E  
weiter  
die nic  
Gesch  
die Fe  
ohne  
Wasse  
für Wa  
O an,  
Diese  
kleinst

V  
mit ei  
Schwe  
Stickst  
die Ve

\* E  
für die  
Zahl d  
gegeben  
Mineral  
fast nu

(Nitrogenium), C Kohlenstoff (Carbo), S Schwefel (Sulfur), P Phosphor, Hg Quecksilber (Hydrargyrum), Cl Chlor, As Arsen, Sb Antimon (Stibium), K Kalium, Ca Calcium, Cu Kupfer, Pb Blei, Ag Silber u. a. m. Aber nicht nur die Stoffe als solche werden durch diese Zeichensprache kenntlich gemacht, die Symbole bedeuten zugleich ganz bestimmte Mengen der Elemente, und zwar die auf eine feststehende Einheit bezogenen relativen Atomgewichte. Als solche Einheit wählte Berzelius zunächst den Sauerstoff — er nahm dafür als Grundzahl 100 an —, und zwar deshalb, weil die meisten Atomgewichte anderer Grundstoffe aus ihren Sauerstoffverbindungen ermittelt wurden. Auch die Dalton'sche Einheit,  $H = 1$ , fand lange Zeit hindurch Anklang, während man in neuerer Zeit übereingekommen ist, von  $O = 16$  als Grundlage auszugehen, um auf diese Zahl die übrigen Atomgewichte zu beziehen; es geschah dies aus dem gleichen Grunde, der Berzelius veranlaßt hatte, die Sauerstoffeinheit zu wählen.

Die Zusammensetzung der durch Vereinigung verschiedener Grundstoffe entstehenden Verbindungen wird von Berzelius in denkbar einfachster Weise dadurch gekennzeichnet, daß die Atomzeichen nebeneinander gestellt werden, und zwar ohne Beifügung einer Zahl, wenn nur 1 Atom des Elementes darin enthalten ist, mit einer Zahl, wenn die Atomzahl des betreffenden Grundstoffes anzugeben ist\*. Diese Formelsprache war auch in verwickelten Fällen so einfach, daß sie bald von allen Kulturvölkern angenommen wurde, und sie ist die allein herrschende geblieben.

Einige Beispiele mögen zu ihrer Erläuterung dienen, zugleich werden sie weiterhin das Verständnis schwierigerer Fragen der theoretischen Chemie, die nicht ganz umgangen werden können, ermöglichen. Will man auch für die Geschichte dieser Wissenschaft ein Ei des Kolumbus haben, so ist als solches die Formelsprache von Berzelius zu bezeichnen. Das Formelbild  $HCl$  sagt ohne weiteres aus, daß das kleinste Teilchen dieser Verbindung aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor besteht (relatives Gewicht  $1 + 35,4$ ). Das Zeichen für Wasser,  $H_2O$ , zeigt sofort die Zusammensetzung aus 2 Atomen H und 1 Atom O an, analog das für Ammoniak  $NH_3$ , für die Methan genannte Verbindung  $CH_4$ . Diese Symbole geben sofort die atomistische Zusammensetzung ihrer denkbar kleinsten Teilchen an, die später als Moleküle bezeichnet wurden.

Vorzüglich bewährt sich die Formulierung in Fällen, bei denen ein Element mit einem anderen nach verschiedenen Verhältnissen zusammentritt: Vom Schwefel waren damals zwei Oxydationsstufen bekannt:  $SO_2$  und  $SO_3$ , vom Stickstoff kannte man deren fünf:  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_5$ . Auch die Verbindungen von gewissen Metallen mit Sauerstoff und Schwefel enthüllen

\* Es sei noch erwähnt, daß Berzelius zuerst eine noch kürzere Bezeichnungsweise für die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen vorschlug, die darin bestand, daß die Zahl der Sauerstoffatome durch Punkte, die der Schwefelatome durch Kommata angegeben wurde, z. B.  $Pb \cdot \cdot$  für  $PbO_2$ ,  $Fe''$  für  $FeS_2$ ,  $Ca \cdot S \cdot \cdot$  für  $CaO \cdot SO_3$ . Die Mineralogen haben sich vorübergehend dieser Kürzungen bedient, die Chemiker aber fast nur die ausgeschriebenen Formelbilder benutzt.

sofort diese „multiplen Proportionen“ durch die wenig Raum beanspruchenden Formelbilder, z. B.  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{BaO}_2$  u. a. m.

Sogar auf die in jener Zeit noch wenig bekannten organisch-chemischen Verbindungen einfacher Zusammensetzung wußte Berzelius seine Formelsprache anzuwenden. Es war freilich nur ein Anfang, der sich aber später lebenskräftig erweisen sollte. Für die seit alten Zeiten bekannte Essigsäure z. B. fand er aus der Analyse ihrer Salze die Formel  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , die aussagte, daß in ihrem Molekül 2 Atome C, 4 Atome H, 2 Atome O enthalten sind. Andere organische Verbindungen ließen sich, sobald nur ihre Zusammensetzung durch die Analyse ermittelt war, leicht durch Formeln ausdrücken, z. B. Alkohol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , Aldehyd  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , Äther  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , Bernsteinsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ , Benzoesäure  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ . Gerade der Entwicklung der organischen Chemie hat diese Formelsprache, je mehr man die näheren Bestandteile der diesem Gebiete zugehörigen Tausende von Verbindungen erkannte, unermesslichen Nutzen gebracht (siehe Abschnitt: Organische Chemie). Damals umfaßte die Kenntnis dieser Kohlenstoffverbindungen nur einige wenige; man kannte auch nur deren empirische Zusammensetzung, ohne Einblick in ihre nähere chemische Konstitution gewonnen zu haben.

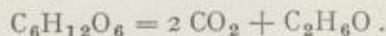
Die Formelsprache von Berzelius war aber nicht nur wichtig für die kurze Bezeichnung der einzelnen chemischen Verbindungen, deren relative Atom- oder richtiger Molekulargewichte zugleich dadurch angegeben wurden, wie aus obigen Beispielen erhellt, sie diente auch zur Zusammenfassung mehrerer Formeln zu Gleichungen und somit zur zahlenmäßigen Versinnlichung von chemischen Umsetzungen. Zunächst waren es die einfachsten Vorgänge, die man in kurzer Weise dadurch wiedergab und die sich zwischen verschiedenen anorganischen Stoffen abspielten und zu anders gearteten Produkten führten. Die altbekannte Vereinigung des Schwefels mit dem Eisen zu Einfachschwefeleisen fand ihren Ausdruck in der Gleichung:  $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$ . Aus ihr ergab sich, durch Einsetzen der Atomgewichte, daß 56 Gew.-Tle. Fe mit 32 Gew.-Tln. S 88 Gew.-Tle. FeS, Schwefeleisen, liefern mußten. Ferner wurden die lange beobachteten „doppelten Umsetzungen“ leicht versinnlicht, wie die von Chloratrium und salpetersaurem Silber:



oder die Fällung von Schwefelkupfer aus Kupfervitriol durch Schwefelwasserstoffgas:



Auch verwickelte Vorgänge der organischen Chemie wurden frühzeitig in solche chemische Gleichungen gebracht, z. B. der Zerfall des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol bei der Gärung:



Die neue chemische Sprache wurde bald als unentbehrlich erkannt und bildete sich stetig zu einem überaus leistungsfähigen Hilfsmittel der Forschung

aus, das allmählich ermöglichte, mit wenigen Zeichen Feinheiten der näheren Zusammensetzung von Verbindungen erkennen zu lassen. Liebig sagt einmal von der chemischen Zeichensprache mit Recht: „Die Formeln sind Mittel zum Verständnis, sie sind Buchstaben einer Sprache, und es ist vollkommen gewiß, daß diese Sprache für uns einen um so höheren Wert besitzt, je mehr Vorstellungen und Begriffe wir in ihre Zeichen hineinzulegen wissen.“

Relative Atomgewichte von Berzelius. — Ausgerüstet mit dem Hilfsmittel der chemischen Zeichensprache, können wir uns ohne Schwierigkeit klar machen, wie Berzelius aus der durch seine Analysen ermittelten prozentischen Zusammensetzung chemischer Verbindungen die so wichtigen Konstanten der Chemie, die relativen Atomgewichte verschiedener Elemente, zu bestimmen vermocht hat. Als Einheit, auf die diese Werte bezogen werden, wählte er, wie schon erwähnt, aus guten Gründen den Sauerstoff, dessen Atomgewicht seit neuerer Zeit ebenfalls als Einheit dient und den Wert 16 erhalten hat, auf den die Atomgewichte der übrigen Elemente zu beziehen sind. Aus den sorgsamsten Analysen des Wassers, dem Berzelius, wie oben besprochen, die Formel  $H_2O$  erteilte, hatte sich damals ergeben, daß in 100 Tl. Wasser 11,11 Tl. Wasserstoff und 88,89 Tl. Sauerstoff enthalten sind. Die beiden Elemente stehen also zueinander genau im Verhältnis 1 : 8. Setzen wir statt 8 den doppelten Wert, 16, als Atomgewicht des Sauerstoffs ein, so erhalten wir für 2 Atome Wasserstoff den Wert 2, also für das Atomgewicht  $H = 1$ . Neueste, mit der peinlichsten Sorgfalt ausgeführte Bestimmungen haben für H den Wert 1,008 ergeben. Berzelius hat, die Bedeutung des Sauerstoffs stets erkennend, eine große Zahl seiner Verbindungen, die Oxyde, Säuren, Salze, analysiert und die Atomgewichte der mit Sauerstoff verbundenen Elemente dadurch berechnet, daß er den Einheitswert für Sauerstoff, in unserem Falle 16, sovielmal einsetzte, als Atome dieses Grundstoffes nach der angenommenen Formel vorhanden waren. Einige Beispiele dienen zur Erläuterung: Für die beiden Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff waren die Formeln  $CO$  (Kohlenoxyd) und  $CO_2$  (Kohlensäure) anzunehmen; ihre prozentische Zusammensetzung war wie folgt ermittelt:

Kohlenoxyd enthielt 43,4% C und 56,6% O,  
Kohlensäure „ 27,6% C und 72,4% O.

Setzt man statt 56,6 O des  $CO$  den Wert eines Atoms  $O = 16$ , so berechnet sich das Atomgewicht  $C = 12,2$  aus der Verhältnisgleichung  $56,6 : 43,4$  wie  $16 : x$ . Die gleiche Zahl findet man durch Einsetzen des Wertes 32 für 2 Atome Sauerstoff aus der Zusammensetzung der Kohlensäure. Der jetzt endgültig ermittelte Wert für C ist 12,0.

Ebenso ließen die in großer Zahl bekannten Metalloxyde, wenn ihre atomistische Zusammensetzung durch genügende Analogieschlüsse gesichert war, durch ihre Analyse die Bestimmung der Atomgewichte für die betreffenden Metalle zu, indem man einfach das der Formel entsprechende Atomgewicht des Sauerstoffs einsetzte. Das Zinn Sn z. B. bildet 2 Oxyde, denen Berzelius die Formeln  $SnO$  und  $SnO_2$  gab. Durch die gleiche einfache Rechnung wie in

Atomgewichts-  
bestimmungen.



obigem Falle ergab sich für 1 Atom Sn der Wert 119. Nach diesen Grundsätzen ließen sich weiterhin die Atomgewichte anderer Elemente aus ihren Verbindungen mit Metall oder mit Wasserstoff berechnen, indem die Atomgewichte der letzteren, soweit sie aus ihren Sauerstoffverbindungen bestimmt waren, in gleicher Weise zur Berechnung benutzt wurden, wie oben der Sauerstoff. Aus der prozentischen Zusammensetzung der Salzsäure, deren Formel HCl der Entstehung aus gleichen Raumteilen Wasserstoff und Chlor entsprach, ergab sich, wenn für 1 Atom H die Zahl 1 eingesetzt wurde, für Chlor das Atomgewicht 35,5 (in 100 Tln. HCl wurden gefunden: 97,24 Tle. Cl und 2,76 Tle. H). Fast die gleiche Zahl wurde aus der Analyse verschiedener Metallchloride abgeleitet, nachdem man zuvor die Atomgewichte der mit Chlor verbundenen Metalle aus ihren Oxyden bestimmt hatte. Endlich sei noch die Ermittlung des Atomgewichtes von Stickstoff herangezogen; seine Wasserstoffverbindung des Ammoniak erhielt aus guten Gründen die Atomformel  $\text{NH}_3$  (s. Seite 36). Die prozentische Zusammensetzung N = 82,35% Wasserstoff = 17,65 ergab durch Einsetzen des Wertes von 3 Atomen H = 3 nach der Gleichung  $82,35 : 17,65 = x : 3$  das Atomgewicht für Stickstoff = 14,00.

Atomgewichts-  
tabelle.

In solcher Weise vermochte Berzelius schon im Jahre 1826 eine Atomgewichtstabelle aufzustellen, die eine große Zahl von Elementen umfaßte. Die Genauigkeit seiner Bestimmungen löst unsere Bewunderung aus, ebenso das Feingefühl, mit dem er in vielen Fällen zwischen multiplen Werten zu unterscheiden verstand. Die folgende Tabelle enthält einige der wichtigsten von ihm ermittelten Werte, auf Sauerstoff = 16 bezogen; die jetzt festgestellten Zahlen sind gegenübergestellt.

Atomgewichte von Berzelius:	Neueste Bestimmungen:
O 16	16
H 1	1,008
N 14,15	14,00
Cl 35,47	35,46
S 32,2	32,07
P 31,4	31,0
As 75,3	75,0
Pb 207,4	207,1
Cu 63,4	63,57

Die von Berzelius erzielten außerordentlich großen Fortschritte auf diesem Gebiete fanden in jener Zeit nicht überall die verdiente Anerkennung. Die von mancher Seite geübte ungünstige Kritik war nur zum geringen Teile berechtigt, meist sogar ganz unbegründet; sie erschütterte aber trotzdem das Vertrauen in die von Berzelius gefundenen Werte und hatte die schlimme Folge, daß das wohlgeordnete System der Atomgewichte zeitweilig in starkes Schwanken geriet. Die Schicksale, die seine Atomgewichte bis zu ihrer erneuten Festigung, etwa im Jahre 1860, durchzumachen hatten, sollen in dem nächsten Abschnitte geschildert werden.

Schwankungen der Atomgewichtswerte in den nächsten drei Jahrzehnten. Schon im Jahre 1827 wurde von einem jungen französischen Chemiker, J. B. Dumas, ein ebenso ungeschickter wie mangelhaft begründeter Vorstoß gegen das von Berzelius mühsam aufgerichtete System seiner Atomgewichte gemacht. So verdienstvoll die von Dumas ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der Dampfdichten (vgl. S. 36) hochsiedender Stoffe war, so irrig waren die Schlüsse, die er aus seinen Untersuchungen zog. Es war ihm in ausgezeichneter Weise gelungen, die Dichten einiger Elemente, besonders von Quecksilber, Jod, Phosphor, Schwefel, zu ermitteln; das Verhältnis dieser, auf gleiche Temperatur und gleichen Druck berechneten, also vergleichbaren Werte sollte, so meinte Dumas, das der relativen Atomgewichte sein. Da zeigte sich denn, daß sich bei Annahme der für die Gase Wasserstoff und Sauerstoff festgestellten, aus ihren Dichten abgeleiteten Atomgewichte 1 und 16 folgende Werte für die genannten 4 Elemente ergaben (die Atomgewichte von Berzelius sind darunter gesetzt):

Hg 101	J 123	P 62,8	S 96
202,8	127	31,4	32,2

Man erkennt sogleich, daß einfache Verhältnisse der gefundenen Zahlen noch bestehen. Während das Atomgewicht des Jods wesentlich gleich dem von Berzelius ermittelten Werte ist, hat das des Quecksilbers nur den halben Betrag, das des Phosphors den zweifachen, das des Schwefels den dreifachen der Berzeliusschen Werte. Da Dumas seine Atomgewichte für richtig hielt und den Verbindungen der betreffenden Elemente entsprechende Formeln beilegte, so entstand eine heillose Verwirrung. Das Quecksilberoxyd ( $\text{HgO}$ ) erhielt die Formel  $\text{Hg}_2\text{O}$ , die nach Berzelius dem Quecksilberoxydul zukam, das nun  $\text{Hg}_4\text{O}$  geschrieben wurde. Dem Phosphorwasserstoff  $\text{PH}_3$  wurde, da das Phosphoratom das doppelte Atomgewicht erhielt, die Formel  $\text{PH}_6$  zuteil; damit aber verwischte sich die unzweifelhafte Analogie des Ammoniaks  $\text{NH}_3$  und des in Wirklichkeit aus 1 Atom P und 3 Atomen H zusammengesetzten Phosphorwasserstoffs  $\text{PH}_3$ . Das richtige Symbol für Schwefelwasserstoff,  $\text{SH}_2$ , wurde von Dumas in  $\text{SH}_6$  umgewandelt.

Wie kam, so fragt man sich, Dumas zu solchen Gewaltmaßregeln, die in dem wohlgeordneten Atomgewichtssystem Unordnung hervorriefen und daher Berzelius zur schärfsten Verurteilung des Vorgehens seines Fachgenossen veranlaßten? Die Ergebnisse der Versuche Dumas' waren richtig, ihre Deutung aber enthielt einen schweren Irrtum, den er hätte vermeiden müssen, wenn er die grundlegende Abhandlung Avogadros (Seite 36) genau gekannt und ihre wahre Bedeutung verstanden hätte. Im Sinne der Auffassung des letzteren konnte Dumas aus seinen Versuchsergebnissen nur schließen: die beobachteten Dampfdichten jener vier Elemente geben nicht das Verhältnis von deren Atomgewichten wieder, sondern das der bei den Versuchstemperaturen selbständig bestehenden kleinsten Teilchen, der Moleküle. Berzelius, dem offenbar Avogadros Annahme, daß die kleinsten für sich bestehenden Teilchen der im

Gaszustande befindlichen Elemente H, O, N, Cl, J aus 2 Atomen bestehen sollen, nicht genügend gestützt schien, hätte mit dieser Voraussetzung Dumas' Angriffe so leicht zurückweisen können, da sich in der Tat die von letzterem ermittelten Tatsachen auf diese Weise ohne jeden Zwang mit Avogadro's Satz in Übereinstimmung bringen ließen; man mußte nämlich aus diesem Satze folgern, daß unter den Bedingungen, bei denen die Dampfdichten der Elemente festgestellt waren, das Molekül des Quecksilbers aus 1 Atom, das des Jods aus 2 Atomen, das des Phosphors aus 4 Atomen, endlich das des Schwefels aus 6 Atomen bestand. Mit dieser naturgemäßen Folgerung wären die Atomgewichte von Berzelius unangetastet geblieben und Dumas selbst hätte seinen groben Irrtum sofort einsehen müssen. Höchst auffallend ist es, daß Avogadro bei diesem Streite um die Größe der Atomgewichte seine Stimme nicht erhoben hat. Erst als später der Inhalt und die Tragweite seiner Lehre richtig verstanden worden waren, erkannte man den schweren Fehler Dumas', dessen Versuche für die Bestimmung der Atomgewichte gar keinen Wert hatten und für eine Veränderung der bisherigen Werte nicht herangezogen werden durften.

Verbindungs-  
gewichte.

Leider hatten seine Einwände gegen das Berzeliussche System bei vielen, gerade namhaften Forschern den Erfolg, daß sie, ohne Dumas' Folgerungen anzuerkennen, gegen die mühsam festgestellten Atomgewichte von Berzelius mißtrauisch wurden, überhaupt daran verzweifelten, die Atomgewichte sicher zu ermitteln. Statt dieser sollten nun die sogen. „Verbindungsgewichte“ oder „Äquivalente“ der Elemente festgestellt werden, ein offenbarer Rückfall in die ersten Jahre der Atomtheorie, nur mit dem Unterschied, daß die Zahlenwerte, dank den Fortschritten der analytischen Methoden, viel genauer als damals bestimmt werden konnten. Einige Beispiele mögen den Unterschied zwischen den Atom- und den sogenannten Äquivalentgewichten darlegen: Das Wasser, nach Berzelius  $H_2O$ , erhielt wieder die Daltonsche Formel  $HO$ . Setzt man das Gewicht des im Wasser enthaltenen Wasserstoffs = 1, so ist das Äquivalentgewicht des Sauerstoffs = 8; ebenso wurde der Wert für das Kohlenstoffatom = 12 halbiert, da die Formel für die beiden Verbindungen  $CO$  und  $CO_2$  durch Einsetzen des Sauerstoffäquivalents (8) zu dem Verbindungsgewicht  $C = 6$  führte. Für eine Reihe von Metallen traten ebenfalls an Stelle der Atomgewichte die Äquivalente mit dem halben Wert, da man die Formeln der Oxyde  $MeO$  ( $Me$  bedeutet Metall) beibehielt, aber  $O = 8$  annahm und in die Formeln einsetzte. So wurde für Zink der Wert 32,5 statt 65, für Kupfer 31,7 statt 63,4, für Baryum 68,5 statt 137 eingesetzt.

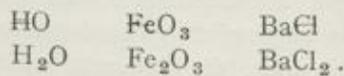
Gmelins Schule

An die Spitze dieser gegen die Atomgewichte gerichteten Bewegung stellte sich der Heidelberger Professor Leopold Gmelin, der in seinem damals erscheinenden großen Handbuch der Chemie die Verbindungsgewichte statt der nach so vielen Mühen errungenen Atomgewichte anwandte. Sehr erheblichen Einfluß auf die Stärkung dieser Gmelinschen Werte übte eine in das Jahr 1834 fallende Entdeckung des berühmten englischen Physikers und Chemikers Faraday aus; er machte die höchst bedeutsame Beobachtung, daß der gleiche elektrische Strom, also die gleichen Elektrizitätsmengen, verschiedene Elek-

trolyte, die er durchströmt, z. B. Wasser, Metallchloride und andere Salze, derart zersetzt, daß die an den beiden Polen ausgeschiedenen Gewichtsmengen der Stoffe, am negativen Wasserstoff, Metall, am positiven Sauerstoff, Chlor, sich zueinander wie die Verbindungsgewichte dieser Stoffe verhalten. Faraday faßte diese Tatsachen zusammen unter dem Namen „Gesetz der fixen elektrolytischen Aktionen“ und bezeichnete die auf die Wasserstoffeinheit bezogenen Gewichtsmengen der Elemente als elektrochemische Äquivalente. Da zeigte es sich denn, daß diese meist mit den auf chemischem Wege bestimmten Verbindungsgewichten übereinstimmten z. B.  $H = 1$ ,  $O = 8$ ,  $C = 6$ ,  $Zn = 32,5$  usw.); aber für den Fall, daß die Verbindung eines Elementes mit Chlor in verschiedenem Verhältnis zusammentritt, ergaben sich als Folgen des wechselnden Verbindungswertes verschiedene Äquivalente für ein und denselben Grundstoff: Im Eisenchlorür  $FeCl_2$  hat das Eisen das elektrochemische Verbindungsgewicht 28 ( $56/2$ ), im Eisenchlorid  $FeCl_3$  18,66 ( $56/3$ ).

Daß durch diese aus der Elektrolyse gezogenen Schlüsse das System der einheitlichen, nicht veränderlichen Atomgewichte stark erschüttert wurde, ist sehr begreiflich. Berzelius selbst blieb bei seinen Atomgewichten stehen. Er bestritt den Wert der auf elektrolytischem Wege abgeleiteten Zahlen, wohl infolge eines Mißverständnisses; auch konnte er sich nicht entschließen, einen Unterschied zwischen Atomen und elektrolytischen Äquivalenten zu machen. Die ihm, dem Begründer der elektrochemischen Theorie so nahe liegende Folgerung, daß die elektrochemischen Äquivalente als die Stoffmengen zu deuten seien, die gleiche Elektrizitätsquanten gebunden enthalten, wurde von ihm nicht gezogen. Wäre dies von irgend einer Seite geschehen, so hätte schon damals eine Valenzlehre entstehen müssen, die erst 20 Jahre später an den Tag trat und dann erst berufen war, obige Tatsachen zu erklären.

Die Chemiker, für die nach den obigen Vorgängen der Atomgewichtsbegriff ins Schwanken geraten war, bevorzugten nun die sogen. Verbindungsgewichte, nahmen aber, trotzdem diese Werte für ein und dasselbe Element wechseln konnten, aus Zweckmäßigkeitsgründen nur eine Zahl an. Daß hierbei oft willkürlich verfahren wurde, ist nur zu leicht begreiflich. Wenn auch Berzelius mit Recht seine Atomgewichte gegen die Äquivalente verteidigte, so trug er doch, ohne es zu wollen und vorauszusehen, zur Einbürgerung dieser Werte bei. Ohne daß für ihn eine besondere Nötigung vorlag, gebrauchte er nämlich in seinem Lehrbuch durchstrichene Atomzeichen an Stelle der für 2 Atome geltenden Symbole. Die „zusammenhängend bleibenden Doppelatome“ betrachtete er als eine chemische Einheit. So erschienen die Formeln des Wassers, des Eisenoxydes, des Chlorbaryums wie folgt, statt der von ihm bisher gebrauchten gut begründeten Zeichen, die unter den durchstrichenen aufgeführt sind:



Obgleich Berzelius später zu seinen richtigen Formeln zurückkehrte, hatte doch die Anwendung der durchstrichenen Atomzeichen in der Zwischenzeit

die üble Folge gehabt, daß viele Chemiker, zum Teil aus Bequemlichkeit, die Striche fortließen und so zu den Äquivalentformeln gelangten. So konnte es kommen, daß die mühsam aufgebaute Atomlehre von Berzelius mit ihren eindeutigen Atomgewichten bei der Mehrzahl der Chemiker in Vergessenheit geriet. Die Gmelinsche Schule mit ihren einfachen, aber nicht einwandfreien Äquivalent- oder Verbindungsgewichten kam zur Herrschaft, bis allmählich, dank der hierbei gewonnenen Erkenntnis des wahren Inhaltes vom Avogadro'schen Satze, die Atomgewichte von Berzelius wieder zur Anerkennung gelangten. Den Endpunkt der in diese Zeit fallenden heftigen Kämpfe zwischen dualistischen und unitarischen Ansichten, die in einem folgenden Abschnitte kurz zu schildern sind, kann man etwa in das Jahr 1860 legen. Eine vollständige Klärung und Befestigung des Atomgewichtsystems gelang erst im Verlaufe des darauffolgenden Jahrzehntes.

Elektrochemische Theorien. Dualismus. — Nachdem wir in kurzen Zügen die Wandlungen des Berzelianischen Atomgewichtsystems von 1826 bis 1860 kennen gelernt haben, müssen wir die Blicke wieder rückwärts wenden, um die Entwicklung eines Grundgedankens darzulegen, der auf die gesamte Chemie einen überaus großen Einfluß geübt hat und, stark erweitert, durch zahlreiche Versuche gestützt, jetzt noch ausübt. Es handelt sich um die seit Beginn des vorigen Jahrhunderts geahnten, dann mehr und mehr durchforschten Beziehungen zwischen chemischen und elektrischen Eigenschaften der Stoffe.

Wie wir sahen, war der Unterbau der chemischen Atomtheorie in ihren wichtigsten Teilen weitergeführt und befestigt worden, besonders durch die Riesenarbeit des einzigen Meisters Berzelius. Aus dem durch zahllose Versuche von bleibendem Werte herbeigeschafften Rüstzeug hatte in den ersten 15—20 Jahren ihres Bestehens die Atomtheorie eine Kräftigung durch Aufnahme vieler neuer Gedanken, somit eine wesentliche Vertiefung erfahren. Man hatte sich, vielleicht zu früh, an die Frage herangewagt, welche Kräfte die chemisch verwandten Grundstoffe zusammenführen und in Verbindungen vereint erhalten: ein uraltes Problem, dessen Lösung durch Aufstellung elektrochemischer Hypothesen versucht wurde. Es hatten sich infolge wichtiger Beobachtungen schon seit dem 1. Dezennium des 19. Jahrhunderts bemerkenswerte Wandlungen in der theoretischen Auffassung chemischer Vorgänge vollzogen. War man früher geneigt, zur Erklärung der chemischen Verwandtschaft von Stoffen die Schwerkraft in Anspruch zu nehmen, die bei der unendlich geringen Entfernung der aufeinander wirkenden verschiedenartigen Teilchen wahrscheinlich verändert sein mußte, so führten die elektrischen Erscheinungen, denen man sich seit Anfang des vorigen Jahrhunderts mit größter Hingabe zuwandte, ganz natürlicher Weise dazu, nahe Beziehungen zwischen elektrischer Kraft und chemischen Vorgängen anzunehmen. Man lernte die Wirkungen des durch die Voltasche Säule zugänglich gewordenen elektrischen Stromes auf chemische Verbindungen kennen, die dadurch, wie sich zeigte, eine höchst einfache Zerlegung in ihre näheren Bestandteile erfuhren. Wie z. B. das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff durch Verbrennung entsteht, so zeigten im Jahre

1800 die Versuche von Nicholson, Carlyle und anderen, daß es durch den Strom in diese elementaren Teile wieder zerlegt werde. Berzelius lehrte dann gemeinschaftlich mit Hisinger in seiner ersten größeren Abhandlung (1803) die Spaltung von Salzen in Basen und Säuren kennen. Die Wahrnehmung, daß hierbei die Basen bzw. Wasserstoff an dem einen Pol, die Säuren bzw. Sauerstoff an dem anderen abgeschieden wurden, legte schon den Gedanken an bestimmte elektrische Ladungen der Stoffe, aus denen die Salze bestehen, nahe, und bald erstand die erste elektrochemische Theorie Davys, der sie unter Annahme einer Grundvorstellung, die er aus seinen eigenen und aus anderer Versuchen ableitete, im Jahre 1807 zusammenfassend darlegte.

Diesem Versuch, die gegenseitigen Beziehungen der Atome in Verbindungen aufzuklären, folgte bald der wesentlich erweiterte von Berzelius, dessen elektrochemische Theorie einen tiefgreifenden Einfluß auf die gesamte Entwicklung chemischer Anschauungen ausgeübt hat, ja deren Grundgedanke noch jetzt in verbesserter Form stark nachwirkt. Das Lehrgebäude erhielt jedenfalls durch Einführung elektrochemischer Ideen ein bestimmtes Gepräge, das jahrzehntelang vorherrschte, und das sich in neuerer Zeit wieder belebt hat, so daß wir uns mit dieser Entwicklung näher bekannt machen müssen.

Humphrey Davy war durch zahlreiche mit dem ihm eigenen Geschick Davy's Theorie. angestellte Versuche zu der Auffassung gelangt, die chemisch verwandten Stoffe, d. h. die, welche sich miteinander zu chemischen Verbindungen dank ihrer Verwandtschaft vereinigen, würden durch Berührung entgegengesetzt elektrisch geladen und durch Ausgleich dieses elektrochemischen Gegensatzes käme ihre Verbindung zustande. Wenn Davy z. B. beobachtete, daß zwei verschiedene Stoffe, wie Kupfer und Schwefel, für den Fall, daß sie gut isoliert waren, durch Berührung entgegengesetzte schwache Ladungen, das erste eine positive, Schwefel eine negative aufwies, die durch Erwärmen sich verstärkten, bis bei weiterem Erhitzen chemische Verbindung beider Stoffe eintrat, so zog er daraus den Schluß: die chemische Verwandtschaft derart verschiedener Substanzen zu einander ist proportional ihrem bei der Berührung hervortretenden elektrischen Gegensatz, der erst durch chemische Vereinigung aufgehoben wird, so daß nun ein elektrisch indifferenten neuer Stoff entsteht. Wird durch die Macht des elektrischen Stromes eine chemische Verbindung zerlegt, so erhalten ihre Bestandteile Ladungen, die ihrer Natur entsprechen und die sie den entgegengesetzten Polen der galvanischen Batterie zuführen. Davy ist geneigt, die chemischen und elektrischen Vorgänge als einer gemeinsamen Ursache entstammend anzunehmen.

Berzelius unterscheidet sich bei Aufstellung seiner elektrochemischen Theorie von Berzelius. Theorie (seit 1812) von Davy dadurch, daß er den kleinsten Teilchen der Elemente eine von vornherein ihnen eigene elektrische Ladung zuschreibt, die also nicht erst durch Berührung entsteht, und zwar nimmt er für jedes Atom mindestens zwei entgegengesetzte Pole, einen positiven und einen negativen an, von denen die Ladung des einen überwiegt. Nach diesem Vorherrschen der einen oder anderen Elektrizitätsart unterscheidet Berzelius positive und negative

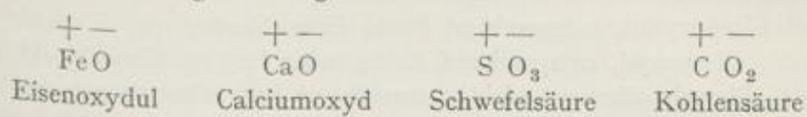
Grundstoffe. Man erkennt nach ihm ihre Art daran, ob sie, durch den elektrischen Strom aus ihren Verbindungen abgeschieden, an den negativen oder positiven Pol wandern. Dieses Prinzip des elektrochemischen Gegensatzes, der „Polarität“, wird nun von Berzelius nicht nur auf die Grundstoffe, sondern auch auf ihre chemischen Verbindungen in glücklicher Weise angewandt. Der Überschuß der einen Art Polarität bedingt die Natur des Stoffes und ermöglicht seine Einordnung in die Reihe der positiven oder negativen Substanzen. Je mehr z. B. die negative Polarität in einem Stoffe überwiegt, desto stärkere Verwandtschaftskräfte vermag dieser positiv geladenen Atomen gegenüber zu betätigen. Der Sauerstoff wird als das stärkste negative Element angenommen, die damals von Davy entdeckten Alkalimetalle, Kalium und Natrium, als die stärksten positiven Grundstoffe; jener bildet somit den Anfang der mit den negativen Elementen beginnenden Spannungsreihe. Dem Sauerstoff folgen dann die nächstschwächeren negativen Elemente, deren Endglieder durch Vermittlung des Wasserstoffs in die positive Seite der Spannungsreihe, zu den Metallen überleiten. So war ein neues, wertvolles Einteilungsprinzip gefunden. Aus der Anordnung der Elemente in eine Spannungsreihe ergab sich für Berzelius ferner die natürliche Folgerung, daß ein positives Element einem anderen gegenüber sich negativ verhalten könne, und umgekehrt. Der Schwefel z. B., im negativen Teile der Reihe befindlich, wird positiv in der Schwefelsäure, ist aber negativ im Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid usw.

Weiterhin hatte er den glücklichen Gedanken, daß der elektrochemische Gegensatz nach der Vereinigung zweier entgegengesetzt polarer Stoffe nicht vollständig ausgeglichen sei, daß vielmehr, wie man aus der chemischen Natur des Produktes erkennen konnte, eine gewisse Menge positiver oder negativer Polarität noch vorhanden sei. Die basischen Metalloxyde, die sich bei der Elektrolyse am negativen Pol abscheiden, müssen noch ein Quantum positiver, die Säuren dagegen negativer Ladung besitzen, die sich erst bei ihrer Vereinigung zu Salzen wesentlich ausgleichen. Die Idee dieses elektrochemischen Gegensatzes bei der Wechselwirkung von Elementen sowie Verbindungen hat sich als höchst lebensfähig und fruchtbar gezeigt, nicht nur vor 100 Jahren, sondern bis in die neueste Zeit, da man jetzt mehr und mehr erkannt hat, daß bestimmte Quanten elektrischer Energie den kleinsten Teilchen der Stoffe eigen sind, und daß demnach die Erscheinungen der chemischen Affinität in untrennbarer gesetzmäßiger Beziehung zum elektrochemischen Gegensatz stehen. In jener Zeit wurden die elektrochemischen Vorstellungen von Berzelius besonders verwertet zum Ausbau eines streng dualistischen Systems, in das er mit großem Scharfblick die der chemischen Forschung zugänglichen Stoffe einordnete.

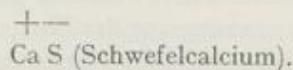
Dualismus von  
Berzelius.

Als notwendige Folge der elektrochemischen Auffassungsweise ergab sich nämlich der Satz, daß jeder zusammengesetzte Stoff aus elektrisch verschiedenen Teilen, einem positiven und einem negativen besteht. Ohne das Bestehen eines solchen Gegensatzes zweier Stoffteile konnte eine chemische Verbindung beider nicht zustandekommen. Mit dem Nachweis dieser näheren Bestandteile einer

solchen war nach Berzelius ihre „chemische Konstitution“ erkannt. Zunächst sind es sauerstoffhaltige Stoffe gewesen, an denen er seine dualistische Lehre entwickelte und ausbaute: die Basen, Säuren, daraus entstehende Salze, auch Doppelsalze. Der Sauerstoff ist stets das negative Element, das mit einem mehr oder weniger stark positiven sich vereinigt hat. Unter Anwendung seiner Zeichensprache verdeutlicht Berzelius seine Vorstellungen von der Konstitution der Verbindungen in folgender einfachen Weise:



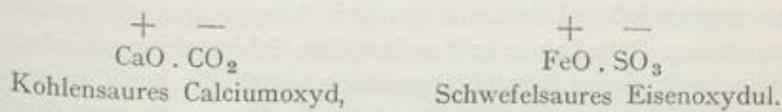
Während z. B. Schwefel in der Schwefelsäure als positives Element gilt, erscheint er in den Metallsulfiden als negativ



Von den Säuren und Basen leitete Berzelius die Hydrate ab, in denen er dem Wasser, entsprechend der Lehre vom elektrochemischen Gegensatze, einmal positiven, in anderen Fällen negativen Charakter zuschreibt, z. B.



Die Salze bestehen nach Berzelius aus den positiv wirkenden Basen und den Säuren, die einen Überschuss negativer Polarität enthalten, z. B.



Für die Doppelsalze, die durch Zusammentreten von zwei verschiedenen zusammengesetzten Salzen entstanden gedacht wurden, nahm er zur Erklärung des Zusammenhaltes letzterer ebenfalls einen elektrochemischen Gegensatz an: Im Alaun z. B. ist das schwefelsaure Kali der positive, die schwefelsaure Tonerde der negative Bestandteil:



So wurden die wichtigsten anorganischen Stoffe schon seit dem Jahre 1818 von Berzelius in meisterhafter Weise der dualistischen Betrachtungsweise unterzogen. Auch ihre Bezeichnungweise entsprach scharf der theoretisch angenommenen und durchgeführten Zweiteilung in elektrisch verschiedene Teile. Seine „Metalloide“ liefern mit Sauerstoff meist saure, die Metalle basische Oxyde. Seine Bezeichnung der verschiedenen Oxydationsstufen hat sich trefflich bewährt und in vielen Sprachen bis heute erhalten. Die basischen Sauerstoffverbindungen unterscheidet er aufsteigend als Oxydule, Oxyde, Superoxyde,



z. B.  $\text{MnO}$  Manganoxydul,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  Manganoxyd,  $\text{MnO}_2$  Mangansuperoxyd. Die Säuren werden, sobald sie Sauerstoff mit dem Metalloid in verschiedenen Verhältnissen enthalten, durch Anhängen gewisser Silben gekennzeichnet; so ist Phosphorsäure die höchste Oxydationsstufe des Phosphors, phosphorige und unterphosphorige Säure sind die sauerstoffärmeren Verbindungen des Phosphors. Die verschiedenen Chlorverbindungen nannte er, den Oxyden entsprechend, Chlorüre, Chloride, Superchloride:

$\text{FeO}$  Eisenoxydul, entsprechend  $\text{FeCl}_2$  Eisenchlorür,

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  Eisenoxyd, entsprechend  $\text{FeCl}_3$  (oder  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) Eisenchlorid,

$\text{P}_2\text{O}_5$  Phosphorsäureanhydrid entsprechend  $\text{PCl}_5$  Phosphorsuperchlorid.

Die den Oxyden entsprechenden Sauerstoffverbindungen werden Sulfüre, Sulfide usw. genannt. Die Salze werden so bezeichnet, daß ihre näheren Bestandteile daraus erkannt werden; während in der Formel die Base der Säure vorangestellt wird, steht diese in der Benennung vor der Base, z. B.  $\text{FeO} \cdot \text{CO}_2$  kohlen-saures Eisenoxydul,  $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$  schwefelsaures Kupferoxyd.

Die Anläufe zu einer auf dualistischer Auffassung begründeten Bezeichnungsweise der organischen Verbindungen, an deren Erforschung damals noch wenig gearbeitet war, bleiben zunächst fast ohne Erfolg, da man die chemische Konstitution solcher Stoffe, also nach Berzelius ihre näheren Bestandteile, noch nicht erkannt hatte. Aber etwa seit 1830 trat mit der allmählich zunehmenden, später sich mächtig steigernden Entwicklung der organischen Chemie das Bestreben hervor, den Dualismus auch auf diese zu übertragen. Etwa gleichzeitig zeigten sich Strömungen gegen die dualistische, von Berzelius allzu starr festgehaltene Auffassung. Der Keim der unter dem Namen „Unitarismus“ zusammengefaßten Lehrmeinungen ist in der sogenannten Wasserstoffsäuretheorie zu suchen. Dazu kamen bald andere, dem Gebiete der organischen Chemie entnommene unitarische Betrachtungsweisen, durch die der Dualismus stark in die Enge getrieben wurde. Die Atomtheorie selbst wurde zwar durch solche Gegenströmungen nicht in Frage gestellt und ging, wenn auch vorübergehend stark erschüttert, aus diesen Kämpfen siegreich hervor. Die letzteren spielten sich im Verlaufe von etwa 30 Jahren ab, derart, daß erst seit dem Jahre 1860 von einer auf einheitlicher Grundlage sich vollziehenden stetigen Entwicklung der durch die Valenzlehre gekräftigten Atomtheorie die Rede sein kann.

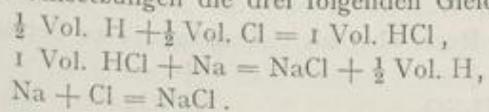
Will man schon jetzt das Endergebnis der zwischen dem Dualismus und dem Unitarismus ausgefochtenen Kämpfe kurz zusammenfassen, so kann man sagen, daß sie zu einem Ausgleich der Meinungen, zu einem mittleren Standpunkte geführt haben. Der auf die Spitze getriebene Dualismus mußte einer geläuterten unitarischen Auffassung weichen; aber der aus ihm abgeleitete dualistische Begriff des elektrochemischen Gegensatzes blieb, als ein brauchbares Hilfsmittel zur Erläuterung der chemischen Vereinigung von Stoffen, erhalten und kam in den letzten Jahrzehnten immer wirksamer zur Geltung.

Entstehung und Ausbildung unitarischer Ansichten auf anorganischem Gebiete. — Die dem Dualismus von Berzelius entgegengesetzte Auffassung, daß eine chemische Verbindung nicht aus zwei elektrisch

verschiedenen Teilen bestehe, vielmehr als ein einheitliches Ganzes zu betrachten sei, hat sich langsam seit dem Ausgang des ersten Jahrzehntes des 19. Jahrhunderts vorbereitet. Die mit den damals von Davy entdeckten Alkalimetallen ausgeführten Untersuchungen leiteten zu bedeutsamen Folgerungen; denn Stoffe, die man bisher für zusammengesetzt hielt, wurden nun mit Sicherheit als Elemente erkannt: in erster Linie das Chlor. Daraus folgte eine gänzlich veränderte Auffassung der Salze und der Säuren. Für diese beiden so wichtigen Gruppen von chemischen Verbindungen wurde eine unitarische Konstitution an Stelle der dualistischen gefordert. Mit diesem merkwürdigen Wandel in den Vorstellungen müssen wir uns etwas eingehender beschäftigen.

Die Alkalien Kali und Natron galten lange Zeit für unzerlegbar, bis Davy daraus nach mühsamen vergeblichen Versuchen durch einen elektrischen Strom von einer Stärke, die vor ihm niemand erzielt hatte, am negativen Pol das Kalium und das Natrium in kleinen Mengen isolierte. Diese Entdeckung erregte größtes Aufsehen, namentlich infolge des merkwürdigen Verhaltens der mit größter chemischer Energie ausgestatteten Metalle. Ihre Einwirkung auf Wasser, das sie besonders lebhaft, ja unter Feuererscheinung zersetzten, wobei Wasserstoff entwickelt wurde und Rückbildung der Alkalien erfolgte, sowie ihr Verhalten zu anderen Stoffen ließen keinen Zweifel übrig, daß sie selbst unzerlegbare Grundstoffe seien. Besonders lehrreich erwies sich ihr Verhalten zu Chlor und zu Salzsäure, die als Chlorwasserstoff betrachtet wurde, da sie ja aus gleichen Volumen der Gase, Wasserstoff und Chlor entstand. Aber das Chlor selbst wurde damals nicht als Element, sondern als sauerstoffhaltig, als Oxyd eines unbekanntes Grundstoffes, „Murium“, betrachtet. Diese irrthümliche Annahme war lediglich die Folge der Lavoisierschen Lehre, nach der alle Säuren Sauerstoff enthalten mußten (S. 18). Berzelius und seine Schule waren noch der gleichen Meinung. Freilich gelang es verschiedenen Forschern nicht, selbst durch Anwendung kräftigster Mittel Sauerstoff im Chlor und im Salzsäuregas nachzuweisen, wohl aber lieferten einfache Umsetzungen, bei denen ein Alkalimetall mit Chlor und mit Chlorwasserstoff in Reaktion gebracht wurde, den klaren Beweis, daß Chlor ein nicht zerlegbarer Stoff sei, also keinen Sauerstoff enthalte. Davy, sowie unabhängig von ihm Gay Lussac und Thénard stellten, etwa im Jahre 1808, folgende Tatsachen fest:

1 Volum Chlorwasserstoff wird durch Natrium unter Entwicklung von  $\frac{1}{2}$  Volum Wasserstoff in Chlornatrium (Kochsalz) übergeführt. Letzteres entsteht auch durch direkte Vereinigung von Natrium mit Chlor; vom Chlorwasserstoff endlich war ja die Zusammensetzung aus gleichen Volumen Wasserstoff und Chlor bekannt. Alle Schwierigkeiten der Deutung dieser Vorgänge verschwanden mit einem Schlage mit der Annahme der elementaren Zusammensetzung des Chlors, das von Davy „Chlorine“ genannt wurde. Wir haben dann für obige Umsetzungen die drei folgenden Gleichungen:



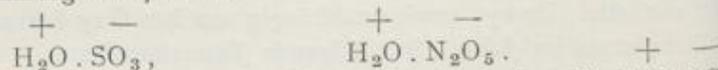
Entdeckung der Alkalimetalle.

Chlor ein Element.

Die neue Erkenntnis, die obige Forscher fast gleichzeitig auf das dem Chlor chemisch ähnliche Jod, das 1811 von Courtois entdeckt und von Gay Lussac mustergültig erforscht worden war, ausdehnten, erschütterte gewaltig das alte Lehrgebäude, da nun starke Säuren, die Chlor- und die Jodwasserstoffsäure, ohne Sauerstoffgehalt angenommen werden mußten. Die Lehrmeinung, daß Sauerstoff das säurebildende Element (Oxygène) sei, mußte fallen gelassen werden. Berzelius entschloß sich nur zögernd und schrittweise zur Anerkennung der Tatsache, daß sogen. Wasserstoffsäuren frei von Sauerstoff bestehen.

Theorie der  
Wasserstoff-  
säuren.

Diese Wasserstoffsäuren, zu denen noch die Flußsäure, der Schwefelwasserstoff u. a. gezählt wurden, sowie ihre ebenfalls sauerstofffreien Salze gaben nun den Anstoß, an dem Grundpfeiler der dualistischen Lehre, wie sie von Berzelius geschaffen war, zu rütteln. An Stelle des Satzes, daß Sauerstoff der integrierende Bestandteil aller Säuren sei, trat nun die Auffassung, dem Wasserstoff komme diese Rolle auch in den sauerstoffhaltigen Säuren zu. An Stelle der dualistischen Formel für Schwefelsäure  $H_2O \cdot SO_3$  trat die unitarische  $H_2SO_4$ ; die Natriumsalze der Schwefelsäure erhielten die Formeln  $NaHSO_4$  und  $Na_2SO_4$  als Ausdruck dafür, daß das Metall Natrium die Stelle von 1 oder 2 Atomen Wasserstoff einnimmt. Hiernach sind also Säuren Verbindungen, die immer Wasserstoff enthalten, und dieser ist in den Salzen, die aus Säuren und Basen entstehen, durch Metallatome ersetzt. Diese von Davy und anderen vertretene und später von Liebig lebhaft verfochtene Ansicht, die eine unitarische Auffassung dieser Stoffe in sich schloß, führte zu heftigen Kämpfen mit Berzelius, der den Dualismus mit heftigen Ausfällen gegen seine Gegner verteidigte. Die Starrheit, mit der er an seiner elektrochemischen Theorie festhielt, erwies sich als ein schwerer Fehler; denn er hätte sehr wohl durch Anerkennung des gegnerischen Grundsatzes, nach dem der Wasserstoff der den Säurecharakter bestimmende Grundstoff sei, die damit vereinbare Lehre des elektrochemischen Gegensatzes aufrecht erhalten können, zumal im Laufe der Zeit sehr gewichtige Gründe für eine Änderung der streng dualistischen Auffassung sprachen. Nach Berzelius sind die Sauerstoffsäuren aus den näheren Bestandteilen Säureanhydrid und Wasser zusammengesetzt, z. B.:



Ihre Salze enthalten statt Wasser die betreffenden Metalloxyde, z. B.:  $BaO \cdot SO_3$ . Die Gegner dieser dualistischen Meinung nahmen aus guten Gründen an, daß der Wasserstoff das den Säuren nötige Element sei, welches in den Salzen durch Metalle ersetzt ist; sie ließen also unter Annahme von Formeln, nach denen diese Verbindungen unitarisch, als ein einheitliches Ganzes aufgefaßt waren, den Gedanken des elektrochemischen Gegensatzes sehr mit Unrecht fallen. Wie nahe lag es doch, in den Säuren und den Salzen den seiner ganzen Natur nach den Metallen entsprechenden Wasserstoff bzw. die Metalle als elektropositiv, die mit diesen verbundenen Reste aber als elektronegativ zu betrachten, z. B.:



Erst die spätere Zeit hat diesen so fruchtbaren Gedanken des elektrochemischen Gegensatzes wieder mit größtem Erfolge aufgenommen und dadurch die Erkenntnis der Konstitution chemischer Verbindungen mächtig gefördert.

b. Der Dualismus in der organischen Chemie im Kampfe mit dem Unitarismus. Die dualistische Auffassung wurde von Berzelius nicht nur im Gebiete der anorganischen Stoffe, die wegen ihrer einfachen Zusammensetzungsweise solchen Betrachtungen und Erklärungen am leichtesten zugänglich waren, trotz starker Widersprüche seitens der Unitarier aufrecht erhalten; auch im Bereiche der organischen Chemie, die erst allmählich seit dem zweiten und dritten Jahrzehnt der Forschung erschlossen wurde, suchte er seiner dualistisch-elektrochemischen Auffassung Geltung zu verschaffen. Dadurch wurden heftige Kämpfe entfesselt, in denen Berzelius unterlag. Diese zum Teil gewaltsame Auseinandersetzung zwischen den beiden Richtungen ist für die Entwicklung der gesamten theoretischen Chemie, aber auch für die Ausgestaltung einzelner Teile, besonders der organischen Chemie, von größter Bedeutung gewesen.

Die organische Chemie\* konnte sich erst in wissenschaftlichem Sinne entwickeln, nachdem Mittel und Wege gefunden waren, die Zusammensetzung der ihr angehörenden chemischen Verbindungen durch Analyse sicher festzustellen. Dieser Teil der chemischen Wissenschaft stand bis zum Ausgang des dritten Jahrzehnts noch in den Kinderschuhen. Daß der Meister Berzelius auch hier bahnbrechend wirkte, ist schon oben erwähnt worden (S. 34); in dem Abschnitt über organische Chemie ist diese Entwicklung näher geschildert. Das hohe Ziel, das schon damals den führenden Geistern unter den Chemikern vorschwebte, war: die chemische Konstitution organischer Verbindungen zu ermitteln. Als ein in ihnen nie fehlendes Element war der Kohlenstoff erkannt, so daß man bald die organische Chemie als die der Kohlenstoffverbindungen kennzeichnete. Unter chemischer Konstitution verstand Berzelius die Feststellung der näheren Bestandteile, aus denen eine chemische Verbindung zusammengesetzt ist. Als solche nähere Bestandteile wurden von ihm z. B. in den anorganischen Salzen die Basen und die Säureanhydride angenommen. Für die damals spärlich bekannten organischen Verbindungen war die Frage nach ihren Bestandteilen viel schwieriger. Zwar kannte man Säuren und deren Salze, die nach Berzelius als aus einem elektropositiven und einem elektro-negativen Teile bestehend angesehen wurden, aber für die in großer Menge bekannten Verbindungen anderer Art war die Annahme elektrochemisch verschiedener näherer Bestandteile nicht ohne Zwang durchzuführen. Die Versuche von Berzelius, auch hier seine dualistischen Ansichten durchzusetzen, stießen denn bald auf Widerstand. Ihm standen aber zu jener Zeit gewichtige Helfer zur Seite, die durch ausgezeichnete Forschungen einige Gebiete der organischen Chemie erschlossen und den Einblick in die chemische Konstitution einzelner

Entwicklung  
der organischen  
Chemie.

\* Die Bezeichnung „Organische Chemie“ hat zuerst Bergman angewandt. Schon 100 Jahre vor ihm stellte man der mineralischen Chemie die vegetabilische und animalische gegenüber.

organischer Verbindungen anbahnten. Allen voran Justus Liebig, dessen Bedeutung auch in anderen Teilen der Chemie von solchem Gewichte ist, daß wir zunächst einen kurzen Abriss seines Lebens und Wirkens hier einschalten müssen.

Liebig. Nach dem Umfange und der Tiefe seines Schaffens und nach den von diesem ausgestrahlten Wirkungen ist Liebig der größte Chemiker, den Deutschland besessen hat. Er wurde am 12. Mai 1803 in Darmstadt geboren; da er schon frühzeitig sich zu naturwissenschaftlichen Dingen, besonders zur Chemie mit unwiderstehlichem Drange hingezogen fühlte, ließen seine Leistungen in der Schule viel zu wünschen übrig. Er selbst sprach sich gelegentlich dahin aus, daß ihm die Gabe verliehen sei, in Erscheinungen zu denken, und solche Fähigkeit fand in dem damals rein formalen Schulunterricht keinen Platz, sich zu betätigen. Sein Entschluß, Chemie zu studieren, verkürzte die Gymnasialjahre, und nach kurzer Tätigkeit als Apotheker konnte er sich der Chemie widmen. Aber bei dem Mangel an geeigneten Unterrichtsstätten ging Liebig bald seinen eigenen Weg, der ihn gewiß zu seinem Glück nach Paris führte, wo der hervorragendste französische Chemiker Gay Lussac, der den jungen Feuergeist richtig einschätzte, ihn als einzigen Schüler in sein Laboratorium aufnahm. Auf Grund seiner Erstlingsarbeit „Über Knallquecksilber“ und durch Empfehlung seines Gönners Alexander von Humboldt erhielt der 21 jährige eine außerordentliche Professur in Gießen. Hier ganz auf sich angewiesen, entfaltete er eine beispiellose Tätigkeit. Er gestaltete und ordnete den chemischen Unterricht so erfolgreich, daß an seinen Einrichtungen seitdem nichts Wesentliches geändert worden ist. Diese schöpferische Tat Liebigs ist wohl die folgenreichste seines ganzen Lebens gewesen; aus ihr entsprang die Blüte der chemischen Wissenschaft in Deutschland.

Seine und seiner Schüler Untersuchungen waren bahnbrechend in allen Teilen der Chemie, der organischen in erster Linie, und dann im Zusammenhang damit der physiologischen Chemie in ihrer Anwendung auf die Ernährung der Pflanzen und der Tiere. In fast jedem Abschnitt dieses Bandes wird Liebigs Eingreifen zu berühren sein, so daß hier auf diese einzelnen Leistungen nicht einzugehen ist.

Als Lehrer hat Justus Liebig in den Gießener Jahren (1824—1852) wie kein anderer durch Wort und Schrift vorbildlich gewirkt. Die Schar hervorragender Schüler, von denen viele zu Meistern ersten Ranges sich entwickelten, bezeugen diesen Einfluß, den er im Laboratorium übte, und seine schriftstellerische Tätigkeit erweckt durch ihre Fülle, Tiefe und Vielseitigkeit größte Bewunderung. Einem größeren Leserkreise hat er durch seine chemischen Briefe, dieses Muster echt populärer Darstellung, die Chemie lieb und wert gemacht.

Mit Fug und Recht hat man Liebig als einen Wohltäter der Menschheit gepriesen, welcher Ehrenname wohlverdient ist, wenn seine der Allgemeinheit dienenden wissenschaftlichen Errungenschaften richtig gewertet werden. So sind die schönen Worte, die einer seiner hervorragendsten Schüler,

A. W. v. Hofmann, ihm nach seinem Hinscheiden 1873 nachrief, gewiß vollkommen berechtigt:

„Wenn man die Summe dessen ins Auge faßt, was Liebig für das Wohlergehen des Menschen auf dem Gebiete der Industrie oder des Ackerbaues oder der Pflege der Gesundheit geleistet hat, so darf man kühn behaupten, daß kein anderer Gelehrter in seinem Dahinschreiten durch die Jahrhunderte der Menschheit ein größeres Vermächtnis hinterlassen hat.“ —

Hier muß noch seiner organisch-chemischen Forschungen gedacht werden, die zu theoretisch wichtigen Folgerungen führten in betreff der Frage nach der chemischen Konstitution organischer Verbindungen. Mit der Entwicklung der organischen Chemie ist der Name Liebig's untrennbar verbunden schon dadurch, daß er die Analyse organischer Stoffe zu dem leicht handlichen Instrumente, das vor ihm fehlte, ausgebildet hat. Hier begegnen wir einer glänzenden Untersuchung über das Bittermandelöl (im Jahre 1830), bei der sich mit Liebig der um drei Jahre ältere Friedrich Wöhler zu gemeinsamer Arbeit vereinigt hat. Beide Forscher sind ihr ganzes Leben lang durch innige Freundschaft verbunden geblieben, und aus dieser geistigen Gemeinschaft, einer wissenschaftlichen Symbiose schönster Art, sind edle Früchte hervorgegangen.

Friedrich Wöhler, geboren am 31. Juli 1800, reifte dank ausgezeichnete<sup>Wöhler.</sup> Vorbildung unter dem Einfluß von L. Gmelin und besonders von Berzelius zu einem hervorragenden Chemiker heran, dessen Hauptleistungen auf dem Gebiete der anorganischen bzw. mineralogischen und analytischen Chemie liegen. Besonders wertvolle Arbeiten organisch-chemischer Natur sind die mit Liebig ausgeführten, aber auch seine früheren Untersuchungen über die künstliche Bildung des Harnstoffes und über Cyansäure sind von großer Bedeutung gewesen. Nachdem Wöhler in Berlin und Cassel als Professor der Chemie an höheren Gewerbeschulen bis zum Jahre 1836 gewirkt hatte, folgte er einem Rufe an die Universität Göttingen, wo er bis zu seinem Lebensende (23. September 1882) tätig war. Als vortrefflicher Lehrer hat er zahlreiche bedeutende Schüler heranwachsen sehen. Seine Persönlichkeit gewinnt noch an Bedeutung und Interesse, wenn man seinen Briefwechsel mit Liebig und namentlich mit Berzelius kennen lernt; man bewundert seine vornehme Gesinnung, seine ruhige Sicherheit, ja Überlegenheit der Gedanken, namentlich Liebig gegenüber, der als vorwärtsdrängender Feuergeist durch die Mahnungen dieses treuen Mentors vor Übereilungen bewahrt wurde.

Im Gebiete der organischen Chemie ging von der oben erwähnten gemeinsamen Untersuchung beider Forscher ein mächtiger Anstoß aus. Das theoretisch wichtigste Ergebnis war die durch mannigfaltige Beispiele festgestellte Tatsache, daß sich in vielen von dem Bittermandelöl abgeleiteten Verbindungen ein und dieselbe Atomgruppe von der Zusammensetzung  $C_7H_5O$  befindet, die bald den Namen *Benzoyl* erhielt und als Radikal bezeichnet wurde. Dieses erinnert in seiner Funktion an die Rolle des Natriums in anorganischen Verbindungen: dem Chlornatrium  $NaCl$  stellte sich das Chlorbenzoyl  $(C_7H_5O) Cl$  an

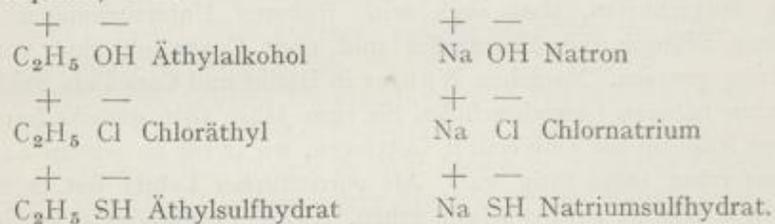
die Seite, dem Natriumamid  $\text{NaNH}_2$  das Benzamid  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{NH}_2$ , dem Schwefelnatrium  $\text{Na}_2\text{S}$  das Schwefelbenzoyl  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{S}$  usw.

Radikaltheorie. — Der durch solche Versuche gestützte Gedanke, daß in der organischen Chemie „zusammengesetzte Radikale“ den Elementen der anorganischen Chemie entsprechen, ist nicht völlig neu. Abgesehen davon, daß schon Lavoisier von solchen den organischen Stoffen eigentümlichen Atomgruppen gelegentlich gesprochen hatte, war von Gay Lussac durch seine glänzende Untersuchung der Cyanverbindungen für ein einfacheres Radikal, das Cyan  $\text{CN}$ , der Beweis erbracht worden, daß es, dem Chlor und Jod ganz ähnlich, in einer langen Reihe von Salzen mit Metallen verbunden ist.

Nun wurde die Vorstellungsweise von Radikalen auf andere Reihen organischer Stoffe ausgedehnt und zu einer „Radikaltheorie“ verdichtet. In dem Alkohol, dem Äther und daraus hervorgehenden Verbindungen wurde die Atomgruppe Äthyl, nach heutiger Schreibweise  $\text{C}_2\text{H}_5$ , angenommen; bald gesellten sich andere Radikale hinzu, wie Methyl,  $\text{CH}_3$ , im Holzgeist usw., und ein Teil der Chemiker, an ihrer Spitze Berzelius und Liebig, waren geneigt, solche in der Tat hypothetische Atomgruppen als wirklich bestehende nähere Bestandteile in den betreffenden Verbindungen anzunehmen. Diese Voraussetzung war, wie sich ergab, nicht haltbar und bot den Gegnern günstige Angriffspunkte bei der Bekämpfung der Radikaltheorie.

Äthyltheorie.

Gerade das Äthyl spielte zu Anfang der 30er Jahre eine hervorragende Rolle; seine Verbindungen wurden in Vergleich gestellt mit anorganischen Stoffen, derart, daß das Radikal Äthyl als elektropositiver Bestandteil den Metallen entsprach, z. B.:



Substitutionstheorien. — Diese ausgesprochen dualistische, auch auf andere Verbindungen ausgedehnte Betrachtungsweise wurde bald zum Stein des Anstoßes, zumal als die französischen Chemiker Dumas und Laurent Beobachtungen veröffentlichten, die mit der elektrochemischen Theorie, so wie sie von Berzelius hartnäckig vertreten wurde, unvereinbar zu sein schienen. Mit aller Bestimmtheit lehnten diese beiden Gegner die dualistische Auffassung überhaupt ab. Sie betonten, alle chemischen Verbindungen, die organischen nicht ausgenommen, müßten einheitlich aufgefaßt werden. Die wichtigen von ihnen ermittelten Tatsachen, die darin bestanden, daß an Stelle von Wasserstoff Chlor, und zwar für jedes Atom des ersteren 1 Atom Chlor in organische Stoffe einzuführen war, widersprachen allerdings der Ansicht von Berzelius, nach der elektropositiver Wasserstoff nicht durch elektronegatives Chlor ersetzt werden könne. Besonders der mit Nachdruck ausgesprochene Satz,

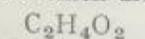
daß da  
stoffs t  
Seiner  
theori  
von L  
langte.  
in der  
Atomg  
für wes  
veranla  
Verzich  
den un  
Es  
Tatsach  
worden  
anzuerl  
unhalt  
Zusam  
durchz  
kungen  
Man be  
ters ein  
Fall sie  
Ty  
sollte e  
in die  
von ih  
3 Atom  
dieser  
Zeichen  
  
W  
„gewiss  
stoffs  
gepräg  
rung g  
aber in  
kürlich  
wenn s  
So  
Radika  
gemach  
durch

daß das Chlor in den neuen Verbindungen vollständig die Rolle des Wasserstoffs übernommen habe, erregte den heftigen Widerspruch von Berzelius. Seiner Lehre von den unveränderlichen Radikalen trat nun die Substitutionstheorie entgegen, die zuerst 1834 von Dumas in Gestalt einiger Regeln, dann von Laurent 1835 in seiner Kerntheorie zu bestimmtem Ausdruck gelangte. Der Hauptunterschied dieser letzteren von der Radikaltheorie bestand in der Annahme, daß die den Radikalen entsprechenden Kerne veränderliche Atomgruppen seien, während Berzelius die Unveränderlichkeit seiner Radikale für wesentlich hielt. In dieser grundsätzlichen Änderung, die durch Tatsachen veranlaßt war, konnte man wohl einen Fortschritt erblicken; aber in dem Verzicht auf die besonders von Berzelius betonten Beziehungen zwischen den unorganischen und organischen Verbindungen lag sicher ein Rückschritt.

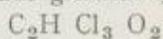
Laurents Kerntheorie.

Es ist zu bedauern, daß Berzelius sich einer einfachen Deutung der Tatsachen, welche von Dumas, Laurent, Malaguti und anderen ermittelt worden waren, verschloß und statt einen Ersatz von Wasserstoff durch Chlor anzuerkennen, nach einer Erklärung dieser Erscheinungen suchte, die sich als unhaltbar erwies. Als er zur Rettung seiner elektrochemischen Theorie, um die Zusammensetzung der Verbindungen aus zwei verschieden elektrischen Teilen durchzuführen, schließlich doch diese Substitution unter gewissen Einschränkungen zugab, war der Zusammenbruch seines dualistischen Systems besiegelt. Man begreift kaum, daß er, der einer Änderung des elektrochemischen Charakters eines Elementes anderen gegenüber grundsätzlich zustimmte, in diesem Fall sich einer solchen Annahme hartnäckig widersetzte.

Typentheorie. — Zur formalen Befestigung der unitarischen Auffassung sollte eine Lehrmeinung dienen, die Dumas als Typentheorie im Jahre 1839 in die Welt setzte. Aus der Entstehung und dem chemischen Verhalten der von ihm entdeckten Trichloressigsäure folgerte er, daß trotz des Ersatzes von 3 Atomen Wasserstoff der Essigsäure durch 3 Atome Chlor der Hauptcharakter dieser Säure der gleiche geblieben sei wie der von Essigsäure. In unserer Zeichensprache erscheinen die Formeln durchaus gleichartig:



Essigsäure,



Trichloressigsäure.

Wie in diesem Falle, so gibt es nach Dumas in der organischen Chemie „gewisse Typen, die bestehen bleiben, selbst wenn man an Stelle des Wasserstoffs ein gleiches Volumen Chlor, Brom oder Jod bringt“. Außer dem von ihm geprägten Schlagwort „Typen“ war in seinen Ausführungen kaum eine Neuerung gegenüber der Kerntheorie Laurents bemerkbar. Ein Rückschritt lag aber in dem von Dumas geschaffenen mechanischen Typus, in den er willkürlich die verschiedenartigsten chemischen Verbindungen einzwängte, auch wenn sie keinerlei Beziehungen zueinander aufwiesen.

So wurde mit einigen Federstrichen manche gesunde Auffassung, die der Radikaltheorie eigen war, aufgehoben. Während durch diese ein guter Anfang gemacht war, die Erkenntnis der chemischen Konstitution organischer Stoffe durch Annahme von Atomkomplexen, sogen. Radikalen, anzubahnen, trat an

Kampf gegen die Radikaltheorie.



Stelle dieser Bestrebungen ein hohler Schematismus, ein Spiel mit Formeln. Der Unitarismus, dem Dumas huldigte, erreichte in formaler Hinsicht seinen Höhepunkt in der mechanischen Typenlehre. Jede chemische Verbindung bildete nun ein geschlossenes Ganzes, dessen Teile keine ausgeprägte gegensätzliche Rolle spielten, wie dies von der dualistischen Auffassungsweise vorausgesetzt wurde. Der gesunde Gedanke des elektrochemischen Gegensatzes wurde durch den von Dumas aufgestellten Lehrsatz verdrängt, daß der chemische Charakter einer Verbindung wesentlich bestimmt werde durch die Anordnung und die Zahl der in ihr enthaltenen Atome, in untergeordnetem Maße aber von deren chemischen Natur abhängig sei.

Daß Berzelius in seinen Kämpfen gegen die Ausartung unitarischer Ansichten unterlag, daß seine warnende Stimme verhallte, ohne ihm Mitarbeiter zuzuführen, lag gewiß hauptsächlich an seinem Verteidigungsmittel, an den willkürlichen Annahmen, durch die er seine elektrochemische Theorie zu stützen und zu erhalten strebte. Er nahm sogen. „Paarlinge“, hypothetische Gebilde, an, aus denen die organischen Verbindungen bestehen sollten, ohne die Zustimmung seiner alten Anhänger damit zu finden. Ja man muß leider sagen, daß er durch solche zu weitgehende Spekulationen und durch Anhäufung unbewiesener Voraussetzungen sein eigenes Werk am stärksten geschädigt hat. Auf ihn passen die Worte, die W. Ostwald gelegentlich über alternde Führer der Wissenschaft ausgesprochen hat: „In vergeblichem Kampfe gegen das Neue, das Berzelius weniger und weniger zu verstehen und zu schätzen vermag, verzehren sich die letzten Kräfte, und der Mann, dem die Menschheit zu ewigem Danke verpflichtet ist, stirbt verbittert und vergrämt, weil er das Werk, das er selbst errichtet hat, zugrunde gehen sieht.“

Daß Liebig, der frühere Mitkämpfer von Berzelius, nicht auf dem Plane erschien, lag wohl an der mehr und mehr hervortretenden Meinungsverschiedenheit beider, ohne daß Liebig etwa so weit ging, Dumas Gefolgschaft zu leisten. Ein Hauptgrund aber war, daß Liebig gerade damals sich von der theoretischen organischen Chemie abgewandt und mit seiner Vollkraft der Umgestaltung und dem Ausbau der auf den Ackerbau und die Physiologie angewandten Chemie sich gewidmet hatte. Auch bei vielen anderen, besonders den deutschen Chemikern trat infolge des Versagens der für längere Zeit in Geltung gewesenen elektrochemischen Theorie eine Entmutigung ein; sie wandten sich, jeder Spekulation abhold, der empirischen, beschreibenden Richtung zu, deren Überhandnehmen sich in der Bevorzugung der Verbindungsgewichte gegenüber den Atomgewichten so klar zeigte (S. 44). Trotz der ausgezeichneten in jene Zeit fallenden Untersuchungen von Robert Bunsen über die Kakodylverbindungen, Arbeiten, die zur Kräftigung der niedergeworfenen Radikaltheorie vorzüglich geeignet waren, blieb diese für einige Zeit ohne Leben und Wirkung.

Man erkannte jedoch im Laufe der 40er Jahre, daß dieser Lehre noch Lebenskraft innewohnte, ja daß die Vorstellungsweise von Radikalen für eine Erkenntnis der chemischen Konstitution organischer Verbindungen unentbehrlich war. Von unitarischer Seite war es Laurent und sein jüngerer Arbeits-

genoss  
Radika  
stand  
land  
Paarlin  
namen  
führte  
organis  
hatten  
gelang  
verstär  
falls h  
glänze  
kurzen  
schnitt  
N  
gebore  
zu Par  
ehe er  
gestorb  
sicherh  
einzeln  
Beistar  
Avog  
Molekü  
deutig  
prozeß  
Vorste  
gessen  
vollen  
einer  
den gl  
die da  
kleinst  
bezeich  
gewich  
stimmt  
Werte  
Verbin  
beugte  
külen,  
wertig  
aber b  
ist für

genosse Ch. Gerhardt, die eine Verschmelzung der älteren Typenlehre mit der Radikaltheorie durchzuführen versuchten. Auf den Schultern von Berzelius stand andererseits Hermann Kolbe, der in gemeinsamer Arbeit mit Frankland eine Wiederbelebung der vielgeschmähten dualistischen Lehre von den Paarlingen in Angriff nahm. Sowohl die von Laurent und Gerhardt wie namentlich die von Kolbe und Frankland unternommenen Forschungen führten näher zu dem erstrebten Ziele, Einblick in die chemische Konstitution organischer Verbindungen zu gewinnen, als es die früheren Anläufe vermocht hatten. Trotzdem die genannten Gegner häufig zu ähnlichen Ergebnissen gelangten, haben sie sich doch stark bekämpft, zumeist wohl infolge von Mißverständnissen und von manchen einseitig festgewurzelten Vorstellungen. Jedenfalls haben beide Richtungen den Grund und Boden geschaffen für die neueste, glänzende Entfaltung der organischen Chemie. Es soll versucht werden, in kurzen Zügen das Eigenartige dieser Entwicklung zu schildern (s. auch Abschnitt IV über organ. Chemie).

Neuere Typentheorie (Laurent und Gerhardt). A. Laurent, geboren zu La Folie bei Langres im Jahre 1807, gestorben als Münzwardein zu Paris 1853, war durch seine oben erwähnte Kerntheorie bekannt geworden, ehe er sich mit dem jüngeren Ch. Gerhardt, geboren 1816 zu Straßburg, gestorben 1856 daselbst, zu gemeinsamer Arbeit vereinte. Der erstere hat sicherlich dem hochbegabten Genossen, der die besondere Fähigkeit besaß, einzelne Tatsachen unter gemeinsamen Gesichtspunkten zu vereinigen, stärksten Beistand geleistet dadurch, daß er zuerst mit voller Klarheit den Satz von Avogadro in seiner Tragweite erkannte. Er war so in der Lage, die Begriffe Molekül, Atom und Äquivalent scharf voneinander zu scheiden und sie eindeutig zu bestimmen. Sicher hat auch später Gerhardt bei diesem Klärungsprozeß mitgewirkt, wenn er auch vor dem Eingreifen Laurents keine klaren Vorstellungen davon gehabt hat. Der letztere war es, der aus den völlig vergessenen oder ungenügend begriffenen Abhandlungen Avogadros den wertvollen Kern herauschälte. Er verstand unter Molekül eines Elementes oder einer chemischen Verbindung die Gewichtsmenge, die im Gaszustande unter den gleichen Bedingungen denselben Raum einnehmen, wie 2 Atome Wasserstoff, die das Molekül Wasserstoff bilden. Das Atom wurde von Laurent als die kleinste Menge eines in einer chemischen Verbindung vorkommenden Elementes bezeichnet. Durch Anwendung dieser Begriffsbestimmung gelangte er zu Atomgewichten, die im wesentlichen mit den von Berzelius ermittelten übereinstimmten. Gerhardt hatte ebenfalls aus theoretischen Gründen die gleichen Werte wie Laurent abgeleitet, aber er sprach von Äquivalenten chemischer Verbindungen, statt von Molekülen. Der Verwirrung, die dadurch entstand, beugte Laurent bald vor, indem er die scharfe Unterscheidung von Molekülen, Atomen und Äquivalenten lehrte; unter letzteren verstand er „gleichwertige Mengen analoger Stoffe“. Die Klärung, die er hierdurch anbahnte, die aber bei den meisten Chemikern erst 1—2 Jahrzehnte später einzutreten begann, ist für die Entwicklung der gesamten Chemie von großer Bedeutung gewesen.

Neuere Typen-  
theorie.

Gerhardt hatte schon, bevor Laurent sich zu dieser klaren Auffassung durcharbeitete, in seiner ersten größeren Arbeit 1839 Ansichten niedergelegt, die einen gesunden Keim enthielten. Gestützt auf organisch-chemische Reaktionen, stellte er seine Lehre von den „Resten“ (*résidus*) auf; diese sind nach ihm Atomkomplexe, die bei der Wechselwirkung zweier Stoffe übrig bleiben und unfähig für sich zu bestehen, zusammentreten. Das beliebteste Beispiel dafür lieferte die Bildung von Nitrobenzol aus Benzol und Salpetersäure:



Hier waren es die Reste  $\text{C}_6\text{H}_5$  des Benzols und  $\text{NO}_2$  der Salpetersäure, die sich vereinigten. Man erkennt leicht, daß diese Reste nichts anderes als die alten Radikale sind. Nur betonte Gerhardt im Gegensatz zu Berzelius, ähnlich wie es früher Laurent in seiner Kerntheorie getan hatte, die Veränderlichkeit dieser Atomgruppen.

Gerhardt machte bald einen umfänglicheren Versuch, theoretisch die organische Chemie zu meistern dadurch, daß er ihre Verbindungen, soweit sie damals nach ihrer Zusammensetzung bekannt waren, in Gruppen anordnete, in die willkürlich die verschiedenartigsten Stoffe gezwängt wurden: ein sichtlicher Rückschritt gegenüber den früheren Bestrebungen. Besonders verfehlt war das Aufgeben der in Verbindungen von ihm selbst angenommenen Atomkomplexe. Er hat aber diesen Fehler bald eingesehen und an die Vorstellung von Radikalen wieder angeknüpft. Eigene Untersuchungen über die Säureanhydride, sowie die Ende der 40er Jahre beginnenden Forschungen von Wurtz, A. W. v. Hofmann, Williamson, Kolbe, mögen zugleich mit Laurents Einfluß dazu beigetragen haben, daß Gerhardt zur Aufstellung seiner neueren Typentheorie geführt worden ist. Diese unterscheidet sich sehr wesentlich von der Typenlehre Dumas' (S. 57), besonders dadurch, daß die chemische Natur der in organischen Verbindungen enthaltenen Elemente wieder berücksichtigt wurde, und daß von neuem bestimmte Atomkomplexe angenommen wurden.

Gerhardt benutzte das Erscheinen seines großen Lehrbuches der organischen Chemie, um das System der Typen durchzuführen. Der leitende Gedanke, der übrigens seine Vorläufer in Laurent und in Sterry Hunt gehabt hat, war der folgende: die organisch-chemischen Verbindungen entsprechen wenigen Typen der unorganischen Chemie derart, daß diese kohlenstoffhaltige Atomkomplexe an Stelle von Wasserstoffatomen enthalten. Diese Typen waren wesentlich die drei folgenden: Wasserstoff  $\text{HH}$ , Wasser  $\text{H}_2\text{O}$ , Ammoniak  $\text{H}_3\text{N}$ . Als untergeordneter Typus erschien noch Chlorwasserstoff  $\text{HCl}$ .

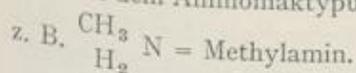
Aus dem Wassertypus leiten sich die Alkohole, Äther, Säuren, Anhydride und andere sauerstoffhaltige Stoffe ab, z. B. durch Eintritt eines Komplexes

$\text{CH}_3$  (Methyl) der Methylalkohol  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ , durch Eintritt von zwei Komplexen

der Methyläther  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{O}$ . Der Wasserstofftypus diente zur Ableitung der

Kohlenwasserstoffe, z. B.  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} = \text{Methan}$ ,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} = \text{Benzol}$ .

Aus dem Ammoniaktypus leiten sich Amine, Amide und ähnliche Stoffe ab,



Diese schematische Anordnung der organischen Verbindungen nach Typen ergab augenfällige Vorteile; besonders vermochte Gerhardt die chemisch ähnlichen Stoffe in Reihen zu gliedern und so ihre Zusammengehörigkeit deutlich zu kennzeichnen, während er sowohl wie Dumas in seiner Typenlehre früher die verschiedenartigsten Verbindungen in einen Typus zusammengeworfen hatte. Den wesentlichen geistigen Inhalt der Typenlehre erfaßten zu jener Zeit weder Gerhardt noch seine Anhänger, obwohl der Kern, der darin lag, fast greifbar zu erkennen war, aber nicht klar beschrieben wurde. Es fehlte nämlich das befreiende Wort, daß die Eigenart jener drei Typen in der verschiedenen Sättigungskapazität der drei darin enthaltenen Elemente bestand. Gerade zu der Zeit, als das neuere Typensystem hervortrat, wurde die Lehre von dem Sättigungswert der Grundstoffe geboren. Hätte Gerhardt klar ausgesprochen, daß in den Typen Wasserstoff als einwertiges, Sauerstoff als zweiwertiges, Stickstoff als dreiwertiges Element wirkt, so wären Streitigkeiten und Verwirrung vermieden worden.

Die Typentheorie kann nur als eine Durchgangerscheinung angesehen werden, die von anderer, zum Teil gegnerischer Seite geklärt, auf eine höhere Stufe der Erkenntnis gehoben worden ist. Um die Wandlung zu verstehen, müssen wir die Valenzlehre und den Einfluß kennen lernen, den diese im Verein mit Kolbes und Franklands Forschungen auf die Entwicklung unserer heutigen Vorstellungen gehabt hat. Außer der Arbeit dieser Forscher, aber zeitlich nach ihnen, haben Kekulé's Untersuchungen am mächtigsten gewirkt.

Lehre von der Valenz oder dem Sättigungswert der Elemente.

— E. Frankland, geboren 1825, in Deutschland durch Liebigs, Bunsens und Kolbes Einfluß chemisch geschult, ist als der eigentliche Ausgestalter der Lehre von dem Sättigungswert oder der Valenz elementarer Atome zu bezeichnen. Nach erfolgreicher Lehrtätigkeit in Manchester und London ist er im Jahre 1899 gestorben. Der erste Keim seiner wichtigen und fruchtbaren Lehre, unter deren Einfluß die Chemie seit nahezu 60 Jahren steht und sich gewaltig entwickelt hat, liegt in den multiplen Proportionen Daltons; denn aus den sprungweise wechselnden Verbindungsverhältnissen, die ein Element zeigt, hätte man die verschiedenen Sättigungswerte von Grundstoffen folgern können. Freilich gehörte dazu der gefestigte Begriff des Atoms und damit die einheitliche Feststellung der relativen Atomgewichtswerte der Elemente. So hätte man durch Erläuterungen verschiedener Beobachtungen über die Tatsache, daß zwei Verbindungen des Kohlenstoffes oder des Zinns mit Sauerstoff bekannt sind, denen die Formeln CO und CO<sub>2</sub>, SnO und SnO<sub>2</sub> zukommen, oder aus dem Bestehen der zwei Chlorverbindungen des Phosphors und des Antimons PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub> und SbCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub> den verschiedenen Sättigungswert der Elemente Kohlenstoff, Zinn, Phosphor, sowie Antimon ableiten können. Wenn ferner Sauerstoff, wie sich aus der Zusammensetzung des Wassers ergab, zu seiner

Sättigung 2 Atome Wasserstoff gebraucht, der letztere aber den Wert der Sättigungseinheit besitzt, so liegt für uns die Folgerung auf der Hand, daß wir Wasserstoff als einwertigen, Sauerstoff als zweiwertigen Grundstoff annehmen und naturgemäß den obigen Elementen verschiedene Valenzen zuteilen: Kohlenstoff und Zinn sind nach ihren Verbindungen für uns zwei- und vierwertig, Phosphor und Antimon drei- und fünfwertig, während das Chlor, wie seine Verbindung mit Wasserstoff, HCl, zeigt, diesem gegenüber nur eine Affinitätseinheit zu äußern vermag.

Trotzdem von manchen führenden Geistern in den 30er Jahren gelegentlich ausgesprochen wurde, daß 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor, aber nur  $\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff äquivalent, oder daß 1 Atom Antimon 3 Atomen Wasserstoff oder Chlor gleichwertig sei, kam es nicht zu einer zusammenfassenden und verallgemeinernden Darlegung dieser Verhältnisse. In dem Jahrzehnt 1840—50 hatte vielmehr die Bevorzugung der Gmelinschen Äquivalente die bedauerliche Folge, daß der Begriff Atom in seinem Verhältnis zum wirklichen Äquivalent gänzlich verwischt wurde. So betrachtete man den Sauerstoff als dem Wasserstoff äquivalent, demnach als einwertig, und infolgedessen legte man auch den meisten Metallen irrtümlich den einfachen Sättigungswert bei.

Das erlösende Wort, daß nämlich den Grundstoffen eine bestimmte, je nach der Natur dieser eindeutige oder verschiedene Sättigungskapazität zukomme, sprach Frankland aus, und zwar in seiner denkwürdigen Abhandlung: „Über eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten“ (Annalen d. Chemie 1853, Bd. 85, S. 329), welche schon im Jahre 1852 vor der Royal Society gelesen wurde. Er faßte hier, ausgehend von Beispielen, die der organischen Chemie entnommen waren, zahlreiche Fälle zusammen, die klar bewiesen, daß die Elemente der Stickstoffgruppe, nämlich Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, mit Vorliebe drei- oder fünfwertig wirken.

Die Übertragung dieser Vorstellungsweise auf andere Gruppen von Elementen war nun leicht auszuführen, ja fast selbstverständlich, und mit dieser Frage beschäftigten sich in der folgenden Zeit eine ganze Anzahl Chemiker. Aber es vergingen noch Jahre, bis der von Frankland gegebene Anstoß weitgehende Wirkungen hatte. Die Lehre vom Sättigungswert oder, wie man bald sie nannte, von der Valenz der Elemente entwickelte sich stufenweise, zunächst nur in ihrer Anwendung auf einzelne Grundstoffe, weil für viele Elemente die richtigen Atomgewichte damals noch nicht allgemein festgestellt waren. Allein schon die irrigte Auffassung, daß der Sauerstoff einwertig wirke, hemmte zunächst die gesunde Gestaltung der Valenzlehre ganz erheblich.

H. Kolbe. In den ersten Jahren nach Franklands Vorgehen beobachteten wir ein starkes Schwanken der Meinungen: Klare Aussprüche über den Ersetzungswert der elementaren Atome wechseln ab mit durchaus getrüben, schiefen Vorstellungen. Geht man auf den Grund solcher Mängel zurück, so wird man ihn stets in der Verwechslung der Atomgewichte mit den Äquivalent- oder Verbindungsgewichten finden. Besonders lehrreich zeigt sich dies in den Forschungen Kolbes und den daraus abgeleiteten Schlüssen. Wenn auch infolgedessen,

daß er  
bindun  
schöne  
kamen  
und K  
der sog  
knüpft  
H  
Lehr-  
storber  
suchun  
Ansch  
sein H  
gebniss  
zu deu  
nischen  
sehr na  
valente  
Ansch  
gewirk  
W  
gehabt  
— das  
werden  
in dies  
organis  
lösen le  
sich zu  
1848, 3  
chung  
plexes  
stoff 8  
Verbin  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
der sic  
Bescha  
nun au  
sauren  
daß di  
Kohlen  
dem v  
schließ  
Methyl

daß er in jener Zeit für die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel die Verbindungsgewichte (6, 8, 16) statt der Atomgewichte (12, 16, 32) annahm, die schönen Ergebnisse seiner Experimentaluntersuchungen nicht zu voller Klarheit kamen, so ist doch ein bedeutender Einfluß von ihm ausgegangen. Frankland und Kolbe haben, sich gegenseitig anregend und ergänzend, auf die Gestaltung der sogenannten Strukturtheorie, die sich besonders an den Namen Kekulé's knüpft, sehr bestimmend eingewirkt.

Hermann Kolbe, geboren 1818, Schüler Wöhlers, nach erfolgreicher Lehr- und Forschertätigkeit als Professor in Marburg und in Leipzig, 1884 gestorben, stand als junger Chemiker, so eigenartig und selbständig seine Untersuchungen waren, in theoretischer Beziehung unter dem Einfluß Berzelianischer Anschauungen im Banne der dualistischen Lehre. Die organische Chemie war sein Hauptarbeitsfeld, dem er schönste Früchte abrang. Der Versuch, die Ergebnisse seiner Forschungen über Sulfonsäuren, Säurenitrile und andere Stoffe zu deuten, führte ihn bald dazu, die Lehre von den Paarlingen (S. 58) in organischen Verbindungen zu ersetzen durch eine Auffassung, die der heutigen sehr nahe kommt, ja mit ihr völlig übereinstimmt, wenn man statt der Äquivalente die Atome der Elemente in seine Formeln einsetzt. Daß Franklands Anschauung über die Sättigungskapazität der Elemente wesentlich dabei mitgewirkt hat, ist von Kolbe mit aller Bestimmtheit ausgesprochen worden.

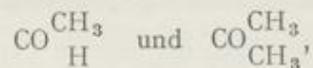
Wie Berzelius und seine Schule, so hat Kolbe stets das Ziel vor Augen gehabt, die chemische Konstitution der Verbindungen zu erforschen; es sollten — das war die ihm vorschwebende Aufgabe — die näheren Beziehungen ermittelt werden, in denen die Atome in Verbindung zueinander stehen. Kolbe tat in dieser Richtung den erfolgreichen Schritt, daß er Atomkomplexe, wie sie in organischen Verbindungen angenommen waren, in nähere Bestandteile aufzulösen lehrte. Einige Beispiele mögen dies erläutern. Am bestimmtesten zeigten sich zuerst seine in dieser Richtung erfolgreichen Bemühungen schon im Jahre 1848, als er die Konstitution der Essigsäure zum Gegenstande der Untersuchung machte. Die altbekannte Säure wurde damals als Hydrat des Komplexes  $C_4H_3O_3$  aufgefaßt, wobei die Äquivalente für Kohlenstoff 6, für Sauerstoff 8 angenommen waren. Vom unitarischen Standpunkte aus galt sie als Verbindung von der Äquivalentformel  $C_4H_4O_4$ ; oder atomistisch geschrieben:

$C_2H_4O_2$ . Auch die Formel im Sinne der neueren Typentheorie  $\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix} O$ , nach der sich Essigsäure vom Wasser ableitet, gab keinen Einblick in die nähere Beschaffenheit des jetzt Acetyl genannten Komplexes  $C_2H_3O$ . Kolbe erkannte nun auf Grund seiner bahnbrechenden Arbeiten über die Elektrolyse des essigsauren Natrons und über die Entstehung von Essigsäure aus dem Methylcyanid, daß die Atomgruppe  $C_4H_3$  (nach neuer Schreibweise  $C_2H_3$ ) die Hälfte ihres Kohlenstoffes mit Methyl verbunden enthält. Er sprach sich dahin aus, daß in dem von ihm als Acetyl bezeichneten Komplex  $C_2H_3 \cdot C_2$  „das Glied  $C_2$  ausschließlich den Angriffspunkt der Verwandtschaft für Sauerstoff bildet“. Das Methyl spielt darin eine untergeordnete Rolle, weil, wie er damals meinte,

es für die Natur der mit Essigsäure homologen Säuren gleichgültig sei, ob Methyl, Äthyl, Propyl u. a. mit  $C_2$  gepaart sind. Setzen wir statt der Äquivalente in dem Radikal Acetyl Kolbes die Atome ein, so erhalten wir für dasselbe die Formel  $CH_3 \cdot CO$ , also die gleiche, wie sie heute geschrieben wird. Daß Kolbe an den Äquivalenten festhielt, ist eine bedauerliche Tatsache; denn sein Blick wurde dadurch getrübt. Wenn man aber seine theoretischen Erörterungen in seinem Lehrbuch der organischen Chemie (seit 1854) oder in einzelnen Abhandlungen liest, so erkennt man klar, daß er mehrere Jahre vor Kekulé zu der wichtigen Folgerung gelangen mußte, das Atom Kohlenstoff als vierwertig zu betrachten. Kekulé sprach diesen wichtigen Satz zuerst aus, während Kolbe die Eigenschaft der Vierwertigkeit dem Kohlenstoffäquivalent  $C_2$  zulegte, wie seine Formeln und Aussprüche unzweideutig erkennen lassen. Auch hier zeigt sich die in der Geschichte der Naturwissenschaften oft vorkommende Erscheinung, daß das befreiende Wort nicht von denen gesprochen wird, deren grundlegende Arbeiten notwendig waren, um zu diesem klaren Ausdruck zu gelangen, sondern von einem andern. Man erinnere sich der bahnbrechenden Arbeiten eines Scheele, Priestley, Cavendish, die der Tat Lavoisiers vorhergehen mußten (s. Abschnitt I).

Kolbe leitete die organischen Verbindungen aus unorganischen ab. Besonders ersprießlich war dieser von ihm eingeschlagene Weg bei Erforschung der Konstitution großer Klassen von Verbindungen, wie von Säuren, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, die er von der Kohlensäure  $(C_2O_2)O_2$  ableitete. Von den beiden letzteren Gruppen z. B. waren die Methylverbindungen lange bekannt, ihre nähere Konstitution jedoch hüllte sich in Dunkel. Kolbes Formeln brachten hier volle Klarheit, wenn man von dem Mangel ihrer Schreibweise in Äquivalenten absah. Er formulierte nämlich den Aldehyd der Essigsäure:

$C_2O_2 \begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}$ , das Aceton:  $C_2O_2 \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}$ ; nach ihm waren 2 Sauerstoffäquivalente der Kohlensäure in dem Aceton durch 2 Methylene, im Aldehyd eines durch Methylene, das zweite durch Wasserstoff ersetzt. Für das in der Kohlensäure durch 4 Äquivalente Sauerstoff gesättigte Doppeläquivalent Kohlenstoff nahm er Vierwertigkeit an. Ein Ersatz der Äquivalente durch Atome führt sofort zu den heutigen Strukturformeln:



die sich im Sinne Kolbes aus der Verbindung  $(CO)O$  ableiten. Der Streit der Meinungen darüber, ob Kolbe oder Kekulé zuerst die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs erkannt habe, läßt sich wohl dahin entscheiden, daß man letzterem das Verdienst zuerkennt, zuerst das Kohlenstoffatom als vierwertig bezeichnet zu haben, während Kolbe schon früher diese Eigenschaft dem Doppeläquivalent  $C_2$  zuerkannt hatte.

Kolbes durch eigene Forschungen erweiterter Einblick in die chemische Konstitution bekannter organischer Verbindungen befähigte ihn, auch unbekannte Gebiete mit geistigem Blick zu erschauen und das Bestehen neuer Stoffe

vorauszusehen, ja einige Haupteigenschaften solcher vorherzubestimmen. So gelang ihm eine glänzende Prognose sekundärer und tertiärer Alkohole.

Daß Kolbe zu rechter Zeit durch den Einfluß Franklands, der infolge der ausgezeichneten Untersuchungen über metallorganische Stoffe zu der festen Begründung der Valenzlehre (Seite 62) geführt worden war, zu größerer Klarheit in seinen Vorstellungen geleitet wurde, hat er rückhaltlos anerkannt.

Chemische Strukturtheorie. — Die Ausdehnung der Ansichten über bestimmte Sättigungswerte einzelner Elemente auf das Kohlenstoffatom, dem die Betätigung von 4 Affinitätseinheiten zugeschrieben wurde, hat sofort reichste Früchte getragen. Unabhängig von Kekulé hat der amerikanische Chemiker Couper klar die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms ausgesprochen. Die wichtigen Erörterungen beider fallen in das Jahr 1858. Während Couper den Fehler beging, noch an dem Sauerstoffäquivalent = 8 festzuhalten, wodurch seine Formeln der vollen Klarheit ermangelten, benutzte Kekulé von dieser Zeit ab die richtigen Atomgewichte.

August Kekulé v. Stradonitz, geboren 1829 zu Darmstadt, wirkte mit <sup>Kekulé</sup> größtem Erfolge als Dozent in Heidelberg, als Professor in Gent und Bonn, wo er 1896 starb. Sein Hauptverdienst bestand darin, daß er die Frage, wie sich zwei und mehr Kohlenstoffatome miteinander unter Absättigung ihrer Affinitätseinheiten verbinden, eingehend zu beantworten suchte. Er legte so den Grund zu der Lehre von der „Verkettung der Atome“ in chemischen Verbindungen, der sogen. „Strukturtheorie“, welche nicht ganz zutreffende Bezeichnung von Butlerow vorgeschlagen und bald allgemein angenommen wurde. Während Coupers Formeln an dem oben genannten Fehler krankten, enthielten sie eine Neuerung, die später allgemeinen Beifall gefunden hat; er benutzte nämlich zur Bezeichnung der gegenseitigen Vereinigung von Kohlenstoffatomen unter sich oder mit anderen Atomen Bindungsstriche und schrieb auf diese Weise Strukturformeln (über Coupers Bedeutung siehe die treffliche Abhandlung von R. Anschütz im Archiv für die Geschichte der Naturwissenschaften I, 219ff.).

Die ausführliche Darlegung der von Kekulé zu klarem Ausdruck gebrachten Strukturlehre ist in dem der organischen Chemie gewidmeten 4. Abschnitt enthalten. Hier, wo ihre Entstehung aus den Vorstufen zu erörtern war, genügt es, die Sätze, in denen der Grundgedanke der gegenseitigen Bindung von Kohlenstoffatomen ausgesprochen ist, wörtlich aus der grundlegenden Abhandlung (Liebigs Ann. Bd. 106, S. 154) anzuführen: „Für Substanzen, die mehrere Kohlenstoffatome enthalten, muß man annehmen, daß ein Teil der Atome wenigstens durch die Affinität des Kohlenstoffs gehalten wird, und daß die Kohlenstoffatome selbst sich aneinander anlagern, wobei natürlich ein Teil der Affinität des einen gegen einen ebensogroßen Teil der Affinität des anderen gebunden wird. Der einfachste und deshalb wahrscheinlichste Fall einer solchen Aneinanderlagerung von 2 Kohlenstoffatomen ist nun der, daß eine Verwandtschaft des einen Atoms mit einer des anderen gebunden wird. Von den zweimal vier Verwandtschaftseinheiten der 2 Kohlenstoffatome werden also 2 verbraucht,



um die beiden Atome zusammenzuhalten; es bleiben mithin 6 übrig, die durch Atome anderer Elemente gebunden werden können.“ —

Kekulé verallgemeinerte nun diesen Einzelfall, indem er die Bindungsverhältnisse einer größeren Zahl von Kohlenstoffatomen erörterte, auch eine „dichtere“ Verkettung solcher, z. B. von 2 Atomen unter Austausch von je 2 Affinitätseinheiten annahm. Ferner wurde das Eintreten anderer elementarer Atome in die Kohlenstoffverbindungen im Sinne der gleichen Auffassung von Affinitätsausgleich besprochen und an Beispielen dargelegt. Es sollte sich zeigen, daß dieser Ausbau der Valenzlehre dauernde Bedeutung gewann und geeignet war, zur Aufklärung schwierigster Verhältnisse sowie zur Erschließung von bisher unerforschten Gebieten zu dienen (siehe namentlich Organische Chemie, 4. Abschnitt).

Aus der auf den letzten Blättern bis zum Anfang des 7. Jahrzehnts geschilderten Entwicklung eines besonderen Zweiges der Chemie geht deutlich die Tatsache hervor, daß die allgemeine Chemie der organischen außerordentlich viel zu verdanken hat. Die wichtige Auffassung von der Valenz der Grundstoffe gewann Klarheit und Halt durch die Forschungen organisch-chemischer Richtung. Die scharfe Erfassung des Begriffs Molekül und seine Beziehungen zu dem Begriff des Atoms und Äquivalents wurde, nachdem Avogadros grundlegende Arbeit in Vergessenheit geraten war, erst angebahnt durch Laurent und Gerhardt, deren organisch-chemische Untersuchungen und daraus gezogenen Folgerungen zu der erwünschten Klarheit führten.

Richtlinien der organisch-chemischen Forschung während der letzten 50 Jahre. — Die kraftvolle Entwicklung der organischen Chemie in diesem Zeitraum ausführlicher zu schildern, erscheint nicht angebracht, da in dem der organischen Chemie gewidmeten 4. Abschnitt die wichtigsten Forschungsergebnisse eingehend dargelegt sind, die aus dem Grund und Boden, dessen Bearbeitung und Pflege wir in Obigem kennen gelernt haben, hervorgegangen sind. Ein kurzer Überblick genügt, um die Hauptrichtungen anzugeben, nach denen sich der gewaltig anwachsende Strom der organisch-chemischen Forschung mit seinen vielfachen Verzweigungen ergossen hat.

Die namentlich von Kekulé entwickelte Strukturtheorie, deren Eigenart in der Auflösung organisch-chemischer Formeln und dem Zurückführen dieser auf die Valenzen der Kohlenstoffatome bestand, hatte sofort eifrige Anhänger gefunden. Als wichtigste Aufgabe, die mit Hilfe dieser Auffassung zu lösen galt, galt die Frage nach der chemischen Konstitution von Stoffen selbst verwickeltester Zusammensetzung. Die kühne Hoffnung mancher, durch Strukturvorstellungen Einblick in die räumliche Lagerung der Atome in organischen Verbindungen zu gewinnen, erfüllte sich nicht. Aber der jener Theorie innewohnende Grundgedanke von der Bindungsweise der Kohlenstoffatome untereinander und mit anderen elementaren Atomen bewährte sich als treffliches Hilfsmittel, die zu unübersehbarer Menge anwachsenden organischen Stoffe nach Klassen und Gruppen zu ordnen. Man erklärte, daß die Verbindungen, welche die Kohlenstoffatome einfach gebunden, gleich einer offenen Kette mit einfachen Gliedern

enthalten, etwa nach dem Schema:  $\text{:C}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{C:}$  (die Punkte bedeuten freie Valenzen) einer großen Familie angehören, die als Fettverbindungen bezeichnet wurden, da ihr die Fette und die Fettsäuren angehörten. Die zusammengesetzten Stoffe, in denen man eine doppelte oder dreifache Bindung von Kohlenstoffatomen in einer offenen Kette nach dem Schema  $\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{C:}$  oder  $\text{.C}\equiv\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}$  anzunehmen berechtigt war, wurden wegen ihres chemischen Verhaltens als ungesättigte bezeichnet. Endlich nahm Kekulé zyklische Verbindungen an, die eine gewisse Zahl, mit Vorliebe 6 Atome Kohlenstoff in Form einer in sich geschlossenen Kette oder eines Kernes, wie man sagte, enthalten sollten. Das Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  war die Muttersubstanz dieser Gruppe, die sich, je mehr man ihr Studium betrieb, in ungeahnter Weise ausdehnte. Nicht nur Gebilde mit mehreren solchen oder ähnlichen Kernen kamen hinzu, wie das Naphtalin, Anthracen und viele Kohlenwasserstoffe, auch andere Elemente, wie Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, konnten sich diesem Kern als integrierende Bestandteile eingliedern, so daß sogen. hetero-zyklische Verbindungen entstanden. Außer Kekulé, der durch Erweiterung seiner in ihren Anfängen oben geschilderten Strukturlehre zu der Benzoltheorie der chemischen Forschung einen außerordentlich wirksamen Anstoß gab, haben in den nächsten Jahrzehnten zahlreiche Forscher an ihrem Ausbau kräftig mitgewirkt. Von ihnen seien einige genannt: v. Baeyer, Butlerow, Claus, Erlenmeyer, Em. Fischer, O. Fischer, Fittig, Graebe, Körner, Ladenburg, Liebermann, V. Meyer, Zincke, denen noch viele andere angeschlossen werden könnten.

Ein überaus wertvolles Hilfsmittel zur Vertiefung der Strukturlehre und zugleich zur Bestätigung ihrer Brauchbarkeit bot die Erforschung der sich Isomerien. zahlreich mehrenden Isomerien organischer Verbindungen (vgl. S. 35). Die Tatsache, daß vielfach Stoffe von gleicher Zusammensetzung, aber mit verschiedenen Eigenschaften beobachtet wurden, mußte die Frage fast gewaltsam aufdrängen, wie man solche Isomerie durch Annahme einer bestimmten Konstitution erklären könnte. Hier war eine Antwort nur zu geben durch die Erforschung der verschiedenen Beziehungen, in denen die solche isomere Verbindungen zusammensetzenden Atome zueinander stehen. Während zuerst die spärlichen Isomeriefälle ihre Deutung durch sogen. Radikal- oder Strukturverschiedenheit leicht fanden, stellten die zahlreichen Abkömmlinge des Benzols ganz neue Aufgaben, die mit Hilfe der aus Kekulé's Benzoltheorie abgeleiteten Forschungen durch Annahme einer „Stellungsisomerie“ eine zunächst befriedigende Lösung fanden. Da sich in dem Abschnitt über organische Chemie Näheres gerade über diese wichtige Frage findet, sei auf diesen Teil verwiesen. Das Gleiche gilt von den besonderen Arten der Isomerie, die unter dem Namen der Tautomerie und Desmotropie, der optischen Isomerie und der Stereoisomerie seit 30—40 Jahren bekannt sind und zur Bereicherung des Schatzes, den die organische Chemie im Laufe der Zeit angehäuft hat, stark beitrugen. Zur Einführung in die mit obigen Bezeichnungen zu verbindenden Begriffe mögen hier Tautomerie. einige kurze Bemerkungen dienen. Tautomere Verbindungen sind solche, deren chemische Konstitution je nach der Art ihres Verhaltens zu verschiedenen

Agenzien durch zweierlei verschiedene Formeln versinnlicht werden kann; unter den gewöhnlichen Bedingungen ist nur die eine Form beständig; aber in einzelnen Fällen ist neuerdings auch die Gewinnung der unbeständigen Modifikation gelungen. Der einfachste Fall, für den C. Laar zuerst den Namen Tautomerie geprägt hat, ist mit der Cyanwasserstoffsäure gegeben (Blausäure), deren Wasserstoffatom einmal mit dem Kohlenstoffatom, das andere Mal mit dem Stickstoffatom verbunden gedacht wird, wobei dann das Kohlenstoffatom zweiwertig wird:  $H - C \equiv N$  und  $H - N = C$ . Die Tautomerie ist wesentlich von den gegebenen Umständen, namentlich Reaktionsbedingungen abhängig. Sehr wichtig hat sich die Erforschung des Acetessigesters und einiger analoger Verbindungen erwiesen, derart, daß das Tautomeriegebiet immer noch bedeutsame Ergebnisse zeitigt.

Stereoisomerie.

Die optische Isomerie muß auf gewisse räumliche Verschiedenheiten im Bau der betreffenden Moleküle zurückgeführt werden. Nur durch unsymmetrische Anordnung der Atome einer Verbindung läßt sich die oft beobachtete Drehung der Polarisationssebene des Lichtes durch Lösungen oder Dämpfe solcher Stoffe erklären. van t' Hoff und gleichzeitig Le Bel hatten die glückliche Idee, in solchen optisch aktiven organischen Verbindungen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom anzunehmen, d. h. ein solches, dessen 4 Valenzen durch 4 verschiedene Elemente oder Radikale befriedigt sind. Mit Hilfe der weiteren Vorstellung, daß man sich das Kohlenstoffatom im Mittelpunkt eines regulären Tetraeders denkt, nach dessen Ecken seine 4 Valenzen gerichtet sind, war es möglich, in befriedigender Weise die optische Isomerie der Milchsäuren, auch der verwickelter zusammengesetzten Zuckerarten und vieler anderer Stoffe zu erklären. Man hat seitdem die Richtigkeit des Satzes bestätigen können, daß Verbindungen, die optische Aktivität zeigen, mindestens 1 Atom asymmetrischen Kohlenstoffs enthalten.

Auch die Stereoisomerie hat räumlich verschiedene Anordnung der Atome in sogen. ungesättigten Verbindungen zur Voraussetzung. Hier hat gleichfalls van t' Hoff durch seine Spekulationen außerordentlich anregend gewirkt. In allen Fällen erwiesen sich die Annahmen, die zur Deutung jener Isomerien aufgestellt wurden, als höchst brauchbare Arbeitshypothesen. Weit entfernt davon, den wahren atomistischen Bau organisch-chemischer Verbindungen erklärt zu haben, müssen wir uns mit Hilfsvorstellungen begnügen, die, wie die Atomhypothese selbst, uns in den Stand setzen, Erscheinungen ähnlicher Art unter gemeinsamen Gesichtspunkten zusammenzufassen. Wir werden gewiß niemals die Atome selbst erblicken; aber aus ihren chemischen und physikalischen Wirkungen, dem Spiel ihrer Kräfte schließen wir auf ihr Dasein und erteilen ihnen gewisse Funktionen und Formeln, wobei nur stets festzuhalten ist, daß unsere Phantasie diese Gebilde schafft, um die Überfälle von Tatsachen zu meistern.

Um einen Einblick in die überaus verwickelten Verhältnisse zu gewinnen, die das Reich der Myriaden organischer Verbindungen mit sich bringt, mußten im Laufe der Jahrzehnte die mannigfachsten Untersuchungsmethoden geschaffen

werden  
zur Er  
führt,  
Bau d  
denen  
geschi  
plizier  
Rücks  
hat sic  
Der er  
aus ein  
baues.  
und F  
die ih  
So ist  
Farbst  
facher  
ins Un  
schaft  
diese  
Synth  
E  
oben  
Jahre  
war u  
Strich  
lang z  
Gegen  
da im  
geschi  
dem b  
Ende  
Atomg  
Gefahr  
geger  
dungs  
die sch  
um nu  
gegen  
Magne  
D  
Versar  
Karlsr  
von K

werden. Von der mehr und mehr vervollkommneten Analyse ausgehend, die zur Erkenntnis der empirischen Zusammensetzung der zu untersuchenden Stoffe führt, haben hervorragende Forscher allmählich Wege gebahnt, die den innern Bau der Moleküle erschließen sollten. Besonders zwei Richtungen sind es, auf denen solche Zugänge geschaffen worden sind. Einmal wird versucht, durch geschickt ausgewählte chemische Mittel den Abbau von Verbindungen komplizierter Zusammensetzung so zu erzielen, daß man aus den Spaltstücken einen Rückschluß auf das ursprüngliche Ganze zu ziehen strebt. In unzähligen Fällen hat sich diese Methode, die man als partielle Analyse bezeichnen kann, bewährt. Der entgegengesetzte Weg, der Aufbau durch Synthese organischer Stoffe aus einfacher zusammengesetzten Teilen, übertrifft an Bedeutung den des Abbaues. An der Ausarbeitung synthetischer Methoden haben sich seit Kolbes und Franklands bahnbrechenden Untersuchungen alle namhaften Forscher, die ihre Kräfte der organischen Chemie widmeten, mit Feuereifer beteiligt. So ist es gelungen, Produkte des pflanzlichen wie tierischen Stoffwechsels, ferner Farbstoffe, künstliche Heilmittel und allerhand wertvolle Präparate aus einfacheren Stoffen darzustellen. Die chemische Industrie wurde dadurch fast ins Unbegrenzte erweitert. Der Erfolg solcher Tätigkeit ist aber auch der Wissenschaft zugute gekommen: denn die Erkenntnis der chemischen Konstitution, diese wissenschaftlich höchste Aufgabe, ist in den meisten Fällen erst durch die Synthese der Verbindungen, die in Frage waren, erzielt worden.

Entwicklung der unorganischen Chemie seit 1860. — Wir haben oben bei dem Versuche, die Entwicklung der organischen Chemie bis zum Jahre 1860 zu schildern, gesehen, daß sie schon damals zu hoher Blüte gelangt war und sich dann zu weiterer mächtiger Entfaltung rüstete, die mit wenigen Strichen zu schildern versucht wurde. Jetzt gilt es, ihre ältere, eine Zeitlang zurückgebliebene anorganische Schwester in ihrem Fortschreiten bis zur Gegenwart zu beobachten; dies kann kurz und in großen Zügen geschehen, da im Abschnitt über unorganische Chemie ihr jetziger Standpunkt ausführlich geschildert ist. Um jene Zeit (1860) war schon mit Erfolg der Weg beschritten, dem bedauerlichen Zustand der Unsicherheit in betreff der Atomgewichte ein Ende zu machen. Oben (S. 43 ff.) wurde versucht, die Schwankungen, denen das Atomgewichtssystem von Berzelius ausgesetzt war, und die damit verbundenen Gefahren für die Wissenschaft darzulegen. Verschiedene Umstände führten gegen Ende des sechsten Jahrzehnts dazu, an Stelle der Gmelinschen Verbindungsgewichte von Elementen ihre Atomgewichte, und zwar im wesentlichen die schon von Berzelius ermittelten wieder einzuführen. So erhielten denn, um nur einige wichtige Beispiele zu nennen, die folgenden Grundstoffe ihre alten gegenüber den Äquivalenten doppelten Werte: Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Zink, Kupfer, Quecksilber u. a.

Den Hauptanstoß zu dieser gesunden Umgestaltung gab eine internationale Versammlung, zu der sich eine große Zahl hervorragender Chemiker nach Karlsruhe im Herbst 1860 begeben hatte. Hier wurde besonders auf Betreiben von Kekulé, Wurtz und Cannizzaro die Frage nach den wahren Atom-

Wiederherstellung der Atomgewichte.

gewichten gründlich erörtert. Wenn auch damals kein unmittelbares Ergebnis, keine allgemeine Annahme der wieder vorgeschlagenen Berzelianischen Atomgewichte erzielt wurde, so war doch die gegebene Anregung kräftig genug, um die allgemeine Einführung und Einbürgerung dieser, im neuen Gewande erscheinenden Atomgewichte zu sichern. Am nachhaltigsten wirkte dazu eine bei jener Versammlung zur Verteilung gelangte Schrift Cannizzaros: „Sunto d'un corso di filosofia chimica“, vor allem aber das große Lehrbuch der organischen Chemie von Kekulé, das seit 1859 im Erscheinen begriffen war.

Dank dem Vielen innewohnenden Beharrungsvermögen vollzog sich der Ersatz von Gmelins Verbindungsgewichten durch die Atomgewichte wesentlich erst im Laufe der nächsten zehn Jahre. Nach 1870 hielten nur wenige an der alten Schreibweise der Äquivalentformeln fest. Daß mit deren Beseitigung eine lästige Fessel abgestreift wurde, zeigte die Entwicklung der Chemie schon in den nächsten Jahren auf allen ihren Gebieten. Wenn wir dem Strom der sich mächtig entfaltenden anorganischen Chemie folgen, so erblicken wir als segensreiche Folge der einheitlichen Atomgewichte in Verbindung mit geläuterten Vorstellungen über den Valenzbegriff die Entstehung und den Ausbau eines natürlichen Systems der Elemente. Zu dieser allgemein wichtigen Errungenschaft gesellte sich als höchst bedeutsame der mehr und mehr zunehmende Einfluß physikalisch-chemischer Forschungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie. Wegen der späteren Sonderbehandlung dieser einzelnen Gebiete soll bei der folgenden Darlegung der Nachdruck auf die Entwicklungsgeschichte, auf das Werden und Wachsen der anorganischen und der physikalischen Chemie in dem letzten Halbjahrhundert gelegt werden. Es handelt sich hier nur um die Angabe der wichtigsten Marksteine geistiger Arbeit in den genannten Gebieten.

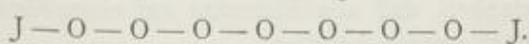
Entwicklung der Valenzlehre seit 1860. — Für die Ausgestaltung des natürlichen Systems der Elemente ist die Klärung des Begriffes der Valenz von größter Bedeutung gewesen. Die bestimmte Erfassung dieser Eigenschaft von Elementen konnte erst mit der Feststellung einheitlicher Atomgewichte erfolgen. Wie schon dargelegt (S. 64), war man auf dem richtigen Wege, als das Atom Wasserstoff zur Einheit bei der Ableitung der Valenz erkoren wurde. Die einfache Beschreibung der zahlreichen chemischen Tatsachen konnte dann nur dazu führen, den elementaren Atomen eine je nach Zusammensetzung ihrer Verbindungen bestimmte Sättigungskapazität zuzuschreiben. Trotz dieses so klar vorgezeichneten Weges blieb der Entwicklung der Valenzlehre eine ungesunde dogmatische Behandlung nicht erspart, und zwar von sehr gewichtiger Seite. Kekulé trat der natürlichen, von Frankland, Kolbe, Erlenmeyer, Williamson und Wurtz vertretenen Auffassung entgegen, daß zahlreiche Grundstoffe verschiedene Stufen der Valenz betätigen können. Seine Begründung der Annahme, daß einem jeden elementaren Atom eine absolute oder konstante Sättigungskapazität zukomme, gipfelte in dem Satz, daß diese Eigenschaft eine fundamentale sei, daher ebenso unveränderlich wie die Atomgewichte selbst. Gegen diesen Lehrsatz sprachen aber zahllose

Absolute Valenz.

Tatsachen, aus denen sich deutlich ergab, daß durch physikalische Umstände und durch die Art der mit einem gewissen Elemente in Verbindung tretenden Stoffe die Eigenschaften des betreffenden Grundstoffs tiefgreifende Änderungen erfuhren. Man denke an die Bildung zweier Verbindungen von Phosphor mit Chlor:  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PCl}_5$ , von denen die letztere bei erhöhter Temperatur in  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  zerlegt wird. Das Bestehen der beiden berechtigt uns, von einem, je nach den Umständen drei- und einem fünfwertigen Phosphoratom zu sprechen, wenn auch die entsprechende Wasserstoffverbindung  $\text{PH}_5$  bisher nicht bekannt ist. Kekulé behauptete nun seiner Hypothese zuliebe, das Atom Phosphor sei stets dreiwertig, die Verbindung  $\text{PCl}_5$  sei eine molekulare, aus  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$  bestehende; hier pflanzte er in seine erste Hypothese eine neue, nach der es Verbindungen gibt, in denen die sie zusammensetzenden Stoffe zum Teil durch andere Kräfte als die in den atomistischen Verbindungen wirksamen zusammengehalten werden. Die gleiche Annahme machte er für Verbindungen des Stickstoffs; z. B. bezeichnete er das Chlorammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , in dem naturgemäß das Stickstoffatom als fünfwertig wirkend anzusehen ist, als eine molekulare Verbindung  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ , weil sie bei hoher Temperatur in diese ihre Komponenten zerfällt. Aber auch bei Verbindungen des Phosphors, die nicht beim Erhitzen in ihre Komponenten zerfallen, nimmt Kekulé Dreiwertigkeit an, z. B. bei dem Phosphoroxychlorid  $\text{POCl}_3$ , und setzt willkürlich eines der drei Atome Chlor in Bindung mit Sauerstoff  $\text{P} - \text{O} - \text{Cl}$ . Wenn Kekulé ferner das Schwefel-

$\text{Cl}_2$

atom für absolut zweiwertig hielt, das ja nach der Annahme einer je nach den Umständen wechselnden Valenz auch vier- und sechswertig wirken kann, so beachtete er dabei nicht den durch die elektrochemische Natur bedingten Einfluß der mit dem Schwefel in Verbindung tretenden Atome. Der Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  zeigt die Zweiwertigkeit des Schwefelatoms dem Wasserstoff gegenüber an, während die Sauerstoffverbindungen des Schwefels  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  seine Vier- und Sechswertigkeit dem Sauerstoff gegenüber folgern lassen, gemäß den Formeln:  $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$  und  $\text{O} = \text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$ . Hier versagte Kekulé's Hypothese von den molekularen Verbindungen gänzlich. Er mußte zu der höchst willkürlichen Annahme schreiten, daß die Sauerstoffatome unter sich zusammenhängen, also die als falsch erkannten Formeln:  $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{O}$  und  $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{O} \text{O}$  aufstellen. Zur Rettung der konstanten Valenz für das Jod als ein einwertiges Element benutzte er das gleiche Hilfsmittel und kam zu höchst unwahrscheinlichen Formeln, z. B. für das Überjodsäureanhydrid  $\text{J}_2\text{O}_7$  zu der folgenden:



Diese mit vielen Tatsachen nicht im Einklang stehenden Deutungsversuche hatten nur bei wenigen, und auch hier nur vorübergehenden Erfolg. Die meisten Chemiker hielten sich an die aus den mannigfachsten Beobachtungen zwanglos abgeleitete Lehre von der wechselnden Valenz, die besonders klar von dem schwedischen Chemiker Blomstrand in seinem Buche „Chemie der Jetztzeit“

(1869) vorgetragen wurde. Sie war nichts anderes als ein abgekürzter, scharfer Ausdruck der Tatsachen.

Die Frage nach der Natur von Einzelvalenzen der Atome wurde nur hin und wieder von spekulativen Köpfen berührt. In neuerer Zeit hat man erkannt, daß die einfach formale Auffassung der von den Elementaratomen betätigten Einzelvalenzen nicht genügt, um gewisse Tatsachen zu erklären. Auf die geistvollen Versuche, durch Annahme von Maximalvalenzen, sowie von Partial- und Nebenvalenzen, von Valenzlinien das Bestehen und das chemische Verhalten gewisser Verbindungen zu erklären, Versuche, die sich an die Namen Abegg, Kauffmann, Thiele, Werner u. a. knüpfen, kann hier nur hingewiesen werden.

Natürliches  
System der  
Elemente.

Systematik der Elemente auf Grund ihrer Valenz. — Man kann sagen, daß die Valenzlehre schon auf ihren ersten Entwicklungsstufen die anorganische wie organische Chemie reich befruchtet hat dadurch, daß die bessere Erkenntnis der Konstitution chemischer Verbindungen mit Hilfe solcher Vorstellungen angebahnt und erzielt wurde. Auch für die Systematik der Grundstoffe hat die Valenzlehre gute Früchte gezeitigt, indem sie naturgemäß zur Zusammenfassung solcher zu Gruppen nach der gleichartigen Sättigungskapazität leitete. Schon in früherer Zeit hatte man chemisch ähnliche Elemente zu natürlichen Familien vereinigt. Das klassische Beispiel Franklands, die Gruppen Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, war schon erwähnt worden. Die Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, ebenso die Metalle der alkalischen Erden, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, die nach der Bildung von Sesquioxiden der Formel  $Me_2O_3$  zusammen gehörenden Metalle Aluminium, Chrom, Eisen, die dem Schwefel analogen Elemente Selen und Tellur u. a. m. wurden schon lange Zeit gruppenweise in Lehrbüchern behandelt. Hierbei war frühzeitig aufgefallen, daß die Atomgewichte der zu einer Familie vereinten Grundstoffe gewisse Zahlenregelmäßigkeiten aufwiesen. Der Unterschied der Werte für die Glieder der Gruppe von Alkalimetallen ergab sich = 16 für Li 7, Na 23, K 39; Döbereiner, der wohl zuerst auf solche Zahlenabstände nachdrücklich hinwies, nannte derartige Gruppen, deren er mehrere annahm, Triaden. Dieselbe Differenz zeigte sich zwischen Sauerstoff und Schwefel = 16 : 32, die annähernd gleiche bzw. vielfache Differenz in der Stickstoffgruppe, usw. Hier wurde der Trieb wach, solche zahlenmäßig gestützte Tatsachen auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen. Die Proutsche Hypothese, nach der die Atomgewichte sämtlicher Elemente Vielfache von dem Atomgewicht des Wasserstoffs sein sollten (S. 36), lebte in veränderter Form auf, jedenfalls mit dem Grundgedanken, daß alle Elemente auf einen Grundstoff, eine Urmaterie zurückgeführt werden könnten.

Periodisches  
System.

Alle diese Bestrebungen fanden klarer als zuvor im Laufe des siebenten Jahrzehntes, seit 1864, einen bestimmten Ausdruck in einer natürlichen Anordnung der Elemente, die sich ergab, als man letztere nach der Größe ihrer Atomgewichte aneinanderreichte und ihr chemisches sowie physikalisches Verhalten aufmerksam miteinander verglich. Da ergab sich eine periodische Wiederkehr

von I  
Fam  
die sic  
Meyer  
„Mod  
der E  
mocht  
in 6  
einanc  
wertv  
Keim  
im Ja  
Klassi  
Jahren  
geordn  
Vordri  
gewuß  
mäßig  
öffentl  
öffentl  
liche  
ihrer

B  
von d  
der El  
Erken  
Reihe  
regelle  
kalisch  
Grund  
entspr  
zweite  
bei ein  
metall  
die na

\* I  
einige z  
Bor, Al

von Eigenschaften, die eine Gruppierung der Elemente zu Perioden und zu Familien ermöglichte. Abgesehen von schwachen Anfängen in dieser Richtung, die sich an die Namen *Chaucourtois'* und *Newlands* knüpfen, ist es *Lothar Meyer* (1830—1895) gewesen, der zuerst in seiner 1864 erschienenen Schrift „*Moderne Theorien der Chemie*“ eine Abhängigkeit wesentlicher Eigenschaften der Elemente von der Größe ihrer Atomgewichte nachgewiesen hat. Er vermochte damals 28 Elemente, deren Atomgewichte als sicher bestimmt galten, in 6 natürliche Gruppen anzuordnen und gewisse Beziehungen dieser untereinander nachzuweisen. Waren hier auch nur Anfänge zu einer systematisch wertvollen Betrachtungsweise geboten, so lag doch in seinen Darlegungen der Keim zu wichtigsten Dingen, die bald zur Entwicklung kommen sollten. Ein im Jahre 1868 von *Lothar Meyer* verfaßter Entwurf, abgedruckt in *Ostwalds Klassikern* Nr. 66, umfaßt schon 52 Elemente, die im Sinne des in den folgenden Jahren von ihm und von *Mendelejeff* ausgebauten periodischen Systems geordnet waren. Der letztere russische Forscher hat offenbar von dem früheren Vordringen seines deutschen Fachgenossen in dem gleichen Gebiete nichts gewußt, als er seine umfassende, inhaltreiche Arbeit: „*Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente*“ im Jahre 1869 in russischer Sprache veröffentlichte (deutsch in *Liebigs Ann. Suppl.*-Band 8, S. 133 ff.). Kurz nach Veröffentlichung der russischen Abhandlung erschienen *Lothar Meyers* ausführliche Untersuchungen: „*Die Natur der chemischen Elemente als Funktion ihrer Atomgewichte*“ (*Liebigs Ann. Suppl.*-Band 7, S. 354).

Beide Männer haben also die überaus wichtige und fruchtbare Vorstellung von den periodischen Beziehungen zwischen Atomgewichten und Eigenschaften der Elemente erfaßt und entwickelt. Man kann sich denken, daß sie zu solcher Erkenntnis durch die Wahrnehmung gelangt sind, daß die Eigenschaften einer Reihe von nach der Größe ihrer Atomgewichte geordneten Elementen scheinbar regellos wechseln, bis bei einem Elemente plötzlich fast sprunghaft das physikalische wie chemische Verhalten dem Verhalten des die Reihe eröffnenden Grundstoffes wieder ähnlich wird. Das dann folgende Element ist nun dem entsprechenden der ersten Reihe analog, und so fort; es zeigt sich also, daß eine zweite Periode nach Ablauf der ersten begonnen hat. Dies wiederholt sich dann bei einer dritten und vierten usw. Geht man z. B. von dem leichtesten Alkalimetall *Lithium* aus, so hat man folgende Reihe von bekannten Elementen, die nach der Größe ihrer Atomgewichte angeordnet sind:

Li	Be	Bo	C	N	O	F
7	9,1	11	12	14	16	19
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl*
23	24	27	28	31	32	35,3

\* Die oben gebrauchten Atomzeichen sind für den Leser meist verständlich; für einige zuvor noch nicht gebrauchte seien die Namen angegeben: Be = Beryllium, Bo = Bor, Al = Aluminium, Si = Silicium.

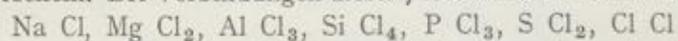


Die Eigenschaften der ersten 7 Grundstoffe (1. Periode) ändern sich vom elektropositiven Lithium bis zum stark elektronegativen Fluor, um dann in den folgenden 7 Gliedern der zweiten Periode, deren erstes das elektropositive Natrium ist, einen ganz ähnlichen Wechsel zu zeigen. Den größten Gegensatz zeigt wieder das Endglied der Periode, dessen Nachfolger die chemisch und physikalisch entgegengesetzten Eigenschaften aufweist; so folgt weiter dem stark elektronegativen Chlor das Kalium von stärkst elektropositivem Charakter, und so fort.

Wie jedes Glied einer Periode von dem folgenden sich in elektrochemischer Hinsicht unterscheidet, indem stufenweise vom ersten elektropositiven allmählich ein Übergang zum letzten elektronegativen stattfindet, so zeigt auch die Valenz der einzelnen einer Periode angehörenden Elemente einen stufenweisen Wechsel. Betrachten wir die erste Periode mit dem einwertigen Lithium an der Spitze, so folgen diesem das zweiwertige Beryllium, das dreiwertige Bor, der vierwertige Kohlenstoff. Die Verbindungen dieser vier Elemente mit einwertigem Chlor mögen als Beispiel für die genannten Sättigungswerte dienen:



Nimmt man für die folgenden drei Grundstoffe der ersten Periode ihre Wasserstoffverbindungen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}_2$ ,  $\text{FH}$  zum Maßstab der Valenz, so ergibt sich klar ein schrittweiser Abfall ihrer Sättigungskapazität. Die gleiche Regelmäßigkeit im Wechsel dieser wichtigen Eigenschaft kommt bei der zweiten Periode deutlich zum Vorschein. Die Verbindungen dieser 7 Elemente mit einwertigem Chlor:



zeigen wieder das Ansteigen der Valenz von 1 bis 4, dann deren Rückgang auf 1. Daß hier kein Zufall, sondern eine wunderbar einfache Regelmäßigkeit waltet, liegt auf der Hand.

Wie das elektrochemische Verhalten der Elemente periodisch dem Wechsel unterworfen ist, so erscheinen auch andere physikalische Eigenschaften der Grundstoffe in periodischer Abhängigkeit von ihrem Atomgewichte, also von der Stellung der Elemente im System. Dies gilt vom thermochemischen Verhalten, von dem spezifischen Gewichte, von der Kristallform und anderen Eigenschaften.

Die Glieder, welche in den einzelnen Perioden chemisch und physikalisch einander ähnlich sind, bilden eine Familie oder natürliche Gruppe. So gehören Lithium und Natrium einer Familie an, der sich noch das Kalium, Rubidium, Cäsium einordnen.

Die Erkenntnis, daß die Elemente in bestimmte Perioden eingeteilt werden können, fand in dem Satze ihren prägnanten Ausdruck, daß die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte sind. Jeder wahre Grundstoff muß also in dem natürlichen System seinen ganz bestimmten Platz haben, der durch die Größe seines Atomgewichtes gegeben ist. In erster Linie mußten nun die Atomgewichte der Elemente, bezogen auf eine bestimmte Einheit, eindeutig ermittelt sein, wenn man ihnen den richtigen ihnen zukommenden Platz anweisen wollte.

Hier zeigte sich nun der Nutzen und die Anwendbarkeit des neuen Systems, das zur Voraussetzung die Bestimmung einheitlicher Atomgewichte hatte, bald in überraschender Weise. War nämlich das Atomgewicht eines Elementes falsch bestimmt, oder hatte man dafür, wie so oft bei den Äquivalentgewichten geschah, die Hälfte des richtigen Wertes angenommen, so mußte sich bald zeigen, daß dem betreffenden Elemente nach seinen Eigenschaften eine andere Stelle im System zukomme, als die nach seinem unrichtigen Atomgewicht ihm zuerteilte. Der Sauerstoff z. B. mit dem Äquivalentgewicht 8 stellt sich zwischen die elektropositiven Metalle Lithium (7) und Beryllium (9,1), das Calcium mit dem früheren Werte 20 kam zwischen Fluor (19) und Natrium (23) zu stehen, wohin keines von beiden paßt. Besonders wertvoll war die von dem natürlichen System geleistete Hilfe in den Fällen, in denen verschiedene Werte für das Atomgewicht eines Elementes ermittelt waren: So lagen für das Antimon Zahlen vor, die zwischen 120 und 129 schwankten. Mit der letzteren wäre ihm der Platz zwischen dem negativen Jod (126,9) und dem positiven Cäsium (133) zugefallen, während der niedrigste Wert (120) sich als richtig erwiesen hat, da hiermit das Antimon im System dem Zinn (119) folgt und sich so, als zur Familie des Stickstoffs, Phosphors, Arsens gehörig, an die richtige Stelle setzt. Auch dann, wenn man über den Grad der Valenz eines Elementes im unklaren war, konnte die Frage nach seinem Platz schnell eine Entscheidung finden: dem Beryllium z. B. wurde, da man es längere Zeit als dem Aluminium analog für dreiwertig hielt, das Atomgewicht 13,65 beigelegt, mit dem es seinen Platz zwischen Kohlenstoff (12) und Stickstoff (14) gehabt hätte, wohin es gar nicht paßt. Noch ehe durch den Versuch seine Zweiwertigkeit erwiesen war, hatte man diese aus dem Umstand abgeleitet, daß es durch solche Annahme ein seinen Eigenschaften entsprechendes Atomgewicht  $9,1 (= \frac{2}{3} \cdot 13,65)$  erhielt, denn nun hatte es als zweiwertiges Metall seinen richtigen Platz zwischen dem einwertigen Lithium und dem dreiwertigen Bor (s. oben).

Noch augenfälliger trat die Bedeutung sowie die Verwendbarkeit des periodischen Systems dadurch zutage, daß Elemente, die im Laufe der letzten Jahrzehnte aufgefunden wurden, nicht nur ihren bestimmten Platz, der bis dahin unbesetzt war, erhielten, sondern daß schon vor ihrer Entdeckung für solche zu erwartende Neulinge annähernd die Größe des Atomgewichtes, ja sogar das chemische Verhalten in großen Zügen angegeben wurde. Mendelejeff war es besonders, der sich mit solchen in hohem Maße überraschenden Prognosen glücklich erwies. Ohne näher auf dieses reizvolle Problem einzugehen, sei nur erwähnt, daß die Einordnung von 3 Elementen, deren Entdeckung in die Zeit zwischen 1875 und 1885 fiel, nämlich des Scandiums, Galliums und Germaniums, in die vorhandenen Lücken des Systems glänzend gelang.

Weitere Aufgaben der anorganischen Chemie. — Daß für die Entwicklung der gesamten anorganischen Chemie das natürliche oder periodische System der Elemente von größter Bedeutung gewesen ist, läßt sich aus der obigen Darstellung schon ersehen. Vor der Aufstellung und Anwendung dieses Systems hatte die denkwürdige Erfindung der Spektralanalyse

(1859), die sich an die Namen Bunsen und Kirchhoff knüpft, dem Gebiete der anorganischen Chemie reichste Früchte gebracht. Neue Elemente, die früher übersehen waren, wurden nun der Forschung zugänglich gemacht: die zu den Alkalimetallen gehörigen, das Rubidium und Cäsium, ferner das Indium, Thallium u. a. Das mit dem natürlichen System gewonnene Hilfsmittel erwies sich hier sofort wirksam und befruchtete die Untersuchungen der folgenden Jahrzehnte. Als Hauptaufgabe der anorganischen Chemie galt nun die gründliche Erforschung und Bearbeitung einzelner bisher vernachlässigter Elemente sowie ihrer Verbindungen, und hier betätigten sich die namhaftesten Forscher. In der Tat war noch ein reiches Arbeitsfeld zu bebauen, dessen Pflege lange Zeit vernachlässigt worden war. Die Chemie der in der Natur selten vorkommenden Elemente stellte in wissenschaftlicher sowie technischer Richtung dem Forscher manche bedeutsame Aufgabe.

So leistungsfähig sich das natürliche System erwiesen hatte, so konnte es doch nicht alle durch die neuen Beobachtungen angeregten Fragen in befriedigender Weise beantworten. Für manche der neu aufgefundenen Stoffe, die als Elemente angesprochen wurden, schien sich in dem so schön eingerichteten Bau kein Platz mehr zu finden. Auch für schon länger bekannte Metalle, zumal solche, die unter sich ähnlich sind und deren Atomgewichtswerte nahe beieinander liegen, wie für die Gruppen der Palladium- und der Platinmetalle u. a., entstanden gewisse Schwierigkeiten, sie befriedigend im System unterzubringen.

Edelgase. Eine Gruppe von Elementen, die, lange übersehen, erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts entdeckt und erforscht wurden, hat das Interesse aller naturwissenschaftlichen Kreise erregt, zumal diese gasigen Stoffe in der uns umgebenden Atmosphäre, die man so sorgfältig durchforscht zu haben glaubte, enthalten sind. Ramsay, angeregt durch voraufgehende wichtige Beobachtungen Rayleighs, gelang es, im Verein mit diesem durch Beseitigung der bekannten Gemengteile der Luft, Sauerstoff und Stickstoff, aus dem verbleibenden Reste ein Gas zu isolieren, das er Argon nannte. Das neue Element erwies sich unfähig, mit anderen Grundstoffen, selbst den chemisch wirksamsten, Verbindungen einzugehen. Weitere Versuche mit verflüssigter Luft, die nach Verdunsten der leichtesten flüchtigen Bestandteile, des Sauerstoffs und Stickstoffs, einen an Argon reichen Rest hinterläßt, führten Ramsay durch gründliche Untersuchung des letzteren zur Entdeckung neuer Elemente, die er Krypton, Neon, Xenon nannte, und die selbst nur in winzigen Mengen der Atomsphäre angehören. Sie sind ebenso wie das Argon chemisch völlig unwirksam, bilden also mit diesem eine natürliche Familie „nullwertiger“ Grundstoffe und können als eine neue Gruppe dem periodischen System eingereiht werden.

Zu diesen, Edelgase genannten Elementen gesellte sich noch das Helium, dessen Spektrum schon lange vor der irdischen Entdeckung seine Anwesenheit in der Sonnenatmosphäre verraten hatte. Die Beziehungen dieses Grundstoffes zu dem in neuester Zeit entdeckten Radium erhöhen gewaltig das Interesse an den Forschungsergebnissen, die damit eine nie gekannte Tragweite erhalten.

Über das Wesen und die Bedeutung aller dieser, insbesondere der mit radioaktiven Elementen durchgeführten Forschungen sind die Abschnitte Anorganische und Physikalische Chemie nachzuschlagen.

**Bedeutung der physikalischen Chemie für die anorganisch-chemische Forschung.** — Alle im größeren Stile ausgeführten anorganischen Untersuchungen der letzten Zeit haben durch die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden eine bedeutende Vertiefung erfahren und an innerem Gehalt gewonnen. Es ist daher angezeigt, diese mächtige Förderung, die von dem zwischen Chemie und Physik gelegenen Grenzgebiete ausgegangen ist, hier zu berühren. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Beschäftigung mit dem periodischen System der Elemente zur Belebung solcher physikalisch-chemischer Forschungen stark beigetragen hat. Die Abhängigkeit physikalischer wie chemischer Eigenschaften der Elemente von deren Stellung im System mußte notgedrungen zu Forschungen nach jener Richtung hin führen. Aber schon viel früher hatte man Anknüpfungspunkte zwischen den beiden Forschungsgebieten gefunden. Lavoisiers kalorimetrische Arbeiten, die von Dulong und Petit über spezifische Wärme der Elemente, ferner Untersuchungen, die sich mit dem spezifischen Gewicht der Stoffe in verschiedenen Aggregatzuständen befaßten, von Gay Lussac, später H. Kopp und anderen brachten mancherlei Aufschlüsse, zum Teil lehrten sie wichtigste Beziehungen kennen zwischen den physikalischen Konstanten und den Atomgewichten bzw. Molekulargewichten der Stoffe. In der Mitte des vorigen Jahrhunderts mehrten sich dann die wertvollen Arbeiten physikalisch-chemischer Richtung, die fast nur die anorganische Chemie berührten: G. H. Heß wird zum Begründer der Thermochemie, freilich als solcher erst viel später anerkannt, Bunsen erschließt durch elektro- und photochemische Forschungen, namentlich durch die Spektralanalyse, große, neue Gebiete, nicht nur im irdischen Bereiche, auch in fernsten Welträumen, und wird so zum Begründer einer Astrochemie.

Einige der wichtigsten Erfolge, die der physikalisch-chemischen Forschung zu verdanken sind, mögen hier genannt werden. Die Ermittlung der Dichten von Gasen und Stoffen, durch vervollkommnete Methoden ermöglicht, führte nicht nur, wie wir sahen (S. 36), zur Erkenntnis der wahren Molekulargewichte von Elementen und Verbindungen, sondern auch zur Erforschung der Dissoziationserscheinungen; sie dienten ferner zur festeren Begründung der so fruchtbar gewordenen kinetischen Gastheorie. St. Claire Deville hat den Namen Dissoziation geprägt für die mit zunehmender Temperatur gesetzmäßig wachsende Zerlegung von Gasen oder Dämpfen in einfachere Bestandteile, die sich bei abnehmender Temperatur wieder zu den ursprünglich vorhandenen Verbindungen vereinigen. Die so fruchtbare Lehre vom chemischen Gleichgewicht hat sich aus diesen und ähnlichen Tatsachen entwickelt. Die einfachen Beobachtungen Gay Lussacs über Volumenregelmäßigkeiten bei Gasen haben auf diese Weise neue Wissenszweige erschlossen.

Die Studien mit flüssigen Stoffen sowie mit Lösungen bei deren Übergang in den festen oder gasigen Zustand und in elektrochemischer Hinsicht, also

Beziehungen  
zwischen chemischen und physikalischen  
Eigenschaften.

Dissoziation.

Untersuchungen, die durch physikalische Hilfsmittel und Methoden ermöglicht wurden, sind für die Chemie außerordentlich fruchtbar geworden. Aus der daraus abgeleiteten Theorie der Lösungen, die unauflöslich mit den Namen van't Hoff's und Arrhenius' verknüpft ist, zieht die chemische Forschung seit nahezu drei Jahrzehnten reichsten Nutzen. Neue Methoden zur Bestimmung der Molekulargewichte von Stoffen ergaben sich daraus und wurden zu unentbehrlichen Hilfsmitteln des Chemikers. Die Elektrolyse gewann neues Leben durch einfache Deutung ihrer Ergebnisse, die mehr und mehr der mathematischen Behandlung zugänglich wurden. Besonders wichtig war die Befruchtung der chemischen Verwandtschaftslehre durch diese neue Auffassung.

An diesem uralten Problem haben sich bedeutendste Forscher versucht. Nach dem verfrühten Anlauf Berthollets, das Gesetz der Massenwirkung zur Erklärung der chemischen Affinität heranzuziehen (1803), suchte man mit verschiedenen Hilfsmitteln der Lösung der Frage näherzukommen, wie die Erscheinungen der Verwandtschaft zu erklären seien. Nacheinander wurden die Elektrochemie, die Thermochemie ins Feld geführt, offenbar in dem dunklen Gefühl einer innigen Wechselbeziehung zwischen chemischer Energie und den Elektrizität und Wärme genannten Energieformen. Mehr und mehr drang die Lehre von der Wechselwirkung aller Naturkräfte, die sich dann zur neuen Energetik formte, in die Chemie ein und befruchtete in erster Linie die anorganischen Gebiete.

Von den verschiedenen Energieformen, die sich bei chemischen Vorgängen äußern, hat auch in neuerer Zeit die elektrische größte Bedeutung gewonnen und behalten. Das jüngste Ergebnis physikalischer Forschung, die Elektronenlehre, wird auch für die theoretische Chemie verwertet und scheint geeignet zu sein, zur Erklärung vieler Erscheinungen erfolgreich dienen zu können. So hat die Erforschung der merkwürdigen Strahlengattungen, die ein ganz neues Gebiet ausmachen, der Chemie außerordentlich wichtigen Wissensstoff zugeführt (siehe radio-aktive Stoffe).

Die Wirkungen der Lichtenergie auf Stoffe, sowie das Verhalten des Lichtes im allgemeinen bei seinem Durchgang durch Substanzen verschiedenster Art, haben zahlreiche Forscher beschäftigt. Auch hier sind große Erfolge errungen worden; man denke an die der Photochemie, an die Arbeiten über das optische Drehungsvermögen, das Brechungsvermögen und deren Beziehungen zu der chemischen Zusammensetzung der zur Untersuchung gelangenden Stoffe.

Das unerschöpfliche Gebiet der physikalischen Chemie konnte durch obige Darlegungen nur in flüchtigen Strichen, die seine Entwicklung andeuten, gezeichnet werden. Es galt hier, auf den großen umgestaltenden Einfluß hinzuweisen, den die physikalisch-chemische Forschung auf die anorganische Chemie ausgeübt hat.

Die organische Chemie hat sich bisher nur in einzelnen Teilen der physikalisch-chemischen Durchdringung zugänglich gezeigt; aber gerade zur Lösung der wichtigsten Frage der organischen Chemie, der nach der chemischen Konstitution ihrer Stoffe, hat sich diese Forschungsrichtung schon sehr förder-

lich erwiesen (vgl. z. B. optische Aktivität und Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff, ferner spektrometrische, auch thermochemische Untersuchungen in dem Abschnitt über organische und physikalische Chemie).

Da die physikalische Chemie mit ihren Methoden auch Gebiete der angewandten Chemie, der Physiologie, der Technik und Agrikulturchemie durchdrungen und bereichert hat, ist für sie die zusammenfassende Bezeichnung „Allgemeine Chemie“ vorgeschlagen worden. War in früheren Jahrhunderten die Physik als ehrfurchtgebietende ältere Schwester der Chemie für diese vorbildlich, so hat sich jetzt ein inniger Bund zwischen beiden gebildet, indem jede der anderen treue Helferin geworden ist.

Aus der in diesem Abschnitte versuchten Darlegung des Werdeganges der Chemie in den letzten hundert Jahren hat sich klar ergeben, daß diese Entwicklung im Zeichen und unter dem dauernden Einfluß der Atomlehre erfolgt ist. Die atomistische Auffassung beherrscht nicht nur die reine Chemie und alle die mit ihr zusammenhängenden Gebiete, auf welche chemische Verhältnisse Anwendung finden; sie hat auch mehr und mehr in der Physik festen Boden gefaßt und dient erfolgreich zur Aufklärung schwierigster Fragen. So haben wir denn für die wichtigsten Gebiete der exakten Naturwissenschaften ein Zeitalter der Atomlehre, deren im Laufe der letzten Jahrzehnte bewiesene Entwicklungsfähigkeit ihre weitere Ausgestaltung und den heilsamen Einfluß atomistischer Betrachtungsweise auf alle naturwissenschaftlichen Probleme verbürgt.

Schlußbemerkung.

### Literatur.

Das Studium der Entwicklung der Chemie seit ROBERT BOYLE und namentlich seit LAVOISIER wird durch eine Reihe von Werken erleichtert, die sich die Aufgabe gestellt haben, die Geschichte dieser Wissenschaft darzulegen. Für die älteren Zeiten ist die in 4 Bänden 1843—1847 erschienene „Geschichte der Chemie“ von H. KOPP (bei Vieweg) an erster Stelle zu nennen. In seiner 1873 durch die historische Kommission bei der königl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften herausgegebenen „Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit“ hat er besonders eingehend das Jahrhundert chemischer Forschung seit LAVOISIER behandelt. Auch seine „Beiträge zur Geschichte der Chemie“ enthalten die kritische und geschichtliche Darlegung wichtiger chemischer Probleme.

Der Werdegang der Chemie seit LAVOISIER ist sehr gründlich in A. LADENBURGS „Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie von Lavoisier bis zur Gegenwart“ (4. Auflage) geschildert. Ferner sei auf das Werk „Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart“ (3. Auflage 1905) von dem Verfasser obiger Abschnitte hingewiesen.

HÖFERS „Histoire de chimie“ enthält manche wertvolle Einzelheiten, ist aber nicht umfassend genug, auch nicht gleichmäßig bearbeitet. Noch mehr gilt dies von den sehr einseitig gehaltenen Werken DUMAS', JAGNAUXS und anderer französischer Schriftsteller.

Einige wichtige Einzelschriften, die auf die Entwicklung der Chemie Einfluß gehabt haben, sind im Texte angeführt worden. Für die gründliche Kenntnis der Entwicklung der Elektrochemie ist WILH. OSTWALDS großes Werk „Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre“ (Leipzig 1896) wichtig. Von den periodisch erschienenen Werken sind die „Jahresberichte“ von BERZELIUS, viele Bände von „LIEBIGS Annalen“, sowie manche Jahrgänge der „Zeitschrift für Chemie“, die seit 1872 aufgehört hat zu erscheinen, für die Geschichte chemischer Anschauungen und Fortschritte besonders wichtige Quellen.