

152. H. Klinger: Zur Frage nach den Affinitätsgrössen des Kohlenstoffs.

(Eingegangen am 31. März.)

In einer Mittheilung: „Zur Frage nach den Affinitätsgrössen des Kohlenstoffs“ ¹⁾ findet Claus für „gewiss merkwürdig

dass die Idee von den einzelnen Valenzen mehrwerthiger Elementaratome als a priori getrennt funktionirender Anziehungseinheiten eigentlich niemals beanstandet worden ist“

und glaubt den Grund hierfür darin erblicken zu müssen

„dass man nicht daran dachte, die Grundlagen der Valenztheorie im Einzelnen zu kritisiren.“

Diese Kritik übt nun Claus, und wie er meint als der Erste, indem er mittheilt:

Er könne sich nicht denken, dass z. B. in dem Molekül N₂, die beiden Stickstoffatome durch je drei getrennte Anziehungseinheiten verbunden sind, die von verschiedenen Angriffspunkten aus und in verschiedenen Richtungen wirken sollen! vielmehr könne er sich auch für ein mehrwerthiges Elementaratom die ihm angehörende chemische Anziehungskraft nicht anders vorstellen als ein a priori zusammengehöriges einheitliches Ganze,

welches sich erst bei Verbindung des Atomes mit anderen Atomen in eine wechselnde (aber begrenzte) Anzahl von Theilen spalten könne, und diese Theile wiederum seien nicht unter allen Umständen gleich gross.

Diese Ansichten über eine „ebenso unbegründete wie unnatürliche Hypothese“ denen Claus für die Auffassung chemischer Verbindungen eine ganz besondere Wichtigkeit zuschreibt, sind aber bereits — wenigstens ihrem wesentlichen Theile nach — in diesen Berichten IX, 1392 und besonders IX, 742 ²⁾ ausgesprochen worden und es finden sich da z. B. die folgenden Sätze:

Von der Gleichwerthigkeit der verschiedenen Valenzen eines Atoms kann man a priori nie sprechen, wenn man nicht den physikalischen Grundsatz *causa aequat effectum* vernachlässigen, oder wenn man die Frage nicht dogmatisch behandeln will.

Ein Atom kann nur eine Kraft besitzen, von der bald mehr, bald weniger bethätigt wird.

Man scheint vergessen zu haben, dass das chemische Maass, die Kraft des Wasserstoffatoms, nur ein Pauschquantum ist, unbrauchbar für feinere Untersuchungen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 432.

²⁾ Vergl. das Druckfehlerverzeichniss dieses Jahrganges.

Das, was Claus durch die Beispiele CH_4 , CH_3Cl u. s. w. zu erläutern sucht, ist dort an der Formel CX_4 und bei der Besprechung der isomeren Hydroxylaminderivate NOXYZ gezeigt worden, nur, wie mir scheint, in allgemeinerer Weise.

Wenn man nun aber mit Claus eine begrenzte Theilbarkeit der chemischen Anziehungskraft eines Atoms annimmt, so führt man, meiner Ansicht nach, die erst beseitigte Hypothese präexistirender Valenz in etwas veränderter Gestalt wieder ein. Denn die Annahme: die Anziehungskraft eines Atoms könne sich in nicht mehr wie in z. B. zwei Theile spalten (um mit Claus zu reden) bedingt doch wieder Etwas, welches eine Mehrtheilung hindert. Durch jene Annahme wird das Wechseln von der Zahl der jetzt versteckteren Valenzen auch auf die Intensität jeder einzelnen ausgedehnt und dadurch die Sache dem Verständniss schwerlich näher gebracht. Es ist in der That nicht einzusehen, warum sich z. B. die Kraft eines zweiwerthigen Atomes, die in irgend welcher Einheit gleich 80 sein mag, und in 40 und 40, oder 50 und 30 spalten soll, wie Claus will, und nicht auch z. B. in 4 Theile mit je dem Werthe 20. Wodurch der, allerdings vorhandene, Schein solch begrenzter Theilbarkeit hervorgerufen werden kann, das zeigt vielleicht folgendes Beispiel:

Ein Magnet sei fähig, 10 Kilo zu tragen; er vermag also eine beliebige Anzahl von Eisenstücken zu fixiren, vorausgesetzt, das ihr Gesamtgewicht 10 Kilo nicht überschreite, und hiernach scheint die Theilbarkeit seiner Kraft eine fast unbegrenzte zu sein. Wenn nun aber nur Eisenstücke à 5 Kilo oder à 2 Kilo zur Verfügung ständen, so würde allerdings der Anschein hervorgerufen werden können, als ob die Kraft jenes Magneten höchstens in 2 oder in 5 Theilen zu wirken fähig sei und in einem ähnlichen Falle befinden wir uns vielleicht in Bezug auf die chemische Anziehungskraft der Atome.

Lässt man die in jenen früheren Mittheilungen gemachten Annahmen gelten: die Affinität sei dem Newton'schen Gesetze über Wirkung und Gegenwirkung ebenso unterworfen wie alle anderen Kräfte, und ferner: jedes Atom besitze diese Affinitätskraft in bestimmter Grösse, dieselbe komme aber nur dann voll zur Geltung, wenn die Disgregation gleich Null ist, so ergeben sich als Consequenzen einige, wie ich glaube, neue Seiten der Valenztheorie, die in Folgendem allerdings nur in lückenhaften Umrissen angedeutet werden können.

Es lassen sich dann die sogenannten einwerthigen Atome und Gruppen als eine Klasse auffassen, bei deren Gliedern der Werth der chemischen Anziehungskraft zwischen den Grenzen a und b liegt; bei den sogenannten zweiwerthigen Atomen und Gruppen ist

dann der Werth der Affinität zwischen ca. 2a und ca. 2b eingeschlossen. Oder, wie oben in Zahlen: wenn der Affinitätswerth einwerthiger Atome und Gruppen zwischen 80 und 90 liegt, so liegt vielleicht der Affinitätswerth der zweiwerthigen zwischen 160 und 170 u. s. w. Ein Atom mit z. B. der Kraft 170 vermag 2 Atome von je der Kraft 80 zu fesseln und behält noch die disponible Affinität 10 übrig; bindet es dagegen 2 Atome von je der Kraft 90, so besitzen nun diese beiden, oder besitzt eines derselben die noch disponible Affinität (vom Werthe 10), welche, wie bereits in den Berichten IX, 1394, erwähnt ist, möglicher Weise zu Molekularverbindungen Veranlassung giebt, Cohäsion und Löslichkeit bedingt, die bald saure, bald alkalische Reaction sogenannter neutraler Salze (z. B. $\text{PO}_4 \text{Na}_3$) verursacht u. s. w.

Lässt man obige Annahmen gelten, so ist auch nicht einzusehen, warum nur die Kraft mehrwerthiger und nicht gleichfalls diejenige einwerthiger Atome der Theilung fähig sein soll; vielmehr kann man alsdann recht wohl begreifen, dass einwerthige Atome oder Gruppen X und Y sich zu X_2Y , XY_2 u. s. w. zu vereinigen vermögen und wir haben vielleicht in JCl_3 , KHFH und ähnlichen Substanzen Verbindungen dieser Art vor uns; es ist dann auch die Möglichkeit gegeben, dass in einer Verbindung von z. B. der Formel $\text{C}_2\text{X}_4\text{O}$ unter Umständen jedes X mit jedem C in Verbindung stehen und so vielleicht eine labile Modifikation zu Stande kommen könne; und es ist denkbar, dass, um noch ein Beispiel anzuführen, im Benzol jedes Kohlenstoffatom die Kraft, die ihm nach Bindung eines Wasserstoffatoms bleibt, gleichmässig auf die beiden benachbarten Kohlenstoffatome vertheile.

Vielleicht erscheinen diese Betrachtungen als sehr überflüssige, oder als viel zu weitgehende; aber ich glaube, dass man doch auf solche oder ähnliche Anschauungen zurückgreifen müssen, wenn sich die Zahl der „Umlagerungen“, der labilen Modifikationen und physikalischen Isomeren noch vermehrt, und wenn man den „Einfluss der Stellung und der benachbarten Moleküle“ noch genauer studirt haben wird.

153. C. Lorenz: Ueber Abkömmlinge des Piperonals.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCL; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass die Methylenkaffeesäure und die Methylenalphahomokaffeesäure sich unschwer durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, resp. Propionsäureanhydrid auf ein Gemisch von Piperonal und Natriumacetat erhalten lassen,

¹⁾ Diese Berichte XIII, 756.