

ferner durch Erhitzen von Phenol mit Kaliumbisulfat, durch Erhitzen von Phenol mit methylätherschwefelsaurem Kalium.

Eine eingehendere Beschreibung der Verbindungen von Phenyl- und α -Kresylschwefelsäure werde ich folgen lassen, wenn ich im Besitze einer grösseren Menge Substanz sein werde.

365. H. Kommrath: Beitrag zur Theorie der chemischen Verwandtschaftskraft.

(Eingegangen am 9. Sept.; verlesen in der Sitzung von Herrn E. Salkowski.)

Während man in letzter Zeit auffallend viel an der Lösung einer Aufgabe gearbeitet hat, welche jetzt kaum zu lösen sein dürfte: an der Aufgabe nämlich, die Lagerung der Atome im Raume, ja sogar ihre Gestalt, ihre relative Entfernung von einander zu bestimmen — hat man schon seit Langem über die Kraft, oder über die Kräfte, welche all diese Verhältnisse bedingen, nicht mehr spekulirt. Und doch herrscht gerade über diesen Punkt eine auffallende Unklarheit unter den Chemikern, welche ihren getreuesten Ausdruck findet in den Einleitungen der meisten chemischen Lehr- und Handbücher.

Die Wirkungen der chemischen Verwandtschaftskraft betrachtet man gewöhnlich von zwei Gesichtspunkten aus: man unterscheidet ihren Umfang und ihre Intensität. Der Umfang bedingt ihre Werthigkeit — und auf Grund dieser Werthigkeit baut die moderne Chemie ihr System auf, ohne die Intensität der Verwandtschaftskraft bei Formulirung ihrer Begriffe von gesättigten und ungesättigten, von Atom- und Molekularverbindungen weiter in Betracht zu ziehen. Die chemische Verwandtschaftskraft soll bei verschiedenen Elementen eine verschiedene, und zwar eine qualitativ verschiedene sein — und auf solche Weise werden wir mit nicht weniger als 63 Elementarkräften neben den durch die Physik angenommenen beschenkt.

Diese Ansicht ist z. B. im Handbuch von Gmelin-Kraut I. 1. vertreten.

Nach welchen Gesetzen aber soll man sich die Verwandtschaftskräfte wirkend denken? Soll die aufgestellte Hypothese etwas erklären, so muss sie Unbekanntes Bekanntem unterordnen — sonst würden die Thatsachen noch wunderbarer als sie an sich sind. Jene Molekularkräfte sollten wenigstens den physikalischen Grundgesetzen unterworfen sein, und vor allen einem derselben, dem Gesetz von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung. Wenn A den Körper B mit der Intensität c anzieht, so erleidet A von B dieselbe Anziehung. Nun besitzen aber z. B. Na und Cl eine viel geringere Attraction zu einander als Ag und Cl. Nimmt man an, dass Cl für jedes der übrigen 62 Elemente eine besondere Anziehungskraft besitzt, so ist diese

Thatsache recht verständlich; die Zahl der chemischen Molekularkräfte steigt alsdann jedoch von 63 auf $\frac{62 \cdot 63}{2} = 1953$. Soll dagegen Cl nur eine Verwandtschaftskraft besitzen, so wird in der Verbindung Ag Cl unbedingt mehr davon aufgewandt wie in der Verbindung Na Cl. Da also in letzterer Cl noch Verwandtschaftskraft übrig behält, die nicht zur Bindung von Na gebraucht wird: so muss Na Cl eine ungesättigte Verbindung sein.

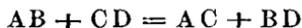
Hier wird also die Alternative gestellt: entweder entschliesst man sich, die meisten der bis jetzt für gesättigt angesehenen Verbindungen als ungesättigte zu betrachten, oder man setzt sich mit jenem physikalischen Grundgesetz in Widerspruch.

Bei Zugrundelegung folgender Hypothese scheint das erstere annehmbarer zu sein. Der Materie ist die Verwandtschaftskraft eigen wie die Schwerkraft oder wie die Fähigkeit, Wärmeschwingungen zu vollführen. Diese Kraft wohnt den Atomen der verschiedenen Elemente in verschiedener Quantität inne — aber nur potentiell: d. h. sie entwickeln das Maximum der ihnen eignen Kraft nur unter besonderen physikalischen Umständen, und nur wenn sie eine Anziehung derselben Intensität (Quantität) erleiden. Wenn nun dem Atom Na z. B. bei gewöhnlicher Temperatur die Kraftintensität na zukommt, und dem Atom Cl diejenige cl, und wenn ferner

$$cl > na,$$

so wird Cl das Natriumatom mit der Intensität na anziehen und von ihm mit derselben Intensität angezogen werden. Der Verbindung Na Cl bleibt demnach die Kraft cl — na disponibel, die aber so gering ist, dass sie ein Atom, ein lebhaft schwingendes, nicht mehr zu halten vermag. Vielleicht kann Na Cl auch aus einem sogleich zu entwickelnden anderen Grunde keine Verbindungen mit einzelnen Atomen mehr eingehen.

Es ist allgemein angenommen, dass bei chemischen Umsetzungen sich so gesättigt wie mögliche Verbindungen bilden — allerdings hat man hierbei immer die Sättigung der Valenzen, der Attractionscentren im Auge. Nun ist aber so eben gezeigt worden, dass man auf Grund physikalischer Gesetze die meisten chemischen Verbindungen als ungesättigte, als noch mit potentieller Verwandtschaftskraft begabte, betrachten muss. In Folge dessen ist obiger Satz so zu präzisiren: Das Resultat jeder chemischen Umsetzung ist eine Verringerung der disponiblen Verwandtschaftskraft: eine Verwandlung potentieller Kraft in aktuelle. Den Verbindungen AB, CD, AC, BD mögen die disponiblen Kräfte ab, cd, ac, bd zukommen. Setzen sich nun AB und CD nach folgendem Schema um



so wird dieses begründet durch die Gleichung

$$ab + cd > ac + bd.$$

Die disponible Kraft auf der linken Seite der Gleichung ist stets grösser als die auf der rechten. Durch diese Regel, scheint mir, werden sämtliche chemische Reaktionen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt gebracht; es wird für dieselben ein zureichenderer Grund gegeben, als bisher bekannt war. Wenn man sagte: Na Cl und $Ag_2 SO_4$ setzen sich deshalb um, weil Silber zu Chlor eine stärkere Verwandtschaft hat als zu Schwefelsäure, oder als Natrium zu Chlor, und wenn man dabei annahm, dass Ag Cl sowohl wie Na Cl gesättigte Verbindungen seien, so musste man consequenter Weise 1953 qualitativ verschiedenen Verwandtschaftskräften das Leben schenken. Sollte die Umsetzung dagegen erfolgen, weil Ag Cl unlöslicher ist, so musste mindestens Na Cl eine ungesättigte Verbindung sein, oder man ignorierte das erwähnte physikalische Gesetz, aber in jedem Fall behielt man 63 chemische Molekularkräfte bei. Diese werden durch die neue Regel auf eine reducirt, und jener physikalische Grundsatz wird zum Grundprincip der Chemie erhoben, aus dem sich alle Reaktionen befriedigend erklären lassen. Diese Regel erlaubt auch, einen neuen Grund dafür anzuführen, dass Na Cl sich nicht mit noch z. B. einem Chloratom zu der Verbindung $Na Cl_2$ vereinigen kann, trotzdem es noch disponible Verwandtschaftskraft enthält. Die Gleichung



findet nicht statt, weil bei dieser Reaktion die disponible Verwandtschaftskraft nicht verringert, sondern vielleicht vergrössert werden würde.

Vermittelst dieser potentiellen Kraft vermögen nun die Moleküle Doppelverbindungen mit einander zu bilden, Krystallwasser zu binden, kurz alle jene Verbindungen einzugehen, welche bis jetzt als Molekularverbindungen bezeichnet wurden. Das Vorhandensein dieser Kraft bedingt vielleicht die verschiedenen Aggregatzustände, die Löslichkeit der Körper, ihre Hygroscopicität. Die chemisch am vollständigsten gesättigten Körper werden die relativ unlöslichsten sein; dieses, und damit die neue Regel, findet seine Bestätigung in der Thatsache, dass die meisten Reaktionen auf nassem Wege Bildung schwerlöslicher Substanzen veranlassen. Verminderung der disponiblen Verwandtschaftskraft ist demnach gleichbedeutend mit Verminderung der Löslichkeit.

Ich unterscheide nun zwischen chemisch- und physikalisch-gesättigten Verbindungen. Die ersteren vermögen sich nicht mehr mit einzelnen Atomen zu vereinigen, die letzteren, entstanden durch mehr oder minder vollständigen Ausgleich der disponiblen Kräfte chemisch gesättigter Verbindungen, sind nicht mehr fähig, sich mit weiteren

Molekülen zu verbinden. Wie schon angedeutet, brauchen physikalisch-gesättigte Verbindungen (Molekularverb.) keineswegs absolut gesättigt zu sein; dies wird wesentlich von den Bewegungsverhältnissen der Moleküle abhängen. Selbstverständlich ist die Intensität der aktuellen Verwandtschaftskraft sowohl, als auch die Grösse der in aktuelle verwandelbaren disponiblen Verwandtschaftskraft eine Funktion der Temperatur.

Literaturangaben und ausführlichere Darstellung dieser Principien seien einer späteren Abhandlung vorbehalten.

366. A. Stutzer: Ueber Metamorphosen der Gruppen COOH , CH.OH , CH_3 und CH_2 in der lebenden Pflanze.

(Eingegangen am 9. September; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die Frage über die Entstehung der Kohlenhydrate in der Pflanze sowie über die Bedeutung der organischen Säuren ist noch immer eine offene, und hat dies theilweise darin seinen Grund, dass die von verschiedenen Seiten aufgestellten Ansichten noch recht wenig experimentell geprüft sind. Liebig und Rochleder nahmen an, dass die organischen Säuren (Oxalsäure, Weinsäure u. s. w.) Uebergangsglieder der atmosphärischen CO_2 zu den Kohlehydraten seien. Es sollte sich hiernach aus der CO_2 zunächst Oxalsäure bilden und diese unter Austritt von Sauerstoff stufenweise in Zucker u. s. w. umgewandelt werden. Einige Forscher erklären die Bildung der Kohlehydrate auf eine ganz andere Weise, Davy, Sachs u. s. w. nahmen z. B. eine directe Entstehung ohne Zwischenstufen an.

Ich habe in Hinsicht auf diese verschiedenen Ansichten Vegetationsversuche ausgeführt und erlaube mir zunächst Einiges über die experimentelle Prüfung der von Liebig vertretenen Ansicht mitzutheilen. Vorzugsweise benutzte ich zu den Untersuchungen Keimpflanzen von *Brassica Rapa*, welche Pflanzen sich durch ein geringes Gewicht und ein schnelles Wachstum in der ersten Vegetationsperiode auszeichnen. Ich entzog ihnen die atmosphärische Kohlensäure und gab dafür Oxalsäure oder Weinsäure als Kohlenstoffquelle. Die günstigsten Resultate erhielt ich bei Ernährung mit der Kalkverbindung dieser Säuren. Ich fand, dass Oxalsäure wie Weinsäure von den Pflanzen an Stelle der atmosphärischen Kohlensäure aufgenommen werden kann, dass die Pflanzen neue Blätter bilden und an Trockengewicht zunehmen. Ferner konnte ich bei Wasserpflanzen, die statt der Kohlensäure eine sehr verdünnte Lösung weinsaurer oder oxalsaurer Salze erhielten im directen Sonnenlicht starke Sauerstoff-Exhalation beobachten. Ich glaube damit bewiesen zu haben, dass die atmosphärische CO_2 durch organische Säuren ersetzt werden kann,