

Correspondenzen.

219. Die Chemie auf der 43. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Innsbruck.

(Schluss.)

Wie bei den zwanglosen Abendvereinigungen, so zeigten auch bei den wissenschaftlichen Sectionssitzungen der diesjährigen Versammlung die Chemiker den lobenswerthesten Eifer. Selbst die vierte Sitzung der chemischen Section — am 23. September — war so stark besucht, dass kaum eine Abnahme wahrgenommen werden konnte. War es Wissensdrang allein, der diese Ausdauer bewirkte? Der Himmel hatte sich aufgeklärt; wie verzuckert blicken von jenseits die angeschnittenen Felszacken des Brandjochs und der Hohen Warthe hernieder; und hier, an die runde Kuppe des Patscherkofels sich anlehnd, winken verlockend die Lanser Köpfe. Dorthin steht für den Nachmittag der Ausflug in Aussicht, den die Ungunst des Wetters neulich verhinderte. Wer kann jetzt Innsbruck verlassen?

Unter dem Vorsitz von Hrn. Prof. Wislicenus eröffnete ein Vortrag von Hrn. Prof. Günning aus Amsterdam die Sitzung. Der Vortragende erinnert zunächst an die bekannte Zersetzung der Alaunlösung durch Wasser. Er weist darauf hin, dass das Eisenchlorid, welches sich dem Alaun ganz ähnlich verhält, in den Niederlanden jetzt allgemein angewendet werde, um trübes Fluss- oder Canalwasser als Trinkwasser tauglich zu machen, zu klären und seiner krankheitserregenden Wirkung zu berauben. Er weist dann nach, dass die verschiedenen Colloidal-Substanzen denselben Einfluss ausüben, wie die trübenden Bestandtheile des Wassers; und er zeigt, dass die Lösungen der erwähnten Salze um so leichter durch äussere Einflüsse und ohne eigentlich chemische Wirkung zersetzt werden, je verdünnter sie sind. Die Ursache dieser mit der Verdünnung zunehmenden Zersetzbarkeit sucht Günning in der Contraction, die bei der Verdünnung stattfindet; Deville habe schon gezeigt, dass bei der Contraction Wärme latent werden müsse, und daraus müsse gefolgert werden, dass gelöste Salze bei der Verdünnung einer wahren Dissociation unterliegen. Der Vortragende meint, diese Annahme führe zum vollkommenen Verständniss vieler sonst unerklärlichen Thatsachen und Reactionen, und die Erklärungsweise habe noch den Vortheil, dass sie die Wirkungen der hypothetischen Affinität nicht voraussetze, sondern lediglich physikalische Aenderungen, welche bei chemischen eintreten, für die Erklärung benutze.

Hr. Prof. Barth bespricht hierauf die isomeren Modifikationen

der Toluolsulfosäure und ihre Zersetzung durch schmelzendes Kali. Dass beim Schmelzen der rohen Toluolsulfosäure mit Kali, neben Kresol, oder wahrscheinlich neben zwei isomeren Kresolen, auch zwei Modifikationen der Oxybenzoesäure, nämlich die Paraoxybenzoesäure und Salicylsäure gebildet werden, ist in einer der Gesellschaft eingereichten Originalmittheilung bereits ausführlich dargelegt (vergl. Ber. No. 15, S. 525). Hier muss also, um so mehr, da inzwischen ähnliche Versuche von Engelhardt und Latschinoff bekannt geworden sind*), besonders darauf hingewiesen werden, dass es dem Vortragenden gelungen ist, aus der rohen Toluolsulfosäure, die bis dahin für eine einheitliche Säure gegolten hatte, durch Krystallisation der Kalisalze mit Sicherheit zwei, vielleicht sogar drei verschiedene Modifikationen abzuscheiden. Von beiden Kalisalzen, von welchen das sich zuerst abscheidende prachtholle bis 2 Zoll lange Krystalle bildet, wurden reichliche Mengen vorgezeigt.

Eine weitere Mittheilung von Hrn. Prof. Barth, über die Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins, ist in den Berichten der Gesellschaft bereits abgedruckt (vergl. No. 15, S. 528).

Die von Hrn. Prof. Barth besprochene Bildung von Oxybenzoesäuren und Toluolsulfosäuren, und die in einer früheren Sitzung von Hrn. Prof. Hlasiwetz mitgetheilten Schmelzversuche mit Bijodphenol veranlassen Hrn. Prof. Kekulé, kurz die Reactionen zusammenzustellen, welche in neuerer Zeit beim Schmelzen aromatischer Substanzen mit Aetzkali beobachtet worden sind. Man habe zunächst in Jodsubstitutionsproducte, dann in Sulfosäuren den Wasserrest eingeführt; man habe dann dieselbe Reaction für einige Chlor- und Bromsubstitutionsproducte und selbst für einzelne Amidoderivate beobachtet. Hr. Prof. Hlasiwetz habe jetzt aus Bijodphenol statt eines Trioxybenzols nur Dioxybenzole erhalten; er selbst habe mehrmals, und namentlich beim Schmelzen der Phenoldisulfosäure ähnliche Beobachtungen gemacht, also Producte beobachtet, welche weniger Sauerstoff enthalten, als man hätte erwarten sollen. Er schreibe derartige Reductionen der beim Schmelzen häufig eintretenden partiellen Verkohlungen zu, und es scheine nach einigen allerdings noch nicht beweiskräftigen Versuchen, als könne durch Zusatz verkohlender Substanzen (z. B. Zucker) die Menge derartiger Reductionsproducte vermehrt werden. Man wisse nun weiter, dass der Ameisensäurerest, wenigstens bei mangelndem Kali, durch Wasserstoff ersetzt werden könne; man wisse, dass Aldehydreste zu Säureresten würden; dass Säurereste von mehreren Kohlenstoffatomen sich in den Ameisensäurerest umwandeln u. s. w. Jetzt habe Hr. Prof. Barth beobachtet, dass das Methyl der Toluolsulfosäure zu CO_2H oxydirt werde. Dazu komme,

*) Vgl. Correspondenz aus St. Petersburg in diesem Hefte, S. 659.

dass möglicherweise der Ameisensäurerest der aromatischen Säuren, oder wenigstens gewisser Säuren, sich ähnlich verhalten könne, wie der Schwefelsäurerest der Sulfosäuren. Er habe zwar derartige Reactionen bis jetzt nicht hervorbringen können, halte sie aber trotzdem nicht für geradezu unmöglich. Fasse man Alles zusammen, so komme man jedenfalls zu dem Schluss, dass aus der Natur der beim Schmelzen mit Kali entstehenden Producte nur mit grosser Umsicht Schlüsse auf die Natur der angewandten Materien gezogen werden könnten. — Diesen Bemerkungen gegenüber hoben die HH. Prof. Hlasiwetz und Barth hervor, dass sie niemals eine Umwandlung aromatischer Säuren in dem zuletzt angedeuteten Sinne beobachtet, dass sie vielmehr durch besondere Versuche für einzelne Säuren schmelzendem Kali gegenüber die grösste Beständigkeit nachgewiesen hätten

Genug der Theorie!

Wie man bei Tische ohne kühlen Trank

Die trockne Speis' unmöglich kann verdauen,

So wenig kann man einen ganzen Morgen lang

Die trockne

Desshalb, und auch um einem vielfach geäusserten Wunsche zu entsprechen, theilt Hr. Prof. Böttger „einige weitere instructive Vorlesungsversuche“ mit. Aber Bosco's Zauberhut ist sichtlich erschöpft und selbst die geschickteste Handbewegung vermag nichts wesentlich Neues herauszuziehen. Grosse Seifenblasen sehen zwar reizend aus und zeigen die brillantesten Farben in fortwährend wechselnder Farbenpracht; ob man es aber für geeignet halten wird, in chemischen Vorträgen die hygroscopische Natur des Glycerins in dieser Weise zu illustriren, dies ist eine andere Frage. Rrr! Eine zerknickte Schmuckfeder — oder auch ein Gänsekiel — lässt sich in bekannter Weise durch Eintauchen in siedendes und dann in kaltes Wasser in ihrer ursprünglichen Form wieder herstellen, und jetzt kennt man wenigstens Eine Eigenschaft der Hornsubstanz, die in chemischen Vorlesungen durch das Experiment zur Anschauung gebracht zu werden verdient.

Die angemeldeten Vorträge sind erschöpft. Prof. Kekulé spricht über die Constitution der Salze. Das Tageblatt berichtet über diesen Vortrag Folgendes. Er deutet kurz die Entwicklung der jetzt gebräuchlichen Ansichten an, macht auf ihre Mängel aufmerksam und theilt dann die wesentlichsten Gesichtspunkte mit, die seiner Ansicht nach allen Betrachtungen über die Constitution der Salze zu Grunde gelegt werden müssen. Er schliesst mit der Bemerkung, dass er derartige Betrachtungen nicht für Veröffentlichung durch Schrift und Druck geeignet halte, dass er aber geglaubt habe, sie den Fachgenossen mittheilen zu sollen, damit Jeder das, was ihm gut scheine, weiter arbeiten und bei seinen Untersuchungen benutzen könne.

Da Ihr Berichterstatter wenigstens den Vorwurf der Indiskretion nicht zu befürchten hat, so darf er sich wohl erlauben, etwas ausführlicher zu sein und einige der vom Vortragenden berührten Gesichtspunkte in möglichster Kürze andeuten.

Selbst neuere Betrachtungen über die Constitution der Salze haben die Basicität der Säuren allzusehr in den Vordergrund gestellt und die Werthigkeit der Metalle erst in zweiter Linie und häufig ungenügend berücksichtigt. Wäre die Natur der Metalle mehr in Rechnung gezogen worden, so würden manche nicht uninteressante Beziehungen aufgefunden worden sein. Man würde dann von einem weiten Gesichtspunkte aus diejenigen Salze für die einfachsten angesehen und vielleicht als Orthosalze bezeichnet haben, bei welchen die Anzahl der vereinigten Säuremoleküle eben so gross ist als die Werthigkeit des Metalls, oder bei complicirterer Zusammensetzung, als die des höchstwerthigen Metalls. Man würde, von einem anderen Gesichtspunkt aus, diejenigen Salze für die einfachsten gehalten haben, die sich (ähnlich wie die der Metaphosphorsäure) von der geringstmöglichen Anzahl von Säuremolekülen herleiten. Viele Mineralien, und namentlich manche Silikate, deren Formeln jetzt noch sehr complicirt erscheinen, würden als verhältnissmässig einfache und sogar normale Salze erkannt worden sein.

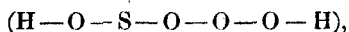
Eine weitere Frage, die man hätte aufwerfen können, sei die, ob in den Molekülen mehrbasischer Säuren die verschiedenen Wasserstoffatome an benachbarten Orten befindlich, also ein und demselben Atom eines mehrwerthigen Metalls auch zugänglich seien. Diese Frage scheine von fundamentaler Wichtigkeit. Es sei einleuchtend, dass z. B. zwei in einem grösseren Atomsysteme polar gestellte Wasserstoffatome nicht durch dasselbe zweiwerthige Metallatom vertreten werden könnten, denn man könne eben so wenig annehmen, dass ein zweiwerthiges Metallatom ein gegebenes Atomsystem diagonal durchdringe, als dass es dasselbe auf für atomistische Anziehungen grosse Entfernungen hin umspanne. Da nun für die beständigsten, die am leichtesten entstehenden und auch für die in der Natur vorkommenden Salze eine möglichst einfache Constitution wahrscheinlich sei, so würde man sich vielleicht für berechtigt gehalten haben, aus der Zusammensetzung der am besten charakterisirten Salze Schlüsse auf die relative Stellung der Wasserstoffatome in den entsprechenden Säuren zu ziehen. Man würde so wahrscheinlich dazu gelangt sein, in der Kohlensäure, der Schwefelsäure u. s. f. zwei benachbarte Wasserstoffatome anzunehmen; in der Phosphorsäure würde man wohl zwei Wasserstoffatome benachbart, das dritte aber getrennt angenommen haben, während die bestkrystallisirten Silikate zweiwerthiger Metalle zu der Ansicht geführt haben würden, die vier Wasserstoffatome der Kieselsäure seien zu je zwei benachbart. Derartige Betrachtungen würden freilich auf

mancherlei Schwierigkeiten gestossen sein. Schon bei den Sulfaten würde man die Frage haben erörtern müssen, ob den wasserfreien Salzen des Calciums, Bariums u. s. w. mehr Beweiskraft zugeschrieben werden solle, oder vielmehr dem Magnesiumsulfat und ähnlichen Salzen mit Halhydratwasser. Derartige Salze — und ein ähnliches Verhalten, wenn auch meist weniger ausgeprägt, zeige sich sehr häufig und selbst bei organischen Säuren — könnten nämlich nicht wohl anders aufgefasst werden, als so, wie es Hr. Erlenmeyer vor Kurzem erörtert habe und wie er selbst es seit lange gelten lässt. Es seien basisch-saure Salze; sie leiten sich von zwei vereinigten Molekülen, oder wie man früher gesagt haben würde von dem gemischten Typus Schwefelsäure + Wasser ab. Bei dieser Annahme sei aber nur ein Wasserstoffatom der zweibasischen Schwefelsäure durch Metall ersetzt, und man würde sich dadurch vielleicht zu dem Schluss berechtigt geglaubt haben, das zweite Wasserstoffatom sei demselben Metallatom nicht erreichbar.

Die Berechtigung derartiger Betrachtungen werde wohl nicht bestritten werden; aber es sei zweckmässig, die Hypothese selbst erst weiter auszubilden, um sie dann um so sicherer durch die Thatsachen prüfen zu können. Thue man das, so ergebe sich leicht, dass allen vorhin angedeuteten Schlüssen nur geringe Beweiskraft zuerkannt werden könne. In den Atomsystemen, die wir Moleküle nennen, müsse man offenbar die Atome in möglichster Gleichgewichtslage, also wohl auch in möglichst symmetrischer Stellung im Raum annehmen. Wenn nicht besondere Gründe zu anderen Annahmen vorlägen, so sei also wohl zu vermuthen, dass in zweibasischen Säuren die beiden Wasserstoffatome polar gestellt seien; für dreibasische Säuren sei kaum eine andere als eine trianguläre Stellung denkbar, wenn auch nicht nothwendig ein gleichseitiges Dreieck; bei vierbasischen Säuren erscheine eine tetraedrische Stellung am wahrscheinlichsten, aber auch hier nicht nothwendig ein reguläres Tetraeder. Gehe man von diesen Ansichten aus, so müsste für zweibasische Säuren (wenn nicht besondere Gründe eine andere, also etwa benachbarte Stellung der Wasserstoffatome wahrscheinlich erscheinen lasse) die Anzahl der im Salz vereinigten Säuremoleküle eben so gross sein als die Werthigkeit des Metalls. Bei dreibasischen Säuren würde — vorausgesetzt, dass die Anzahl der Atome im Molekül nicht gross, die Atom-Entfernungen also nicht zu beträchtlich sind — ein zweiwerthiges Metall stets zwei Wasserstoffatome in demselben Säuremolekül ersetzen können; ein dreiwerthiges Metall dagegen müsse stets mindestens zwei Säuremoleküle vereinigen u. s. f. Bei vierbasischen Säuren stelle sich die Sache so: ein zweiwerthiges Metall könne bei einmaligem Eintritt ein Wasserstoffpaar, bei zweimaligem Eintritt zwei Wasserstoffpaare in dem-

selben Säuremolekül ersetzen; Vertretung von drei Wasserstoffatomen in einem Säuremolekül durch Ein Metallatom sei sowohl bei drei — als auch bei noch höher-werthigen Metallen denkbar; vier Wasserstoffatome dagegen könnten nie in demselben Säuremolekül durch Ein Metallatom ersetzt werden. Diese Betrachtungen lassen es also wahrscheinlich erscheinen, dass die wasserfreien Salze der zweibasischen Säuren, Kohlensäure und Schwefelsäure, mit zweiwerthigen Metallen sich von zwei Säuremolekülen herleiten.

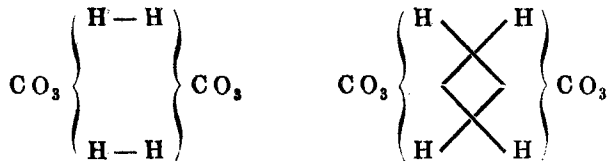
Zwei Punkte fänden noch besondere Besprechung. Zunächst meint Redner, bei der Beurtheilung der Constitution der Salze seien vielleicht auch die specifischen Verwandtschaften der Metalle zu berücksichtigen. Das Magnesium z. B. habe, wie es scheine, grössere Neigung sich mit Sauerstoff zu verbinden, als dem Schwefel nahe zu treten. Da man nun für die Schwefelsäure mit ziemlicher Sicherheit eine unsymmetrische Constitution annehmen könne



so dürfe vielleicht der Grund für die eigenthümliche Constitution des Magnesiumsulfats darin gesucht werden, dass das Magnesium nur den auf der sauerstoffreichen Seite des Säuremoleküls befindlichen Wasserstoff ersetze, und dass es dann eher einen Wasserstoffrest in die Verbindung einführe, als dass es sich an die schwefelhaltige Seite des Säuremoleküls binde.

Dann wurde noch der Isomorphismus im Allgemeinen und besonders der Isomorphismus einiger Ferrososalze mit Magnesium- oder Calciumsalzen u. s. w. besprochen. Da das Eisen als vierwerthig angesehen werden müsse, so sei in den Eisenverbindungen der sogenannten Oxydulreihe mit grösster Wahrscheinlichkeit die aus zwei durch doppelte Bindung vereinigten Atomen bestehende Gruppe Fe_2^{IV} anzunehmen. Bei dieser Annahme sei es aber schwer verständlich, wie z. B. das Eisencarbonat mit dem Calcium- oder Magnesiumcarbonat isomorph sein könne; wenigstens wenn diese letzteren Salze durch die einfacheren Formeln $CO_3^{II}Ca$, $CO_3^{II}Mg$ ausgedrückt werden sollten. Die Schwierigkeit existire allerdings nur für diejenigen Chemiker, welche sich nicht dazu entschliessen könnten, die Werthigkeit für eine fortwährend wechselnde und beliebig annehmbare Eigenschaft zu halten. Er gehöre aber leider zu diesen Ketzern, und er glaube sogar, dass in dieser Richtung die Zukunft der Wissenschaft läge. Verdopple man, aus den oben erörterten Gründen, die Molekularformeln zu $(CO_3)_2^{II}Ca_2$ und $(CO_3)_2^{II}Mg_2$, so werde die Schwierigkeit schon geringer; stelle man sich die Sache räumlich vor, so scheine sie auf den ersten Blick ganz zu verschwinden. Die vierwerthige Gruppe

(Fe₂) könne, wie dies die folgenden Formeln



schon andeuten, zwei Säuremoleküle ebenso gut zusammenhalten, wie zwei zweiwerthige Atome. Für die Form des Moleküls und folglich auch für die Krystallform des Salzes schein es ganz gleichgültig, ob zwischen den zwei Metallatomen im Innern des Moleküls noch ein weiterer Zusammenhang stattfindet oder nicht. Diese Betrachtungsweise habe indessen auch ihre schwachen Seiten, und man stosse z. B. schon bei der Deutung der sogenannten Doppelsulfate der Magnesiumreihe auf neue Schwierigkeiten.

Derartige Schwierigkeiten und die Unmöglichkeit, die er seither gefunden, den Isomorphismus mit der Theorie der Werthigkeit in volle Uebereinstimmung zu bringen, haben den Vortragenden bisher abgehalten, speciellere Betrachtungen aus dem Gebiet der unorganischen Chemie zu veröffentlichen. Sie haben ihn mehrfach zu Ansichten über die Ursachen des Isomorphismus geführt, die mit den jetzt herrschenden wenig Aehnlichkeit zeigen. Eine dieser Ansichten schein ihm dormalen eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu besitzen, und er wolle die Grundzüge derselben deshalb hier mittheilen. In den Atomsystemen, die wir Moleküle nennen, müssen die Atome in fortwährender Bewegung angenommen werden, aber diese Bewegung muss nothwendig der Art sein, dass die Atome ihre relativen Stellungen nicht wesentlich ändern, dass sie also stets zu einer mittleren Gleichgewichtslage zurückkehren. Man kann also von der Form der Moleküle sprechen, wenn man darunter den Raum versteht, der alle Atome einschliesst, den also alle Atome des Systems während ihrer Bewegung durchfliegen. Diese Form wird stets mehr oder weniger abgerundet und wahrscheinlich in vielen Fällen sehr unregelmässig sein. Von der Form der Moleküle wird es nun wesentlich abhängig sein, in welcher Weise und nach welchen Gesetzen sie sich zu Krystallen anordnen; die Form der Moleküle wird namentlich die relativen Abstände der Moleküle nach den verschiedenen Dimensionen des Raums bedingen, also die Axenlängen der Krystalle veranlassen u. s. w. Aus dieser Anschauung leiten sich dann sehr vielerlei Consequenzen her. Man wird u. A. zu dem Gedanken geführt, gleiche Krystallform setze nicht nothwendig eine allseitige Gleichheit der Form der Moleküle voraus, sondern könne auch durch theilweise und vielleicht sogar einseitige Gleichheiten der Molekularformen veranlasst werden. Ein etwas rohes Bild gestattet vielleicht den Gedanken in möglichster Kürze

klar zu machen. Man denke sich Moleküle, deren Form sich der Birnform nähert; in gewissen Bedingungen können sie sich so ordnen, dass die Kopffenden die Krystallform veranlassen, in anderen vielleicht so, dass die Krystallform durch die Stielenden bedingt wird. Wenn die Moleküle verschiedener Substanzen Birnform zeigen, und zwar so, dass die Kopffenden stark verschieden, die Stielenden wesentlich gleich sind, so wird Isomorphismus stattfinden können, wenn die gleich gestalteten Enden die Krystallform bedingen, und die Verschiedenheit in der sonstigen Form der Moleküle wird ohne Einfluss sein u. s. w.

Fünfte Sitzung, am 24. September. Auch der schönste Tag geht endlich zur Neige und dem grössten Eifer ergeht es ebenso. Die fünfte Sitzung der chemischen Section war nur schwach besucht; man sagt von 8 Mitgliedern. Ihr Berichterstatter ist leider nicht in der Lage nach Augenschein berichten zu können und er muss sich daher auf kurze Inhaltsangabe der vorgebrachten Mittheilungen beschränken.

Hr. Prof. Gilm aus W. Neustadt zeigt und erläutert einen von ihm construirten Gasregulator, der selbst bei kleinen Flammen constanten Druck hervorzubringen gestattet. Er bespricht weiter eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Rückstandes von Mineralwassern. Man dampft, statt in offener Schale, in horizontalen Glasröhren im Luftstrom ein und trocknet den Rückstand.

Hr. Dr. Marquart berichtet über ein auffallendes Zerreißen schmiedeeiserner Kessel beim Eindampfen neutraler Laugen von salpetersaurem Strontian.

Hr. Dr. Batka verliest eine Abhandlung über Thee und hebt namentlich die geringe Uebereinstimmung der verschiedenen Theeanalysen hervor. Hr. Prof. Hlasiwetz erklärt darauf, die Quantitäten der allgemeinen Pflanzenstoffe seien offenbar von vielen Zufälligkeiten abhängig, quantitative Bestimmungen haben also vorläufig wenig Werth.

Da sich Niemand mehr zum Worte meldet, wird die Sitzung (um 9½ Uhr) vom Vorsitzenden, Hrn. Prof. Böttger, geschlossen.

Die Thätigkeit der Section ist somit beendet. Ein Vortrag, den Hr. Prof. Virchow in der letzten allgemeinen Sitzung hält, vereinigt nochmals die noch Anwesenden. Dann trennen sich Alle.

Hat nun die diesjährige Versammlung Nutzen gebracht; hat sie namentlich dem statutenmässigen Hauptzweck Genüge geleistet? Man frage Alle, die in Innsbruck versammelt gewesen sind, denn „Stimmrecht besitzen ausschliesslich die bei den Versammlungen gegenwärtigen Mitglieder“ (§ 7 der Statuten).

Aug. Kekulé.