vorhandene carbaminsaure Salz im lebenden Organismus eine ähnliche Zersetzung erleiden, etwa durch ein Ferment. Unter dieser Annahme würde sich für die Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper folgender Weg ergeben: Zersetzung der albuminoiden Körper in die längst gekannten Producte: Leucin, Tyrosin, Glycocoll, Ammoniak u. s. w. Diese liefern bei der Oxydation direct und indirect Carbaminsäure, welche mit dem vorhandenen Natron in Verbindung tritt. Das entstandene carbaminsaure Salz aber zerfällt dann unter dem Einfluss irgend eines Fermentes in Harnstoff und kohlensaures Salz. Ich bin noch mit Versuchen beschäftigt, um diese Zersetzung thatsächlich nachzuweisen und behalte mir spätere Mittheilungen hierüber vor.

Leipzig, den 20. Juli 1875.

Zur Verständigung.

Wiederholt habe ich mich in den letzten Jahren über die Moden der modernen Chemie, und über die Oberflächlichkeit, womit chemische Versuche nach gegebenen Schablonen ausgeführt und dann für chemische Untersuchungen ausgegeben werden, so wie über die Unbefangenheit ausgesprochen, womit aus solchen Versuchen die verwegenen Schlussfolgerungen gezogen werden.

Ich habe dabei absichtlich vermieden, Namen zu nennen. Herr Hübner in Göttingen scheint jedoch instinctiv empfunden zu haben, dass meine Ausstellungen und Vorwürfe auch ihn treffen; er hat im 8. Hefte der diesjährigen Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft S. 568 eine „Abwehr“ veröffentlicht von folgendem Wortlaut:

„In neuerer Zeit werden die Chemiker, welche
„den neuesten Ansichten huldigen, sehr häufig der

„Oberflächlichkeit angeklagt und doch scheint mir, werden die Untersuchungen derselben im Durchschnitte immer genauer und sorgfältiger, wie dies von jeder späteren Arbeit den früheren gegenüber selbstverständlich verlangt werden muss.¹⁾“

„Auch über die Aufstellung sehr gewagter Formeln wird geklagt, während auch dieser grosse Fehler eher ab, als zuzunehmen scheint (? H. K.). Zudem wird jeder zugeben, der die Abhandlungen der Vertreter älterer Richtungen liest, dass er auf manche fragwürdige Formel gestossen ist. Ich glaube, es ist nicht gut, wenn solche Beschuldigungen, die das Kind mit dem Bade ausschütten, unwiderlegt, wiederholt von sehr bedeutenden Forschern ausgesprochen werden, und erlaube mir daher, die folgenden, mich betreffenden thatsächlichen Berichtigungen hier aufzuführen.“

„Die Verurtheilung der neueren Arbeiten und worauf ich hier hinweisen möchte, der Art der neueren Untersuchungen ist besonders oft von Kolbe ausgegangen ...“

Diese gegen mich gerichtete Abwehr des Hrn. Hübner nöthigt mich, für die Richtigkeit meiner bisher allgemein gehaltenen Behauptung²⁾, dass die chemische Forschung in Deutschland im Rückgange begriffen sei, dass die frühere gepriesene deutsche Gründlichkeit mehr und mehr der Einseitigkeit, Oberflächlichkeit und Flüchtigkeit Platz mache etc., dass einen hervorragenden Theil der Schuld hieran die Lehrer der Chemie selbst tragen etc., den Beweis zu liefern. Ich beschränke mich für jetzt darauf, blos den Hrn. Hübner selbst zum Zeugen zu nehmen und seine Leistungen für mich sprechen zu lassen.

¹⁾ Sollte Hr. Hübner wirklich meinen, seine an Einseitigkeit und Gedankenarmuth reichen Arbeiten seien genauer und sorgfältiger ausgeführt, als Wöhler's und Liebig's Untersuchungen über die Benzoylverbindungen und als die aller derer, die von ihm über diesen Gegenstand gearbeitet haben?

²⁾ S. dies Journal [2] 8, S. 417 ff.

Ich mag denen, welche sich für diese Frage interessieren, nicht zumuthen, die Publicationen, welche Hr. Hübner allein oder in Gemeinschaft mit seinen Schülern während der letzten Jahre in den Annalen der Chemie niedergelegt hat, aufmerksam zu lesen, um sich ein Urtheil zu bilden. Diese Publicationen sind eben nicht zu lesen, weil Inhalt und Form gegen die ersten Regeln der Logik und des Styles verstossen, und weil der Verfasser überhaupt nicht klar und logisch zu denken gelernt hat. Ich bitte die Fachgenossen, aus einer der letzten Abhandlungen des Hrn. Hübner, welche er im Sommer 1873 in den Annalen der Chemie Bd. 169, S. 56 ff. veröffentlicht hat, nur Einiges aufmerksam und mit dem ernstesten Willen zu lesen, den Inhalt zu begreifen. Um dem Leser diese Lectüre zu erleichtern, lasse ich hier den wörtlichen Abdruck mehrerer Seiten daraus folgen.

Seite 58 und 59 ist Folgendes zu lesen:

Das flüssige hier untersuchte Bromtoluol ist von dem krystallisirten sehr scharf durch seine ihm eigenthümliche Sulfisäure unterschieden, und da es nur eine Sulfisäure liefert, so muß ein Wasserstoffatom in ihm, wie gesagt, besonders geneigt sein sich durch saure Bestandtheile vertreten zu lassen.

Lassen wir nun folgende Annahmen gelten, so ergeben sich folgende Beziehungen für die Lage der Bestandtheile (CH_3 , Br, SO_2OH) im Benzol. Es läßt sich dann angeben, ob diese Bestandtheile benachbart oder möglichst fern oder in einer mittleren Lage zwischen diesen zwei äussersten Lagen zu einander liegen.

Nehmen wir zunächst nur um die Verhältnisse anschaulich zu machen an:

1. Das Benzol habe eine der von Kekulé aufgestellten Formeln oder doch eine sehr ähnliche, da diese Formeln alle Eigenschaften des Benzols umfassen, besonders wenn man mit Kekulé die Kohlenstoffatome des

Benzols zu den benachbarten Kohlenstoffatomen hin gleichartig gebunden erachtet¹⁾).

2. Es giebt nur je drei isomere Abkömmlinge vom Benzol mit je zwei von Wasserstoff verschiedenen Bestandtheilen, (also nur je drei isomere Abkömmlinge vom Toluol mit einem von Wasserstoff verschiedenen Bestandtheile).

3. Die Salicylsäure und die Verbindungen, welche sich durch Vertretung ihrer COOH- und OH-Gruppe bilden lassen, gehören in die sogenannte Orthoreihe (1:2).

4. Das Brom vertritt, wenn es auf Toluol einwirkt, dieselben Wasserstoffatome wie die Schwefelsäure und die Salpetersäure, wenn diese auf Toluol einwirken.

Weiter steht in dem Kapitel, welches von „Gesetzmässigkeiten im Krystallwassergehalt; sogenannte Molekularverbindungen; Werthigkeit“ handelt, S. 64 bis 69 Folgendes:

Man pflegt jetzt zu unterscheiden zwischen chemischen Verbindungen, bedingt durch die sogenannte Werthigkeit der Grundstoffe, und zweitens Molekular-Anlagerungen, d. h. eine Vereinigung durch eine Anziehung, die von gesättigten Verbindungen ausgeht.

Diese zweite Art der Verknüpfung ist meiner Ansicht nach jedenfalls immer noch eine chemische Vereinigung, d. h. eine solche, die bedingt wird durch Anziehung von als Einheit auftretenden kleinen Massen, die sich daher in bestimmten Verhältnissen vereinigen, nicht aber wie bei den sonstigen Molekularanziehungen durch die Gesamtwirkung willkürlich zu verändernder Massen; z. B. durch Zusammenpressen der Stoffe, d. h. indem man mehr Atome als vorher in ihren gegenseitigen Wirkungskreis drängt (wie dies bei Aenderung der Dichtigkeit und Festig-

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit sei es mir zu bemerken gestattet, dass meiner Ansicht nach die unserem thatsächlichen Wissen weit voraus-eilende Auffassung der Formeln als Bewegungsgesetze nicht zwei oder unendlich viele Formeln einschliesst. Das Bewegungsgesetz ist dann eben die Formel, nicht aber eine bestimmte Lage der Atome, ebenso wenig wie die verschiedenen Lagen eines bewegten Senkels verschiedene Senkelgesetze bedingen.

keit vieler Stoffe geschehen kann); oder durch das Einlagern in Zwischenräume, vielleicht unter Mitwirkung einer Art von Massenanziehung auch wohl äusserer Druckwirkungen, sowie man sich den Hergang beim Lösen denken kann.

Also auch hier bei den sogenannten Molekular-Verbindungen verbinden sich durch die Natur der Stoffe bedingte Einheiten in bestimmten Verhältnissen. Fragen wir, wo kommen diese den chemischen Kräften ganz gleichartig wirkenden Bindungskräfte dieser Verbindungen her, so werden wir gezwungen den Atomen diese Kraftwirkungen zuzuschreiben, da jede Massenwirkung mit Kräften begabte Einheiten voraussetzt. Die Atome waren also vordem für diese Verhältnisse nicht vollständig gebunden oder nur in leicht (ohne Spaltung) sich lösender Art verknüpft, sie konnten also noch Bestandtheile aufnehmen; ein oder viele Atome der Verbindung konnten andere Atome aufnehmen, oder wie dies auch bei anerkannten chemischen Verbindungen vorkommt, es konnte durch die vereinte Wirkung gleicher oder verschiedenartiger Atome auf ein hinzutretendes Atom eine Verbindung entstehen. Wollen wir also nicht ganz künstliche Annahmen machen über die Herkunft der nach Art der chemischen Kräfte wirkenden Anziehungen von (für andere Verhältnisse) sogenannten gesättigten Verbindungen, so müssen wir die Bindungskraft auf die Atome zurückführen. Damit fallen die Molekular-Verbindungen mit einer Art der gewöhnlichen chemischen Verbindungen zusammen, und zweitens müssen wir dann den chemischen Atomen aber nur unter verschiedenen Verhältnissen verschiedene Werthigkeit zuschreiben.

Es wird häufig befürchtet, dass wenn diese zweite Annahme richtig ist, der Begriff der Werthigkeit unsicher wird, es würde dies natürlich für die Erkenntniss dieser Verhältnisse vollständig nebensächlich sein. Diesem Glauben möchte ich aber entgegentreten durch folgende Darlegung meiner Ansicht über die Werthigkeit.

Die Werthigkeit drückt die Anzahl der Haftpunkte

(Pole) chemischer Atome im Gaszustand aus (d. h. in dem letzten Zustand, in den die auseinander rückende Wärme die Stoffe zu versetzen vermag), gemessen durch irgend eine gemeinsame Einheit.

Man kann sich nun denken, dass bei den einfachsten Verbindungen, die nur aus zwei Grundstoffen bestehen, im Gaszustand beim Erhitzen bis vor dem Zerfall in die Grundstoffe nur die stärksten Anziehungskräfte zur Wirkung kommen. Wir stellen also in diesen sicher bestimmten Grundlagen die Anzahl der stärksten Anziehungskräfte zwischen zwei Grundstoffen fest, und zwar hat man bisher keinen Grund, diese Kräfte für ungleich gross zu halten. Wir bestimmen aber hierdurch nicht die Gesamtzahl der Haftpunkte auch für niedere Wärmegrade. Bei Verbindungen mit mehr als zwei Grundstoffen kann die Wirkung der Atome auf einander zu verschiedenartig sein, um hier benutzt werden zu können.

Diese stärksten Anziehungswirkungen können nun entweder wirklich kräftiger sein als die übrigen, müssen dann aber immer in derselben Reihenfolge sich sättigen und Umlagerungen bedingen, wenn nicht die stärksten Anziehungskräfte sich gegenseitig binden, damit nicht verschiedenartige Sättigungen der schwachen und starken Zugkräfte durch dieselben Atome nicht beobachtete Isomerien anzeigen. [z. B. $\text{PCl}_3 \cdot \text{Br}_2$ verschieden von $\text{PCl}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{ClBr}$ u. s. w.]

Wahrscheinlicher ist wohl, dass alle die Zugkräfte gleich stark sind, bei der Vereinigung von zwei Grundstoffen in verschiedenen Verhältnissen aber eine gewisse Anzahl der Kräfte nur kräftiger erscheint, da die wachsende Abstoßung der in grosser Anzahl zugeführten gleichen (oder chemisch gleichartigen) Grundstoffe eine Grenze schaffen muss, bei deren Ueberschreitung ein Theil derselben sich ablöst. Die die Zerlegung einer Verbindung unterstützenden Wirkungen können natürlich diese Grenze verschieben.

Die letzte Grenze der Werthigkeit für die höchsten Wärmegrade ist als sichere Grundlage wesentlich nur

für die bekanntesten Grundstoffe bestimmt, ihr Zuwachs an Werthigkeit für andere Verhältnisse (niedere Wärme-grade) kann überall, da wo man das Atomgewicht der atomreicheren Verbindung oder den hinzutretenden Zuwachs bestimmen kann, festgestellt werden.

In späteren Zeiten wird man daher wahrscheinlich viel genauer das verschiedene Verhalten der Grundstoffe zwischen verschiedenen Wärmegrenzen angeben müssen.

Die so bestimmten stärksten Werthigkeiten brauchen aber nicht die kleinste Anzahl der auftretenden Werthigkeiten auszudrücken, denn man kann einem Grundstoffatom andere Grundstoffatome, die es bei dem Wärmegrad bis vor der gänzlichen Auflösung der Verbindung festhalten kann, durch andere Mittel, z. B. starke chemische Anziehungskräfte und starke Hitze, ganz oder theilweise entziehen. So geht die Kohlensäure durch Glühhitze mit Kohlenstoff in Kohlenoxyd über. Wir haben also im Kohlenoxyd eine ungesättigte Verbindung, in der der Kohlenstoff ungesättigter ist als der Kohlenstoff, wenn er sich selbst bei den höchsten Wärmegraden mit einem im Ueberschuss zugeführten Stoff vereinigt. Die Verbindungs-unfähigkeit des Kohlenoxydes bei niederen Wärmegraden beeinträchtigt natürlich diese Betrachtungen nicht, denn auch der Kohlenstoff verbindet sich bei niederen Wärmegraden nicht mit Sauerstoff, diese ganze Betrachtung bezieht sich auf die Verbindungstemperatur; daher also überhaupt derartige ungesättigte Verbindungen in keiner Beziehung die Grundlagen unserer Betrachtung stören können.

Man könnte nun gewiss wie dies häufig geschieht die ungesättigten Atome „weniger werthige“ nennen, so lange man aber einen an einem Pol nicht belasteten Magneten nicht einpolig nennt, halte ich es für ungeeignet, ein durch leicht erkennbare Mittel theilweise entlastetes Atom, unter Bedingungen die ihm mehr zu tragen erlauben, ein weniger werthiges Atom zu nennen.

Ferner die bei der höchsten Temperatur vor dem Zerfall der Verbindungen in die Grundstoffe auftretende

Werthigkeit führt man nur deshalb zur Kennzeichnung des Atoms ausschliesslich an, da sie allein scharf bestimmbar ist.

In unserem Fall scheint nun die Aufnahme des Krystallwassers wesentlich durch eine Mehrwerthigkeit der Metallatome bedingt zu werden, da in der Orthoreihe das Krystallwasser bei sehr starken Umwandlungen des sauren Bestandtheils gleich bleibt, wenn nur derselbe Metallgehalt in dem Salze vorhanden ist; auch kann der saure Bestandtheil der Salze verzweifacht werden auf dieselbe Menge Metall, ohne den Wassergehalt zu ändern, daher diese wohl die Formel $C_6H_3.Br.CO.O.SO_2O.Ba + 2H_2O$ und nicht $(C_6H_3.Br.CO.O.SO_2O.Ba)_2 + 4H_2O$ haben möchten, wenn es erlaubt ist, aus diesen wenigen Beispielen schon Schlüsse zu ziehen.

Endlich scheint die Stärke, mit der das Wasser von den Salzen gehalten wird, ungemein von der Lagerung der Bestandtheile in dem sauren Salzbestandtheil abhängig zu sein, daher alle diese isomeren Salze, die vielleicht alle gleiche Wassermengen aufnehmen, diese bei sehr verschiedenen Wärmegraden abgeben und so bei vielen Wärmegraden ungleich gewässert erscheinen.

Göttingen, im Juni 1873.

Ich frage den, welcher Obiges gelesen und sich vergebens bemüht hat, das Gelesene sich klar zu machen, ob er nicht mit dem Schüler im Faust ausrufen möchte: „Mir wird von alle dem so dumm, als ginge mir ein Mühlrad im Kopf herum“.

Hr. Hübner hat mir Vorhalt darüber gemacht, dass ich behauptete, die frühere deutsche Gründlichkeit mache bei den neueren chemischen Arbeiten mehr und mehr der Einseitigkeit, Oberflächlichkeit und Flüchtigkeit Platz. Herr Hübner hat selbst für die Richtigkeit meiner Behauptung durch seine Arbeiten einen betrübenden, aber schlagenden Beweis geliefert.

H. Kolbe.