

Über die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie.

Vortrag,
gehalten auf der 70. Versammlung der Gesellschaft
deutscher Naturforscher und Ärzte zu Düsseldorf

von

J. H. VAN'T HOFF.

Hochansehnliche Versammlung!

Es war gewiß ein glücklicher Griff, den derjenige¹ that, der schon vor zweihundert Jahren die Haupteinteilung des chemischen Gebietes mit der Fundstelle der betreffenden Verbindungen verknüpfte und die in der organischen Natur, im Reiche der lebenden Wesen, vorkommenden Substanzen von denjenigen des leblosen Mineralreiches trennte als organische Verbindungen von anorganischen.

Diese Einteilung hatte denn von vornherein auch eine innere wissenschaftliche Berechtigung, da der anorganischen Chemie die verhältnismäßig einfache Aufgabe gestellt wurde, die chemischen Verwandlungen in der toten Materie zu erklären; während der organischen Chemie das viel mehr verwickelte Problem der Vorgänge im lebendigen Organismus zufiel.

Im Lauf der Zeiten hat sich allerdings die Definition der beiden Abteilungen etwas ändern müssen, um dem Thatbestand zu entsprechen, jedoch als wesentlich charakteristisches Merkmal blieb erhalten, daß die anorganische Chemie sich mit dem verhältnismäßig einfacheren, die organische sich mit der verwickelteren Aufgabe beschäftigt. Und daraus ergibt sich sofort eine für unsere weiteren Betrachtungen wichtige Schlußfolgerung: Ordnet man die Hauptdisziplinen auf dem Gebiete der exakten Wissenschaften nach ansteigender Komplikation der gestellten Probleme — Mathematik, Physik, Chemie und Biologie oder Lebenslehre — an, so liegt die einfachere Abteilung auf chemischem Gebiete, die anorganische

¹ LEMÉRY, *Cours de Chimie*, 1675.
Z. anorg. Chem. XVIII.

Chemie der Physik am nächsten, die organische Chemie jedoch der Biologie, und so wird die ausgearbeitete Reihenfolge: Physik, anorganische Chemie, organische Chemie und Biologie.

Die schon betonte abgeänderte Definition machte bekanntlich die organische Chemie von der Chemie der im Organismus vorhandenen Substanzen zu derjenigen der Verbindungen vom Element Kohlenstoff, während die anorganische Chemie den übrigen etwa 70 Elementen und deren Verbindungen gewidmet war. Vollkommen streng hat sich auch diese Einteilung nicht durchführen lassen, und die kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie Soda und Kalkstein, fehlen wohl in keinem Handbuch über anorganische Chemie, und so werden die beiden Hauptabteilungen der Chemie gegenwärtig am besten wohl durch Ziel und Methode charakterisiert.

Die schwierigere Aufgabe auf anorganischem Gebiete ist wesentlich der Abbau, die Zerlegung in stets einfachere Verbindungen, schliesslich in die Elemente, und so feiert die anorganische Chemie ihre schönsten Triumphe noch immer bei der Entdeckung neuer Elemente (wie kürzlich des Argons und des Heliums u. s. w. seitens RAMSAY's und RALEIGH's). Sie findet den vollsten Ausdruck ihrer Resultate im natürlichen System von NEWLAND, MENDELEJEFF und LOTHAR MEYER, das diese Elemente, bekannte sowie unbekannt, zu einem Ganzen vereinigt. Die Verbindungen auf diesem Gebiete sind verhältnismässig einfach, Basen, Säuren, Salze, meistens leicht zu erhalten, und, was wesentlich ist, durch qualitative und quantitative Zusammensetzung eindeutig bestimmt.

Auf organischem Gebiete ist es umgekehrt. Der Abbau findet öfters sehr leicht, z. B. schon bei der Oxydation statt, und das wesentliche Ziel wird hier der Aufbau, die Synthese, besonders dadurch erschwert, dafs bei gegebener Zusammensetzung nach Qualität und Quantität noch verschiedene Formen, sog. Isomeren, möglich sind, und z. B. der saure Hauptbestandteil des Essigs und der süsse Hauptbestandteil des Honigs, Essigsäure und Traubenzucker, in dieser Beziehung gleich sind. Die schönsten Triumphe werden bekanntlich auch auf diesem Gebiete gefeiert, wenn der künstliche Aufbau durchgeführt wird (wie jüngstens bei der Darstellung der Zuckerarten von FISCHER), und die organische Chemie findet wohl den vollsten Ausdruck ihrer Resultate in der Strukturlehre und Stereochemie, welche die feineren Unterschiede im Bau bei gleicher Zusammensetzung wiedergeben und bei der künstlichen Darstellung sich als zuverlässige Führer zeigen.

Die ganz verschiedenen Ziele, welche auf den beiden Gebieten verfolgt werden, bringen eine entsprechende Verschiedenheit der Methoden mit sich. In den jetzigen Laboratorien drückt sich das bekanntlich dadurch aus, daß getrennt voneinander anorganisch und organisch gearbeitet wird. Auch in der geschichtlichen Entwicklung sind die Perioden abwechselnd durch einen gewissen und berechtigten Vorrang einer der beiden Zweige charakterisiert. Bezeichnend ist in dieser Hinsicht gerade der Entwicklungsgang in diesem Jahrhundert. Am Anfange desselben kam der mächtige Impuls des großen Grundsatzes unserer jetzigen Chemie: die Masse der Materie ändert sich trotz tiefstgehender Verwandlungen nicht. Damit wurde bekanntlich die Waage das Hauptwerkzeug bei der chemischen Untersuchung, und ihre Anwendung beherrschte dergleichen das Wesen derselben, daß Kopp die so eingeleitete Periode als „Zeitalter der quantitativen Forschung“ bezeichnete.

Wie eine Woge zieht die Anwendung des genannten Grundsatzes umgestaltend durch die ganze Chemie.

Zunächst reift die Ernte im wesentlichen auf anorganischem Gebiete. Die dort in erster Linie gewonnenen rein empirischen Thatsachen — die Unverwandelbarkeit der Elemente, die Gewichts- und Volumenverhältnisse bei der chemischen Umwandlung — erhalten in der Atom- und Molekularauffassung ihren hypothetischen Ausdruck, und das Bild des so erhaltenen Wissens ist die Molekularformel. Indem wir dem Wasser die Molekularformel H_2O geben, so ist damit bekanntlich gemeint, daß die durch mechanische Trennung erhaltbaren kleinsten Wasserteilchen, Moleküle, durch weitergehende, u. a. chemische Spaltnittel noch weiter in drei kleinere Teile, Atome, zerfallen können, die jedoch jetzt nicht mehr ein Körper (Wasser), sondern deren zwei sind, Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O).

Dann aber kommt die Ernte auf organischem Gebiete. Die Methoden der quantitativen Analyse passen sich allmählich auch den dort vorliegenden verwickelteren Verhältnissen an, und aus dem zunächst bis zur Verwirrung ansteigenden Thatsachenmaterial tritt die Konstitutions- oder Konfigurationsformel als einfaches klares Bild der Verhältnisse hervor. Dasselbe deutet nicht nur die Art und Zahl der im Molekül gedachten Atome an, sondern auch der innere Zusammenhang und die relative Lage derselben finden ihren schematischen Ausdruck. Bekanntlich ist es der hierdurch gewonnene Einblick und der hierdurch ermöglichte Aufbau von Körper zu Körper bis ins Unendliche, welcher der organischen Chemie ihren

großen Reiz und ihre hervorragende Stellung in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts verliehen hat.

Dennoch enttäuscht bei diesem großartigen Erfolg eins. Die organische Chemie hat bei ihrem direkten Anschluß an die Biologie, die Lehre des Lebens, trotz des Aufschwunges durch die ermöglichte Feststellung der Konfigurationsformel, mit diesem Ausdruck für die Erklärung der Lebenserscheinungen verhältnismäßig wenig gewonnen. Für die Assimilation, Atmung, Stoffwechsel sind die in der Konstitutionsformel niedergelegten Ergebnisse der organischen Chemie von verhältnismäßig geringer Bedeutung; auch die Kenntnis der Konstitution des Eiweiß würde daran kaum etwas ändern. Und es scheint mir, als ob diese Unfähigkeit eben durch die Natur der Konfigurationsformel bedingt wird. Sie stellt das Molekül als ein starres Ganzes dar, und entspricht also höchstens den Verhältnissen, welche beim absoluten Nullpunkt, d. i. bei -273° vorliegen, und lange vorher sind sämtliche Lebensäußerungen erloschen, m. a. W. der innere Molekularzustand ist erklärt für Umstände, bei denen das Leben aufhört.

Bei diesem (in gewissem Sinne) Stocken der organischen Chemie in ihren höchsten Zielen — unter alleiniger Anwendung der Konsequenzen, welche sich aus den Gewichts- und Volumsverhältnissen bei chemischen Umwandlungen, unter Zugrundelegung des Grundsatzes von der Unverwandelbarkeit der Materie, allmählich ergaben — ist eins erfreulich: wir sehen augenblicklich durch die ganze Chemie eine zweite Bewegung, allmählich umgestaltend, ziehen, und haben unter deren Einfluß vielleicht ein neues Aufblühen zunächst der organischen Chemie zu erwarten.

Fassen wir also, unter Berücksichtigung des Erfolges, welcher einerseits auf anorganischem, andererseits auf organischem Gebiete erzielt wurde, die Geschichte der Jetztzeit mehr detailliert ins Auge.

Scheinbar nebensächlich sind zur Beurteilung eines derartigen historischen Entwicklungsganges die sog. zufälligen Entdeckungen, d. h. diejenigen, welche aus Anlässen gemacht wurden, die dem Gegenstand fern liegen. Die Entdeckung des Thiophens seitens VICTOR MEYER'S nahm bekanntlich seinen Ausgang in einem mißlungenen Vorlesungsversuch am Benzol. Die Methode der Synthese des Traubenzuckers hingegen fand EMIL FISCHER als Konsequenz einer zielbewußten und erfolgreichen Versuchsreihe auf dem betreffenden Gebiete. So wenig maßgebend auch die sog. zufälligen

Entdeckungen zur Beurteilung eines etwaigen Entwicklungsganges scheinen, so wichtig sind dieselben zur Feststellung der Thatsache, daß das betreffende Gebiet eine reiche Ernte verspricht. Und so sei erwähnt, daß gerade auf anorganischem Gebiete in der jüngsten Zeit, trotz der verhältnismäßig geringen Zahl von Arbeitern, die glänzendsten Erfolge erzielt wurden. Z. B. die flüchtigen Verbindungen des Eisens und des Nickels mit Kohlenoxyd von LUDWIG MOND, die Stickstoffwasserstoffsäure von CURTIUS, die neuen, in der allen zugänglichen Atmosphäre erst jetzt gefundenen, nicht weniger als sechs Elemente Argon, Helium, Metargon, Neon, Krypton und Xion von RAMSAY, die künstliche Darstellung des Diamanten, die Carbide, Selenide und Boride von MOISSAN.

Dieser experimentelle Erfolg hängt zum Teil, und das sei hier ausdrücklich betont, mit der Umgestaltung zusammen, welche sich gerade jetzt in der technischen Chemie vollzieht, nämlich die Anwendung der Elektrizität als Arbeitsquelle, die in erster Linie wieder der anorganischen Chemie zu gute kommt und zu gute kommen muß. Betrachten wir daher die Einzelheiten dieser Anwendung, und heben wir gesondert hervor, was die Elektrizität schon jetzt, einerseits als Quelle höherer Temperaturen, andererseits als Trennungsmittel leistet.

Als Heizmittel brachte die Elektrizität eine Aushilfe von fundamentaler Bedeutung. Die durch chemische Heizmittel, in erster Linie durch die Verbrennung erreichbaren Temperaturen sind bekanntlich ziemlich eng begrenzt, und zwar dadurch, daß die Verbrennung, wiewohl durch hohe Temperatur eingeleitet, sich jedoch bei sehr hoher Temperatur nicht mehr vollzieht. Weit über 3000° kommt man deshalb mit chemischen Hilfsmitteln nicht. Das elektrische Glühen, im bekannten elektrischen Licht, kennt diese Einschränkung nicht, und im elektrischen Ofen sind schon Temperaturen bis etwa 4000° erreichbar.

Die Anwendung dieses Mittels hat auf chemischem Gebiete, speziell in den Händen MOISSAN'S,¹ für die Darstellung wertvoller und wichtiger Körper ganz neue Wege geöffnet. Daß dieselben in erster Linie der anorganischen Chemie zu gute kommen, liegt auf der Hand. Hohe Temperatur bildet nicht, sondern zerstört die feingebauten Komplexe, deren Studium die charakteristische Aufgabe der organischen Chemie ist. Unsere eigene Existenz, die

¹ „Four électrique“. Deutsch von ZETTEL.

sich hauptsächlich auf die Wechselwirkung solcher feinen Gebilde gründet, hält nicht einmal bis 50⁰ aus. Die Kohlenwasserstoffverbindungen, welche im elektrischen Ofen erhalten werden, wie Karborundum (Siliciumkarbid) und Calciumkarbid, haben daher für den wissenschaftlichen Ausbau der organischen Chemie keinen Wert. Nur die Technik erhielt im Karborundum ein geschätztes Schleifmaterial und im Calciumkarbid eine neue Lichtquelle.

Wenden wir uns nunmehr zur Elektrizität, als Trennungsmittel, zur Elektrolyse. Schon die wörtliche Umschreibung zeigt, daß die wesentlich dem Aufbau, der Synthese, zugerichteten Bestrebungen der organischen Chemie durch ein neues Trennungsmittel nur indirekt gefördert werden können. Hierzu kommt noch, daß die Mehrheit der organischen Verbindungen nicht zu den Elektrolyten, den, meistens salzartigen Körpern gehören, die in erster Linie der Spaltung durch Elektrolyse fähig sind. Dr. ELBS¹ hat dies alles in seinem Vortrag zu Heidelberg über die Elektrolyse in der organischen Chemie klar ins Licht gestellt. Wie anders auf anorganischem Gebiete, im kleinen wie im großen.

Im kleinen sehen wir, speziell unter den Auspicien CLASSEN's, eine Umgestaltung und Vereinfachung in der anorganischen quantitativen Analyse vor sich gehen. Die Abscheidung der meisten Metalle in zur Wägung geeigneter Form gelingt unter Anwendung einer geeigneten Stromintensität; deren Trennung gelingt nach KILIANI² und FREUDENBERG³ unter Anwendung einer geeigneten elektromotorischen Kraft, und kürzlich gelang Herrn SPECKETER⁴ auch die schwierige Trennung der Halogene in entsprechender Weise. Kurz, es scheint hier für die anorganische Analyse ein Schritt gethan zu sein, wie seinerzeit durch LIEBIG bei der Neugestaltung der Elementaranalyse auf organischem Gebiete.

Die Anwendung der Elektrolyse im großen kommt ebenfalls wesentlich der anorganischen Technik zu gute. Wir erwarten in dieser Hinsicht in der nächsten Sitzung der elektrochemischen Gesellschaft zu Aachen eine ausführliche Statistik seitens Prof. BORCHER's. Hier begnügen wir uns mit einigen Thatsachen aus dem Gebiete der Metallabscheidung,⁵ wobei die Produktion in Amerika stark ins Ge-

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 81.

² *Berg-Hüttenm. Ztg.* 1883.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 97.

⁴ *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 539.

⁵ *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 437.

wicht fällt, und erwähnen, daß 1897 schon etwa ein Drittel des Gesamtkupfers (137 000 000 kg) elektrolytisch gewonnen wurden. Der größte Teil des Silbers und des Goldes werden auf elektrolytischem Wege erhalten. Die Produktion des Natriums (260 000 kg im Jahre 1897) beruht jetzt gänzlich darauf, und der Aufschwung der Aluminiumdarstellung, mit der enormen Steigung¹ von 9500 kg im Jahre 1888 auf 321 000 kg im Jahre 1894, ist ebenfalls darauf zurückzuführen.

Allerdings war für diese größere Aluminiumproduktion kein genügender Absatz zu finden. Dies dürfte sich jedoch ändern, seitdem Dr. GOLDSCHMIDT,² durch eine kleine Modifikation des schon von CLEMENS WINKLER benutzten Verfahrens, im Aluminium ein geeignetes Hilfsmittel zur äußerst leichten Reindarstellung der schwer zugänglichen Metalle im großen Stil vorfand. In der letzten Sitzung der elektrochemischen Gesellschaft in Leipzig sahen wir ohne weitere Hilfsmittel durch geeignetes Anzünden einer Mischung von Aluminium und Chromoxyd in einem Tiegel einen 25 kg schweren Regulus fast chemisch reinen Chlors entstehen. In gleicher Weise bilden sich Mangan, Titan, Wolfram, Vanad, Cerium u. s. w., und auf dem Gebiet der Metalllegierungen scheint hier ein Feld geöffnet zu sein, dessen systematische Bearbeitung vielleicht für die Technik Wichtiges ergeben wird. Aber der anorganischen Chemie kam diese Reindarstellung schon zu gute durch die Ermöglichung der interessanten Untersuchung des Chroms von HITTOFF.³

Sehen wir also die anorganische Chemie belebt durch überraschende Entdeckungen, bereichert durch ein neues präparatives Verfahren von großer Fruchtbarkeit, vereinfacht in analytischer Hinsicht, zugänglich durch leichte Beschaffung des Ausgangsmaterials, so erscheint der Boden ungemein fruchtbar zur Anwendung und Entwicklung der Fundamentalsätze, die eben in den letzten Decennien ihre Durchführung auf chemischem Gebiete finden.

Als KOPP schon im Jahre 1843 sich dahin aussprach, daß dem Zeitalter der quantitativen Forschung erst eine neue Entwicklungsstufe der Chemie nachfolgen würde durch Verschmelzung mit einer anderen Disziplin, sah er voraus, was sich eben in dieser Zeit vollzieht an der Verschmelzung von Chemie und Physik, welche eben

¹ *Jahrb. Elektrochem.* 1, 146.

² *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 494.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 25, 729.

von der neu aufblühenden physikalischen Chemie angebahnt wird. Heben wir daraus als wichtiges Moment hervor die Übertragung der beiden Grundsätze der Wärmelehre auf chemisches Gebiet und in wie weit es gelang, daraus Konsequenzen abzuleiten, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind, und was sich bei dieser Prüfung ergab.

Die Probleme, welche in dieser Weise gelöst werden, gehören zu den wichtigsten unseres Gebietes, bekommen aber eine Lösung, die mit unseren atomistischen und strukturellen Auffassungen bis dahin so wenig direkt zusammenhängen, daß sie dem in dieser Schule ausgebildeten Chemiker öfters nicht zusagen. Gerade aber dadurch eröffnet sich die Aussicht, daß auf diesem Wege Probleme, auch biologische Probleme, zur Lösung gelangen werden, die außer dem Bereich der Konfigurationslehre liegen.

Verfolgen wir das Gewonnene den Nutzen nach, so stellt sich von selber heraus, daß wiederum wesentlich die anorganische Chemie gefördert wird.

Wir haben in erster Linie das fundamentale Affinitätsproblem zu erwähnen. Die Wärmelehre ist außer stande, die Affinitätsäußerungen auf gegenseitige Atomwirkung zurückzuführen, sondern sie verfolgt das Spiel der Affinitäten messend in seiner Wirkung nach außen und stellt fest, daß als Maß der Affinität nicht etwa die Reaktionsgeschwindigkeit oder die Reaktionswärme anzusprechen ist, sondern die Arbeit, welche die Reaktion im Maximum leisten kann. In einigen Fällen ist dies einleuchtend: nehmen wir Reaktionen, die unter Volumvergrößerung erfolgen, etwa die Vereinigung von Kupfer- und Calciumacetat, zu einem Doppelsalz. Thatsache ist, daß diese Umwandlung, falls im geschlossenen Gefäße vor sich gehend, die Gefäßwand zertrümmert. Thatsache ist aber auch, daß ein gewisser Gegendruck, etwa in Cylinder und Kolben, diese Umwandlung hemmt, und SPRING¹ stellte fest, daß darüber hinaus bei mehreren Tausend Atmosphären umgekehrt das Doppelsalz gespalten wird. Dieser Grenzgendruck steht offenbar mit der Affinität, als Kraft betrachtet, im engsten Zusammenhang, und die Affinität als Arbeit ist eindeutig bestimmt durch die mechanische Arbeit, welche beim Maximalgendruck durch die Reaktion geleistet wird.

Vollbringt die Reaktion ihre Maximalarbeit in anderer, etwa elektrischer Form, wie beim Zinkkupferschwefelsäureelement, oder im COHEN'schen Umwandlungselement,² so läßt sich dieselbe auch hier messen und steht mit der elektromotorischen Kraft in einfachem Zusammenhang. Sie zeigt sich gleich und muß sich gleich zeigen mit der mechanischen Arbeit, die geleistet wird, falls z. B. der aus

¹ *Z. anorg. Chem.* **10**, 188. ² *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 53 u. 535; **16**, 453.

dem Zinkkupferelement entwickelte Wasserstoff unter dem von NERNST und TAMMANN¹ bestimmten Maximalgegendruck einen Kolben hebt.

Auffassungen von großer Tragweite sind hiermit gewonnen. Wir haben ein einwurfsfreies Prinzip der Reaktionsvoraussagung:

Eine Umwandlung wird nur dann vor sich gehen können, falls sie im stande ist, eine positive Arbeitsmenge zu leisten; ist diese Arbeitsmenge negativ, dann wird die Umwandlung nur im umgekehrten Sinne vor sich gehen können; ist sie Null, dann weder im einen, noch im andern.

Diese Arbeit und damit die Reaktionsmöglichkeit läßt sich aber bei gegebener Reaktionsgleichung berechnen, falls nur für jeden der auftretenden Körper die Arbeit ein- für allemal ermittelt ist, welche dessen Bildung aus den Elementen leisten kann, ausgedrückt z. B. in Kalorien. Diese „Bildungsarbeit“ führt durch einfache Addition und Subtraktion, wie bei der Berechnung einer Wärmeentwicklung, zur „Umwandlungsarbeit“, deren Zeichen die Möglichkeit der Umwandlung beherrscht. Allerdings ist eine derartige Bildungsarbeit nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom jeweiligen Zustand (gelöst oder ungelöst, Lösungsmittel und Konzentration) abhängig.

Das hiermit gegebene umfassende Arbeitsprogramm, worauf auch OSTWALD in seiner Nürnberger Rede über das Chemometer² hinwies, wurde neulich von NERNST und BUGARSKY³ für die Quecksilberverbindungen bis zu einer gewissen Höhe durchgeführt. Und erwähnt sei, daß aus diesem Prinzip der Reaktionsprognose sich voraussehen läßt, daß Kalomel von Kali zersetzt werden muß, wiewohl die Umwandlung unter Wärmeabsorption vor sich geht.

In zweiter Linie haben wir einen Fundamentalsatz gewonnen für die Reaktionen, die sich nur zum Teil vollziehen durch Eintreten der entgegengesetzten Reaktion und dann zu einem Zustande sog. chemischen Gleichgewichts führen, wie bei der Verbindung von Jod und Wasserstoff und bei der Etherifikation, welche sich bekanntlich nur teilweise vollziehen. Wesentlich ist, daß in derartigen Fällen während der Reaktion und wegen der Reaktion Konzentrationsänderungen eintreten, die eine Änderung resp. Abnahme der Umwandlungsarbeit veranlassen, dieselbe schließlich auf Null zurückführen, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit allmählich kleiner und schließlich ebenfalls Null wird. Bei der Vereinigung

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 9, 1.

² *Ebendasselbst* 15, 399.

³ *Z. anorg. Chem.* 14, 145.

z. B. von Kupfer- und Calciumnitrat zum Doppelsalz findet eine derartige Konzentrationsänderung nicht statt; die Reaktion vollzieht sich dementsprechend entweder gar nicht oder ganz bis zu Ende. Bei der Vereinigung von Jod und Wasserstoff dagegen entspricht die zunehmende Konzentration des gebildeten Jodwasserstoffs einer allmählich ansteigenden Gegenkraft, die schliesslich die Reaktion zum Stillstand bringt.

Damit ist aber ein weiteres Prinzip der Reaktionsvoraussagung gewonnen von vielseitiger Anwendbarkeit. Der Punkt, wobei eine Reaktion zum Stehen kommt, lässt sich aus der Umwandlungsarbeit berechnen. Und eine glänzende Bestätigung wurde ganz neulich in dieser Beziehung von BREDIG und KNÜPFER¹ gebracht, indem auf Grund von Messungen elektromotorischer Kräfte genau festgestellt wurde, wann die doppelte Zersetzung von Thalliumchlorid und Kaliumrhodanat zum Stillstande kommt.

Aber auch die Änderungen, welche die Umwandlungsarbeit durch Änderung von Temperatur, Druck und Mengenverhältnissen erleidet, sind der Wärmelehre rechnerisch zugänglich und damit die Gleichgewichtsverschiebungen, welche die genannte Änderungen veranlassen. In qualitativer Hinsicht sei dies bezüglich hervorgehoben, dass diese Verschiebung immer derart stattfindet, dass Abkühlung das unter Wärmeentwicklung sich Bildende begünstigt, bis schliesslich beim absoluten Nullpunkt sämtliche Reaktionen in diesem Sinne vollständig verschoben sind. Dann wird also die Reaktionsrichtung von der „Umwandlungswärme“ beherrscht; letztere ist eben auch beim Nullpunkt der „Umwandlungsarbeit“ gleich.

Übersehen wir die Arbeiten über Gleichgewichtszustände von ROOZEBOOM,² MEYERHOFFER u. a.,³ die unter diesen und derartigen Entwicklungen entstanden sind, so haben sie zunächst noch einen sehr bescheidenen, aber dennoch eigentümlichen Charakter. Gleichgewichtsverhältnisse einfachster Art, unter Einfluss von wechselnder Temperatur- und Mengenverhältnissen, sie liegen am nächsten: gesättigte Lösungen, Hydrate, Doppelsalze; dann aber, und das ist das Eigentümliche, in einer so erschöpfenden Weise durchforscht, dass von jedem Körper nicht nur die Existenz, sondern auch die Existenzbedingungen festgestellt sind. Zwei sog. Umwandlungstemperaturen schliessen meistens das Existenzgebiet ab: beim Mineral Schönit z. B., indem es sich nach VAN DER HEIDE⁴ bei 92° unter Wasserabspaltung in Kalistrakanit verwandelt, bei — 3° unter

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 255.

² Ebendasselbst **4**, 31.

³ Ebendasselbst **5**, 97.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 416.

Wasseraufnahme in eine Mischung von Kalium- und Magnesiumsulfat. Die zwischenliegenden Verhältnisse und der Überblick z. B. über sämtliche Lösungen, in Berührung womit der Schönit existenzfähig ist, ergibt sich dann an der Hand der bekannten Phasenregel im weitesten Umfange.

Und das möchte ich schliesslich als zweites Merkmal derartiger Untersuchungen beifügen: es werden nicht nur die Existenzbedingungen des einzelnen Körpers festgestellt, sondern auch sämtliche mögliche Verbindungen erhalten, die bei gegebenen Materialien, sagen wir Wasser und einem Salz, möglich sind. So wurden bei Neuuntersuchung des Magnesiumchlorids nach diesem Gesichtspunkte nicht weniger als sechs verschiedene Hydrate isoliert.

Die so ausgebildete Forschungsweise hat viele Ähnlichkeit mit der kartographischen Aufnahme eines Gebietes, wo früher nur so einzelne Städte und Dörfer besucht wurden. Und in nicht allzu ferner Zeit dürfte auf diesem Wege die anorganische Chemie für die Geologie thun, was sie bei der Darstellung der Einzelminerale für die Mineralogie that.

Die Aussichten, welche sich hiermit für die Chemie selbst eröffnen, werden voraussichtlich wohl in erster Linie dem anorganischen Gebiete zu gute kommen, da bei der Durchführung auf organischem Gebiete meistens zwei Hindernisse auftreten. Es ist einerseits der große Formenreichtum: ein einfaches Körperpaar, wie Kohlen- und Wasserstoff, giebt zu einer endlosen Reihe von Verbindungen Veranlassung. Andererseits ist es aber die ganz besondere Trägheit auf dem Gebiete der organischen Umwandlungen, welche veranlaßt, daß mögliche Vorgänge entweder sehr langsam stattfinden oder ganz ausbleiben. Die Wärmelehre steht hier in ihrer Anwendung wie vor einer höchst komplizierten und bis zur Unbrauchbarkeit verrosteten Dampfmaschine.

Aber noch in einer anderen Richtung hat die Anwendung der Wärmelehre sich auf chemischem Gebiete geltend gemacht, indem sie sich der molekularen Auffassung, mittels des AVOGADRO'schen Satzes anschloß. Hier hat eben die physikalische Chemie der Jetztzeit ihr fruchtbarstes Arbeitsfeld gefunden.

Die Möglichkeit der Molekulargewichtsbestimmung bei gelösten Substanzen (sogar auch bei festen Körpern), zunächst allerdings nur in verdünntem Zustande, ist gegeben durch die sog. osmotischen Methoden. Und damit ist gerade für die anorganische Chemie eine sehr empfindliche Lücke ausgefüllt. Die organischen, vielfach flüchtigen Verbindungen waren meistens dem Molekulargewicht nach

durch die Dampfdichtebestimmung bekannt. Die in dieser Beziehung untersuchten anorganischen Körper waren dagegen Ausnahmen. Eine Arbeit von wenigen Jahren hat genügt, diese Lücke auszufüllen.¹

Wir gelangen so zu unserer letzten Ausführung, zur unumgänglichen Konsequenz dieser osmotischen Methoden, daß die Elektrolyte, also die Salze, Säuren und Basen, in ihrer wässerigen Lösung in eigentümlicher Weise gespalten sind. Über das wie vermögen sich diese Methoden nicht auszulassen, und bekanntlich ist der einzige erfolgreich durchgeführte Erklärungsversuch die von ARRHENIUS gemachte Annahme einer Spaltung in Ionen, wonach z. B. die verdünnte Salzsäure statt Moleküle Chlorwasserstoff resp. negativ und positiv geladene Atome Chlor und Wasserstoff enthalten würde.

Ist es auch noch unmöglich, über diese tief einschneidende Änderung unserer Auffassungen ein endgültiges Urteil zu fällen, so ist es doch Thatsache, daß sich die verschiedensten Eigenschaften der Lösungen qualitativ an der Hand der neuen Auffassungen vollkommen befriedigend deuten lassen; quantitativ wird meistens ein Rechenresultat erhalten, das dem Thatsächlichen sehr nahe liegt, aber bis dahin nicht immer vollkommen befriedigt. Hauptsache für unseren Zweck ist, daß eben aus diesen Gründen von hier aus ein neuer Impuls dem Studium der Lösungen von Salzen, Säuren und Basen, also wiederum in erster Linie anorganischer Verbindungen, zu gute kam und schon eine umfassende Reihe höchst wichtiger Untersuchungen speziell im OSTWALD'schen Laboratorium ins Leben rief.

Eine Schlußbemerkung sei mir noch erlaubt. Indem im Vorangehenden wiederholt betont wurde, daß es meist die anorganische Chemie ist, welche durch die neugewonnenen theoretischen Darlegungen gefördert wird, und daß dies wahrscheinlich vor der Hand der Fall bleibt, so ist damit durchaus nicht gemeint, daß die organische Chemie dabei an Interesse verloren hat. Im Gegenteil, auch hier kann z. B. die Lehre des chemischen Gleichgewichts ihre Anwendung finden, hat dieselbe mitunter schon gefunden; nur des großen Formenreichtums und der Reaktionsträgheit wegen ist eine geeignete Körperwahl nicht leicht. Vielleicht hat es deshalb Wert, bei dieser Gelegenheit auf die höchst merkwürdigen Ferment- oder Enzymwirkungen hinzuweisen, die sich, werden die neuesten Untersuchungen bestätigt, für Anwendung im erwähnten Sinne vorzüglich eignen. Einerseits fand FISCHER,² daß unter dem Einfluß von Fermenten die organischen Umwandlungen in ganz bestimmte Bahnen

¹ Siehe u. a. WERNER, *Z. anorg. Chem.* 15, 1.

² Siehe u. a. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2992.

geleitet werden, was die Verwicklung durch Formenreichtum vollständig ausschließt. Andererseits scheinen hier nach den neuesten Untersuchungen von TAMMANN,¹ DUCLAUX² und speziell von HILL³ Gleichgewichtserscheinungen einzutreten. Schon TAMMANN beobachtete, daß bei Einwirkung von Emulsin das Amygdalin sich nur teilweise spaltet und daß diese Spaltung weiter geht nach Fortnahme der Spaltprodukte. Hätte er umgekehrt die Spaltprodukte zugesetzt, so wäre ihm vielleicht die Synthese des Amygdalins gelungen. DUCLAUX stellte Umwandlungsformeln auf, die ebenfalls auf Eintreffen eines Gleichgewichts hindeuten, und HILL scheint in dieser Weise die Synthese der Maltose aus Glukose durch ein Hefeferment verwirklicht zu haben. Aus theoretischen Gründen muß denn auch, falls ein Ferment bei seiner Wirkung sich nicht ändert, durch dasselbe ein Gleichgewichtszustand und nicht eine totale Ver wandlung herbeigeführt werden und also die entgegengesetzte Reaktion zu verwirklichen sein. Die Frage ist berechtigt, ob (unter Anwendung der Gleichgewichtslehre) Bildung von Zucker aus Kohlensäure und Alkohol unter Einfluß der Zymase beim Überschreiten eines Grenzgedruckes der Kohlensäure stattfindet, und ob auch nicht das Trypsin⁴ im stande ist, unter Umständen, durch die Gleichgewichtslehre gegeben, Eiweiß zu bilden aus den Spaltprodukten, die es selber bildet.

Möchte ich in diesen letzten Auslassungen zu weit gegangen sein, so mögen sie dahingestellt bleiben als Beweis, daß ich noch immer der organischen Chemie ein warmes Herz zutrage.

Und ich möchte schliessen mit dem Wunsch, daß Deutschland, welches auf dem Gebiete der anorganischen Chemie von anderen Nationen überflügelt zu werden droht, und welches durch den Tod von Männern, wie VICTOR MEYER, LOTHAR MEYER, GERHARD KRÜSS und CLEMENS ZIMMERMANN, vor kurzem so viele Kräfte in dieser Beziehung verloren hat, daß Deutschland durch die Richtung, welche die Jünger unserer Wissenschaft sich jetzt wählen, auf anorganischem Gebiete alsbald wieder an entschieden führende Stellung kommt.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **18**, 426.

² *Bull. de l'Institut Pasteur*, **1898**.

³ *Trans. Journ. Chem. Soc.* **1898**, 634.

⁴ KOSSEL, *Zeitschr. physiol. Chem.* **1898**, 165.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1898.