Neue chemische Theorie;¹⁾

von

Ludwig Zeschko.

Diese neue Theorie ist die Vereinigung der jetzt herrschenden unitaren „Strukturtheorie“ mit der bisher von letzterer als unrichtig angesehenen und behandelten „Theorie des chemischen Dualismus“ und ist die wirkliche „Lösung“ eines „Problems“ im höheren Sinne neuphilosophischer Begriffsbestimmung.

Ihr ist demnach nicht bloß die materielle — um nicht zu sagen materialistische — Tatsache des „Atomes“, wie bisher, sondern in selbständiger ursprünglicher — nicht abgeleiteter — Begriffserfassung, auch das zwischen den Atomen in ihren Valenzkräften, jedoch ohne Aufgabe ihrer doppelten materiellen Grundlage je zweier Atome, Tätige — Dyne —: der elementarste Bestandteil der „Verbindungen“ oder „Molekeln“, die daher in diesem Betracht Gesamtheiten von Dynen oder Bindungen, Bindungsgattungen, also „dynische“ Größen sind. Dieser in erster Linie „statische“ Gesichtspunkt wird auch in der nächsten Arbeit — Physikochemie — bei der stöchiometrischen Behandlung der chemischen Verbindungen durchgeführt werden: Die Atomkonstanten werden zu Dynenkonstanten.

Ätzkali KOH gliedert sich statisch nicht K.OH oder KO.H — das sind dynamische oder prozessuelle Gliederungen —, sondern $K\overset{\circ}{O}H$: so, daß die Molekel dieses Stoffes tatsächlich aus den beiden dynischen Gattungen des Kaliumoxydes $\frac{K_2O}{2}$ und des Wasserstoffoxydes oder Wassers $\frac{H_2O}{2}$ besteht, wie dies die dualistische Theorie in unbewußter Erfassung der chemischen „Statik“ behauptet hatte; und so, daß sie andererseits gleichwohl unitar konstituiert ist. Ätzkalk ist konstituiert:

¹⁾ Einige kurze Mittheilungen aus der in sich abgeschlossenen ersten Hälfte des demnächst unter dem gleichen Titel erscheinenden Buches.

Diese „dynische“ Auffassung erst begründet die „statische Chemie“ als solche, deren Standpunkt durch die Theorie des Dualismus und die Suche nach der „absoluten“ Konstitution im geschichtlichen Entwicklungsgange der chemischen Theorie anfänglich sichtlich erstrebt war, der aber erst jetzt gesichert ist, denn die allein herrschend gewordene, in der Strukturtheorie zur Geltung gekommene oder in ihr betätigte „rationelle“ Auffassung ist die des dynamischen oder Prozeßstandpunktes.

Die bisherige Benennung, wie Kaliumhydroxyd oder Calciumhydroxyd, gehört nur der dynamischen Chemie — Prozeßchemie — an. Für die statische Chemie — der eigentlichen Konstitutionschemie — muß die Berzelius'sche Nomenklatur wieder und im gesamten Gebiete der Chemie aufleben gemacht werden.

Zum Behufe der gründlichen und allseitigen Durchführung des Dualismus innerhalb des unitären Systems ist folgende Änderung der Valenzen der Grundstoffe von Nöten; in der neuen Theorie sind:

2-wertig: H, K, Na, Li u. s. w., die Halogene Fl, Cl, Br, J: überhaupt die bisher einwertigen.

4-wertig: C, Si u. s. w.; O, S, Se, Te; Pt, Pd . .; Mg, Ca, Ba, Sr u. s. w., kurz: die bisher vier- und die bisher zweiwertigen.

6-wertig: N, P, Sb, As; Al, Cr u. s. w.: die bisher dreiwertigen.

Das Hervorstechendste der neuen Valenzlehre ist die überall, durch das ganze Gebiet der Chemie konsequent, ohne jegliche Ausnahme durchgeführte Konstanz der Valenz.

A) Kurze Betrachtung einiger der typischen, durch die neuen Valenzen gegebenen Verhältnisse der Grundstoffe mit Ausnahme des Kohlenstoffes.

Der Salmiak oder das bisher sogen. Chlorammonium NH_4Cl ist als „Chlorwasserstoff-Ammoniak“

¹⁾ Die punktierte, durch die Atome hindurchgehende Linie ist eine dynische oder statische, die volle zwischen den Atomen die ihr ent-

unitar und dual — also beides kopulativ und nicht mehr alternativ — konstituiert. Ebenso das Schwefelammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ als „Schwefelwasserstoff-Zweifachammoniak“:

Ammoniumhydroxyd als „Ammoniak-Wasser“

Durch die neue Valenzlehre werden die „Kristallwasserverbindungen“ als unitar — und dual — gebildet darstellbar. Z. B. $\text{ClH} + 2\text{H}_2\text{O}$:

Die neue Theorie gibt der „Associationstheorie“ der Lösungen der sogen. „Elektrolyte“ die nötige theoretische Grundlage, denn ebenso wie bei den Kristallwasserverbindungen vollzieht sich ganz leicht die chemische Vereinigung von Säuren, Basen und Salzen mit Wasser in ihren „Auflösungen“. Diese theoretische Möglichkeit der Vereinigung von chemischen Lösungsmitteln und gelöstem Stoff zu einem einheitlichen chemischen Körper verleiht der Associationstheorie eine bedeutende Stütze gegenüber der jetzt noch herrschenden „elektrolytischen Dissociationstheorie“. Ihr „Erweis“ wird jedoch auf anderem direkten Wege in der weiteren, der Physikochemie gewidmeten Arbeit erbracht werden.

B) Kohlenstoff- oder organische Chemie.

Nicht Methan CH_4 und Kohlendioxyd CO_2 , die sich empirisch, da sie gesättigt sind, als „normale“ Verbindungen aufgedrängt hatten, sind maßgebend für die Valenzbestimmung

sprechende dynamische oder Prozeßlinie: beide scheiden die Qualitäten, aus welchen die Verbindung, die Molekel zusammengesetzt ist: jene dynisch, diese dynamisch.

ihrer Elemente, sondern das Äthylen C_2H_4 und das Kohlenoxyd CO .

Erstere und alle Paraffine sind dual konstituiert, d. h. sie bestehen aus zwei verschiedenen Dynengattungen:

1. aus der kohlenwasserstofflichen $(CH_2)_n$ und

2. aus der wasserstofflichen H_2 bezw. sauerstofflichen $\frac{O_2}{2}$.

Z. B.

Ganz allgemein $(CH_2)_n + H_2$.

Die Äthylene besitzen nur eine Dynengattung: die kohlenwasserstoffliche und nehmen daher die Mitte ein:

Die Acetylene sind auch dual zusammengesetzt, besitzen aber im Gegensatze zu den Paraffinen als zweite Dynengattung die dynische Kohlenstoffqualität. Z. B.

Die übrigen einfachen organischen Verbindungen — einfache Derivate — der Paraffingruppe haben an Stelle der dynisch elementaren Wassertoffqualität andere Qualitäten, wie die des Wassers, des Schwefelwasserstoffs, Chlorwasserstoffs, Ammoniaks u. s. w.:

u. s. w.

u. s. w.

An Stelle der Kohlenstoffkette der Strukturtheorie ist die Kohlenwasserstoffkette getreten.

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der übrigen Derivate sind die Halogenisierungsprodukte.

Die in Kopf- und Schwanzende differenzierten Paraffine

geben zwei Reihen isomerer Monohalogene, welchen nur je eine empirische und ebenso nur je eine strukturtheoretisch-rationelle Formel beigelegt werden kann. In

ist es gleichgültig, welches Ende halogenisiert wird. Es findet keine Differenzierung, wie in der neutheoretischen Formel statt. Bei den Halogenverbindungen ist aber experimentell diese Differenzierung tatsächlich vorhanden, indem die Behandlung mit Alkalien den altbekannten, strukturtheoretisch jedoch nicht erklärlichen Unterschied in dem Verhalten der einen Gattung zeitigt, die sich wie ein Salz trägt, indem das Cl leicht auch durch schwache Basen herausgeholt wird — es sind das die Halogenwasserstoffsäureester, in denen das Kopfende halogenisiert ist:

das Cl-Atom also durch Vermittlung der H-Atome mit dem C-Atome verbunden erscheint — während die andere Gattung das Cl selbst unter dem Einflusse der stärksten Basen, der Alkalibasen, nicht herausgibt, weil dasselbe direkt am C-Atome gebunden ist und kein Ester vorliegt:

Dort ist die Verbindung ein organisch abgesättigter Chlorkwasserstoff; hier ein Chlorkohlenstoff. Nur die Derivate der letzteren Gattung entsprechen in den entscheidenden Hauptsachen, wenn auch sonst sehr hinkend, den strukturtheoretischen Aufstellungen, während alle Derivate der ersteren durch die Strukturtheorie ganz ignoriert werden.

Dem Mangel der Strukturformeln steht somit das den experimentellen Tatsachen vollkommen angemessene Verhalten der neuen, der „strukturbinären“ — Zusammenfassung von strukturtheoretisch und binärtheoretisch — befriedigend gegenüber. Dieser Dualismus der empirischen Wirklichkeit gleichwie der des strukturbinären Formelwesens läuft dem Monismus — Einzigkeit — der strukturtheoretischen Aufzeichnungen parallel: Überall muß der Eindeutigkeit der strukturtheoretischen Formeln mit dem Mißtrauen der Zweideutigkeit der zugrunde liegenden experimentellen Wirklichkeit wachsamem Sinnes begegnet werden.

Das gesättigte und sich daher dem empirischen Standpunkte — Induktion — gegenüber als „normal“ gerierende NH_3 steht auch im Verdachte dualer Konstitution d. i. der Zusammensetzung aus zwei Bindungsgattungen in Analogie zum Methan. Im Falle der Bestätigung dieser Vermutung würde die N-Gruppe auch 2-wertig werden. Die diesbezüglichen Nachforschungen durch das ganze Gebiet der Chemie hindurch sind jedoch noch nicht zum Abschlusse gebracht und werden Gegenstand weiterer Mitteilungen sein.

Der Schwerpunkt des „Erweises“ der neuen Theorie liegt in ihrer Erklärungsfähigkeit für die metameren Isomererscheinungen durch das „chemische“ Mittel der verschiedenen Bindungsweise.

Metamerie. Intermolekelchemie.

Die Isomerie, bei welcher die Molekelgröße sich nicht ändert, hat Berzelius im Gegensatze zur „Polymerie“ „Metamerie“ genannt. In dieser sind erstlich Stoffe von

verschiedenen chemischen, hauptsächlich aber sehr verschiedenen physikalischen — optisches Drehungsvermögen ausgenommen — Eigenschaften, zweitens aber Stoffe von wenig bis gar nicht verschiedenen übrigen Eigenschaften, jedoch von — entgegengesetzten — optischem Drehungsvermögen: immer durch je ein und dieselben Strukturformeln einheitlich zusammengefaßt, und ist so aus einer Not scheinbar eine Tugend gemacht. Die Not bestand für die Strukturtheorie darin, für verschiedene Verbindungen nicht nur je eine empirische, sondern ebenso auch immer nur eine rationelle Formel zur Verfügung zu haben, für die großen Verschiedenheiten der ersten Gruppe, welche auch durch großen Energieverkehr beim Übergang der Metameren ineinander angezeigt sind, keine „rationelle“ Erklärung derselben übrig zu haben, so daß in diesem besonderen Falle die rationellen Formeln wieder auf das Niveau bloß empirischer Formeln herabsanken und in rationeller Hinsicht, ebenso wie die empirischen versagten. Um diesem sehr fühlbar gewordenen Mangel zu begegnen, suchte man hier das „Rationelle“ notgedrungen nicht in der „Verbindungsweise“ wie bis dahin — denn da ließen die Strukturformeln keine theoretische Ausbeute mehr zu — sondern dort, wo allein noch etwas zu holen war: in der geometrischen oder räumlichen Anordnung bei ganz gleichen Bindungsverhältnissen und ergänzte so die Strukturchemie durch die Wissenschaft der „Stereochemie“, die sich jener solcher Gestalt förmlich überordnete, als stellte sie gleichsam eine höhere Stufe vor. Die Isomerie der ersten Gruppe ward zur Stereoisomerie der Äthylenderivate — Alloisomerie — und jene der zweiten Gruppe zur Stereoisomerie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms — optische Isomerie. —

Bei der Alloisomerie — z. B. der Maleinsäure und Fumarsäure

sind größere, zusammengesetzte Gruppen, wie Carboxyl-, Methyl- u. s. w. -Gruppen — gegenüber den einfachen H-Atomen — entweder auf derselben Seite einander nahe, oder sich axial gegenüber und also von einander entfernt gelagert. Diesem Unterschiede der „Nähe oder Ferne“ größerer durch die Atom-

komplexe dieser Gruppen repräsentierten Massen wird auch der verschieden große Energiegehalt zugeschrieben. Dieser im Übrigen ganz und gar unzureichende Erklärungsgrund für den großen Energieverkehr bei Übergang der Alloisomere ineinander scheint aber im besonderen Falle der Malein- und Fumarsäure nicht ernst genommen zu sein und scheint, im vielleicht nicht bewußt gewordenen Konflikte mit einem anderen Gesichtspunkte, das Kürzere gezogen zu haben. Um nämlich die bei der Maleinsäure experimentell vorliegende Tatsache der Wasserabspaltung und Anhydridbildung beim Erhitzen durch die Formel zum Ausdruck zu bringen, hat man der Maleinsäure die Formel zugewiesen, welche dieses Verhalten durch die Nähe der Hydroxyl- bzw. Karboxylgruppen rechtfertigte. Damit ist man aber dem Widerspruche verfallen, der energiereicheren Maleinsäure die energieärmere Formel zugeschrieben zu haben: denn der größeren Nähe der in Frage kommenden beweglichen Massen — Karboxylgruppen — kann nur der kleinere Energiegehalt entsprechen. Experimentell kommt aber letzterer — der kleinere Energiegehalt — der Fumarsäure und nicht der Maleinsäure zu. Brächte man aber bei der Verteilung der Formeln an die experimentell gegebenen Säuren diesen energetischen Gesichtspunkt zur Geltung, so wäre der Anhydridbildung gerade der Maleinsäure durch die strukturtheoretische bzw. stereochemische Formelgebung widersprochen.

Die neue, die Strukturbinärtheorie hat dagegen folgenden plausibleren, weil „chemischen“ Erklärungsgrund für den bedeutenden Energieunterschied der ineinander umwandelbaren Metameren. Da ihr der Fall der Kroton- und Isokrotonsäure wegen der theoretisch nur einmal gesetzten Möglichkeit der metameren Umwandlung eines maßgeblichen näheren Bestandteiles der Verbindung näher liegt, so soll die Metamerieursache an diesen Säuren erläutert werden. Ihnen kommen folgende Formeln zu:

Ihr Unterschied liegt in den durch die Quer- oder Transversalstriche herausgehobenen näheren Bestandteilen der „Umsetzungsgruppen“:

Erstere besitzt drei kohlenoxydische Dynenpaare. Letztere dagegen nur ein solches, in der Mitte gelegenes, das, da es in beiden Gruppen sich gleich bleibt, auch in beiden Gruppen weiter nicht in Betracht kommt; die beiden anderen sie umgebenden peripheren sind hingegen die elementaren Dynen der zwei hier vertretenen Grundstoffe des „Kohlenstoffes“ C_2 und des „Sauerstoffes“ O_2 . Deren „materielle“ Elemente C und O setzen überhaupt beide „Umsetzungsgruppen“, in den beiden hier allein in Frage kommenden „veränderlichen“ dynischen Bestandteilen oder kurz Dynen zusammen und zwar einmal in ihrem „verbundenen“ Zustande als kohlenoxydische Dynen $2\phi:\phi$ und dann in den beiden „getrennten“ Zuständen ihrer grundstofflichen Dynen, der kohlenstofflichen $\phi:\phi$ und der sauerstofflichen $\phi:\phi$. Die zweite Umsetzungsgruppe enthält also als dynische Bestandteile das, was sonst je $\frac{1}{2}$ Molekel Kohlenstoff und $\frac{1}{2}$ Molekel Sauerstoff ausmacht, und unterscheidet sich daher von der ersten Umsetzungsgruppe nur dadurch, daß in dieser das chemisch — intramolekularchemisch — verbunden, vereinigt ist, was in jener ebenso chemisch — intramolekelchemisch — geschieden, getrennt ist: daß in dieser aller dynischelementar bezw. elementardynisch vorhandene Kohlenstoff mit allem in gleicher Weise vorhandenen Sauerstoff chemisch associiert, also ersterer durch letzteren oxydiert, verbrannt ist, während in jener entsprechende oder äquivalente Mengen dieser Grundstoffe „elementar“ — dynischelementar — oder „unverbunden“ sind: somit in der Molekel noch nicht oxydierter Kohlenstoff und auch die gerade zu dessen Oxydation benötigte Menge Sauerstoff vorhanden ist, wie zum chemischen Prozesse der Verbrennung bereit vorliegt. Es geht daher hier beim Übergange der beiden darum zusammengehörigen Metameren derselbe chemische Prozeß „innerhalb der Molekel“ vor sich — daher Intramolekelchemie —, welcher extramolekelig, auf zwei Molekeln verteilt

einen wohlbekannten chemischen Vorgang darbietet, mit dem sich von selbst die Vorstellung eines großen Energieverkehrs verbindet. Auf diese Art kann dem Chemiker ein großes Gebiet seiner Wissenschaft heimisch werden, das ihm durch fremde, bloß physikalische Vorstellungsarten gleichsam entführt, entrückt wurde. Jetzt wird der bedeutende Energieverkehr unter solchen Metameren begreiflich und jetzt erst der ganze Vorgang dieser Isomerieerscheinungen befriedigend, weil durch „Bindungsverhältnisse“ oder „chemisch“ erklärt. Die bloße Erklärung durch räumlich verschiedene Lagerungsverhältnisse kann als einseitig bloß physikalische, sich über die chemischen experimentellen Tatsachen hinwegsetzende Erklärung, den Chemiker und auch den Physikochemiker nicht befriedigen.

Auf dergleichen intramolekulare chemische, von großer Energieausgabe begleitete Vorgänge der Gesteinsarten lassen sich die vulkanischen Erdbeben und die Ausbrüche der Vulkane zurückführen.

Hinsichtlich der ausführlichen Begründung und vielseitigen Besprechung des hier nur flüchtig Gestreiften, sowie rückichtlich der vielen übrigen durch den neuen Standpunkt veranlaßten Erörterungen, namentlich auch der zweiten Hälfte des Buches, sei auf das Original verwiesen.

Für das obiger Arbeit zuteil gewordene Entgegenkommen und ihre Förderung sage ich hiermit dem Herrn Professor Dr. E. v. Meyer Dank.¹⁾

¹⁾ Dem Wunsche des Verf., seine eigenartigen Gedanken über die Valenz der Elemente und die Konstitution chemischer Verbindungen in kurzer Zusammenfassung zu veröffentlichen, habe ich erfüllt, damit die Grundzüge seiner „neuen Theorie“, die eine Verschmelzung der dualistischen Auffassung mit der unitarischen erstrebt, zur Kenntnis und Beurteilung der Chemiker gelangen.

Die Annahme von „Dyner“, „Dynengattungen“ und damit zusammenhängend die radikale Umgestaltung unserer Vorstellungen über Valenz regen zum Nachdenken, zur Kritik an. Verf. wird selbst zu erweisen haben, ob seine Auffassung in einzelnen Fällen tatsächlich zu bestätigen ist; seine „Strukturbinärtheorie“ muß sich der Souveränität des Experimentes unterwerfen.

E. v. Meyer.

Laibach, Juni 1903.