

Jost Weyer

**Quellentexte zur Geschichte der Chemie**

Band 2, I

19. und 20. Jahrhundert

Kommentierte Quellentexte in deutscher Übersetzung

Hamburg 2018



## Vorwort zu Band 2, I

Die in diesem zusammengetragenen Quellentexte zur Geschichte der Chemie in deutscher Übersetzung sind als eine Ergänzung zu der zweibändigen Geschichte der Chemie gedacht, die 2018 im Springer-Verlag erschienen ist. Der Vorteil von Quellentexten ist, dass sie oft mehr Aussagekraft haben als das, was darüber geschrieben wird, weil hier der Autor selbst zu Wort kommt. Auch sind sie dazu geeignet, Aussagen über chemiehistorische Sachverhalte an den Quellen zu überprüfen. So stößt man in der Literatur immer wieder auf die Behauptung, dass Friedrich Wöhlers Harnstoff-Synthese eine epochemachende Entdeckung war, durch welche die Idee einer Lebenskraft für die Erzeugung organischer Verbindungen beseitigt wurde und der Weg für organische Synthesen geebnet war. Die Nachprüfung an den Quellen zeigt, dass es sich hierbei um eine Legende handelt, die einige Jahrzehnte später von namhaften Chemikern verbreitet wurde.

Die Kapitaleinteilung ist dieselbe wie in den beiden Textbänden, und es kommen dieselben Themen zur Sprache. Ein Kommentar zu dem jeweiligen Quellentext erläutert chemiehistorische und chemische Sachverhalte. Die fremdsprachlichen Quellentexte wurden fast ausschließlich aus der Originalsprache übersetzt. Bereits vorhandene Übersetzungen wurden dabei berücksichtigt. Bei den deutschen Texten aus dem 19. Jahrhundert wurden die Rechtschreibung und gelegentlich auch der Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen. Damit sollte bezweckt werden, dass die deutschen Texte nicht „altmodischer“ erschienen als die fremdsprachlichen Texte jener Zeit, die ins heutige Deutsche übersetzt wurden.

Ein zweiter Band enthält dieselben Quellentexte in der Originalsprache. Quellenachweis und Kommentar werden hier nicht wiederholt, sondern müssen aus dem vorliegenden Band 2, I entnommen werden.

Hamburg, im Frühjahr 2018

Jost Weyer

## Inhaltsverzeichnis zu Band 2, I

<b>Teil 3</b>	<b>Chemie im 19. und 20. Jahrhundert</b>	<b>1</b>
1	Stöchiometrische Gesetze	1
2	Atom- und Molekulartheorie	9
3	Elektrochemie	22
4	Klassifikation der Elemente im Periodensystem	36
5	Theorien der chemischen Bindung	49
6	Organische Chemie	71
7	Stereochemie	84
8	Chemische Industrie	96
9	Beruf des Chemikers	110
10	Physikalische Chemie	121
11	Chemische Kinetik	135
12	Analytische Chemie	148
13	Biochemie	159
14	Struktur und Umwandlungen des Atoms	173

## Teil 3 Chemie im 19. und 20. Jahrhundert

### 1 Stöchiometrische Gesetze

#### Text 1. Lavoisier: Gesetz von der Erhaltung der Materie bei chemischen Reaktionen

... Man sieht, dass man, um zur Lösung dieser beiden Fragen zu gelangen, zunächst die Zusammensetzung und die Art des gärungsfähigen Körpers und der Gärungsprodukte genau kennen muss; denn nichts entsteht von selbst, weder bei den Operationen des Menschen noch bei denen der Natur, und man kann als Prinzipien aufstellen, dass es bei allen Operationen eine gleiche Menge von Materie vor und nach der Operation gibt, dass die Art und die Menge der Grundbestandteile die Gleiche ist und dass es nur Umwandlungen, nur Modifikationen gibt.

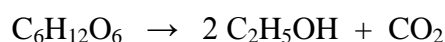
Auf diesem Prinzip beruht die ganze Kunst des Experimentierens in der Chemie: Man wird dazu genötigt, bei allen Experimenten eine echte Gleichheit oder Gleichung zwischen den Grundbestandteilen der Körper anzunehmen, die man untersucht, und denen, die man daraus durch Zerlegung gewinnt. Da Traubensaft Kohlensäuregas und Alkohol ergibt, kann ich daher sagen: Traubensaft = Kohlensäure + Alkohol.

(Lavoisier, Antoine Laurent: *Traité élémentaire de chimie*. Bd. 1. Paris 1789, S. 140 – 141. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Lavoisier gibt hier eine sehr prägnante Formulierung des Gesetzes von der Erhaltung der Materie bei chemischen Reaktionen: Bei allen chemischen Operationen ist die Materiemenge von und nach der Reaktion die Gleiche; auch bleibt die Art und die Menge der daran beteiligten Grundbestandteile (*principes*), d.h. Elemente, erhalten. Dieses Gesetz hat zwei historische Wurzeln: das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Materie und das Gesetz von der Erhaltung der chemischen Art. Das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Materie geht bis auf die vorsokratischen Philosophen – Empedokles, Anaxagoras und Demokrit – zurück, während das Gesetz von der Erhaltung der chemischen Art im Lauf des 17. Jahrhunderts für die Chemiker zu einem feststehenden Erfahrungsgesetz wurde.

Lavoisier ist also nicht der Entdecker dieses Gesetzes, wie manchmal fälschlich behauptet wird, und er erhob auch nicht diesen Anspruch. Er formulierte es im Zusammenhang mit einem chemischen Beispiel, bei dem er die Gültigkeit des Gesetzes gar nicht überprüfen konnte, nämlich bei der alkoholischen Gärung. Die heutige Reaktionsgleichung lautet:



## Text 2. Richter: Gesetz der äquivalenten Proportionen

Wenn man bei dem beschriebenen Verfahren alles richtig beachtet, dann ist nicht nur der entstandene Kalkweinstein, sondern auch die erhaltene Terra foliata tartari eine vollkommen neutrale Verbindung. Dieses gilt der Erfahrung gemäß von allen Zersetzungen durch die Doppelverwandtschaft, insofern die zur Zersetzung angewandten Verbindungen ebenfalls neutral sind.

Hieraus folgt, dass es ein bestimmtes Verhältnis zwischen den Massen jeder neutralen Verbindung geben muss und dass die Glieder der Verhältnisse von solcher Beschaffenheit sind, dass sie aus der Masse der neutralen Verbindungen selbst bestimmt werden können; ja, dass auch wenn der eine Bestandteil einer neutralen Verbindung als Glied des Verhältnisses zum andern Bestandteil einer andern Verbindung dieser Art gehört, der erste Bestandteil der letzteren Verbindung als ein Glied des Verhältnisses betrachtet werden muss, der zum andern Bestandteil der ersteren neutralen Verbindung gehört. Wenn z.B. die Bestandteile zweier neutraler Verbindungen  $A - a$ ,  $a$  und  $B - b$ ,  $b$  wären, dann sind die Massenverhältnisse der durch die Doppelverwandtschaft entstandenen neuen neutralen Verbindungen unveränderlich  $(A - a) : b$  und  $(B - b) : a$ .

(Richter, Jeremias Benjamin: Ueber die neuern Gegenstände der Chymie. Tl. 1. Breslau und Hirschberg 1791, S. 74 – 75. – Text überarbeitet und dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Richter geht bei der Ableitung des Gesetzes der äquivalenten Proportionen von der Beobachtung aus, dass neutrale Salze bei doppelter Umsetzung (*Doppelverwandtschaft*) ebenfalls wieder neutrale Salze ergeben („Neutralitätsgesetz“). Er nennt hier das Beispiel der Umsetzung von Calciumacetat und Kaliumtartrat in wässriger Lösung, wobei Calciumtartrat (*Kalkweinstein*) ausgefällt wird und Kaliumacetat (*Terra foliata tartari*) in Lösung bleibt.

Um seine Ableitung des Gesetzes nachvollziehen zu können, muss man die vier genannten Salze in ihre binären Bestandteile auflösen. Es gilt dann: Calcium =  $A - a$ , Kalium =  $B - b$ , Essigsäure =  $a$ , Weinsäure =  $b$ . Die Massenverhältnisse vor der Reaktion betragen nach Richters Angabe:

Calcium	:	Essigsäure	Kalium	:	Weinsäure
$(A - a)$	:	$a$	$(B - b)$	:	$b$

und nach der Reaktion:

Calcium	:	Weinsäure	Kalium	:	Essigsäure
$(A - a)$	:	$b$	$(B - b)$	:	$a$

Dies ist ein spezieller Fall des Gesetzes der äquivalenten Proportionen. In späteren Veröffentlichungen ermittelte er Zahlenwerte für derartige binäre Bestandteile, die ihrem Charakter nach Äquivalentgewichte darstellen.

### **Text 3. Richter: Teilweise Einordnung der Chemie unter die Mathematik I**

Die Mathematik rechnet alle diejenigen Wissenschaften zu ihrem Gebiet, in denen es nur Größen gibt, und eine Wissenschaft liegt folglich mehr oder weniger in dem Kreise der Messkunst, je mehr oder weniger Größen darin zu bestimmen sind. Durch diese Wahrheit wurde ich bei chymischen Versuchen öfters zu der Frage veranlasst, ob und inwiefern wohl die Chymie ein Teil der angewandten Mathematik sei; besonders stellte sie sich bei der so gewöhnlichen Erfahrung, dass zwei neutrale Salze, wenn sie einander zerlegen, wiederum neutrale Verbindungen ergeben. Die unmittelbare Folgerung, die ich hieraus zog, konnte keine andere sein, als dass es bestimmte Größenverhältnisse zwischen den Bestandteilen der neutralen Salze geben müsse. Von der Zeit an überlegte ich, wie diese Verhältnisse teils durch genau angestellte Versuche, teils durch Verknüpfung der chymischen Analysis mit der mathematischen ausfindig gemacht werden könnten. ...

Die Chymie gehört zweifellos größtenteils zur angewandten Mathematik. Ohne auf eine wissenschaftliche Anerkennung der Chymie Anspruch zu erheben, kann man ja schon in der normalen Scheidekunst, wenn man nicht die ungefähren Größenverhältnisse der zusammenzumischenden Materien kennt, damit eine gewünschte Verbindung oder Trennung erfolgt, entweder nichts Ordentliches erreichen, oder man nimmt zahlreiche sehr unnötige Arbeiten vor. Betrachtet man die Chymie als Wissenschaft, dann ist es nicht ausreichend, die Erscheinungen, die diese oder jene Materie mit jeder einzelnen einer Anzahl anderer Materien hervorbringt, und die ungefähren Größenverhältnisse zu kennen, in welchen die Materien gemischt werden müssen, damit diese oder jene Erscheinung entsteht, sondern man muss auch durch richtige Schlüsse, die aus gesammelten allgemeinen Erfahrungen gezogen werden, wenigstens den nächstliegenden Grund der Erscheinungen angeben können; dieser Grund aber scheint mit den Größenverhältnissen der zu mischenden Materien in einem sehr genauen Zusammenhang zu stehen.

(Richter, Jeremias Benjamin: Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Messkunst chymischer Elemente. Bd. 1, Tl. 1. Breslau und Hirschberg 1792, S. V – VII. – Text überarbeitet und dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Richter beschreibt im ersten Textabschnitt, wie er dazu kam, sich mit Zusammenhängen zwischen Chemie und Mathematik zu beschäftigen und mit der Frage, ob die Chemie ein Teil der angewandten Mathematik sei. Er machte bei seinen chemischen Versuchen die Erfahrung, dass bei der Umsetzung neutraler Salze miteinander wieder neutrale Salze entstehen, was heute als Neutralitätsgesetz bekannt ist. Daraus zog er den Schluss, dass es zwischen den Bestandteilen dieser Salze zahlenmäßige Zusammenhänge geben müsse, deren Bestimmung sein künftiges Forschungsprogramm bildete. Das Gesetz der äquivalenten Proportionen und die Bestimmung von Äquivalentgewichten sind also in diesem Zusammenhang zu sehen.

Was er im ersten Textabschnitt als Frage formuliert hatte, das stellte er im zweiten Abschnitt bereits als Realität dar: die Chemie als Teil der angewandten Mathematik. Bereits in der normalen Scheidekunst – gemeint ist hier die praktische Chemie – müsse man ja die richtigen Mengen der Ausgangsstoffe nehmen, um eine maximale Ausbeute des gewünschten Endprodukts zu erhalten. Wenn es dagegen um die Chemie als Wissenschaft ging, dann reichten solche empirischen Daten nicht aus, sondern man musste allgemeine Erfahrungen sammeln und daraus zur Deutung der Ursachen der Phänomene die richtigen Schlüsse ziehen. Diese Ursachen hingen nach seiner Ansicht eng mit den Zahlenverhältnissen der sich verbindenden Stoffe zusammen.

#### **Text 4. Richter: Teilweise Einordnung der Chemie unter die Mathematik II**

Hieraus wird nun klar, dass ein großer Teil des Bereichs der Chymie im Kreise der Mathematik liegt. Zunächst sind alle Massen- oder quantitativen Verhältnisse der Bestandteile in den aus ihnen entstandenen Verbindungen ein Gegenstand der Messkunst, und, da die größere oder geringere Dichte der Materien oft einen spezifischen Unterschied zwischen ihnen darstellt, werden die verschiedenen Dichten auch in das Gebiet der chymischen Messkunst gehören, weil hier die Frage „wieviel“ aufgeworfen wird, welche nur durch die Messkunst beantwortet werden kann. Wenn sich ferner die Ordnung der Verwandtschaftsreihen nach der Ordnung einer Reihe von Massenverhältnissen richten sollte oder sich die Verwandtschaftsreihen aus diesen Verhältnissen erklären lassen sollten, dann würde auch in dieser Hinsicht die ganze Verwandtschaftslehre wenigstens mittelbar als ein Eigentum der Mathematik zu betrachten sein.

So begründet es nun auch ist, dass die Chymie zum großen Teil in das Gebiet der angewandten Mathesis gehört, so wenig ist doch in dieser Hinsicht die Chymie bearbeitet worden. Man hat sich größtenteils mit ungefähren Verhältnissen der Materien zueinander begnügt und den Punkt des richtigen Verhältnisses nur durch chymische Erscheinungen zu ermitteln gesucht; auch ist „quantitative Verwandtschaftsreihe“, gegen deren Dasein sich doch wenigstens kein Beweis anführen lässt, bis jetzt ein ganz unbekannter Ausdruck. Die Ursache, warum in dieser Beziehung bisher so wenig geleistet worden ist, scheint wohl darin zu liegen, dass auch die gründlichsten Chymisten sich selten mit der Mathematik beschäftigen und die Mathematiker keine Lust verspüren, in dem Gebiet der Chemie für das Reich der Messkunst Eroberungen zu machen.

(Richter, Jeremias Benjamin: Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Meßkunst chymischer Elemente. Bd. 1, Tl. 1. Breslau und Hirschberg 1792, S. VIII – IX. – Text überarbeitet und dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Richter gibt in diesem Text Beispiele, weshalb die Chemie nach seiner Ansicht weitgehend ein Teilgebiet der angewandten Mathematik sei (siehe auch Text 3). Dazu gehörten zunächst einmal die von ihm beobachteten Zahlenverhältnisse bei der Reaktion von Salzen miteinander. Ferner rechnete er die Dichte bzw. das spezifische Ge-



wicht der Stoffe hierzu. Er spekuliert darüber, ob vielleicht auch die Affinitätsreihen (Verwandtschaft = Affinität) in diesem Zusammenhang zu sehen sind, falls sich ein Zusammenhang zwischen der Ordnung der Affinitäten und der Ordnung der Massenverhältnisse herausstellen sollte.

Vom Reich der Ideen in das der Realität zurückkehrend musste er feststellen, dass in der Chemie in dieser Beziehung bisher nur wenig geschehen sei. Er führte dies darauf zurück, dass sich die Chemiker selten mit der Mathematik beschäftigten und die Mathematiker keine Lust hatten, sich mit mathematischen Fragen der Chemie zu befassen.

### **Text 5. Richter: Prägung des Begriffs Stöchiometrie**

Da der mathematische Teil der Chymie größtenteils Körper zum Gegenstand hat, welche unzersetzte Materien oder Elemente sind, und die Größenverhältnisse zwischen ihnen bestimmen lehrt, habe ich keinen kürzeren und passenderen Namen für diese wissenschaftliche Disziplin ausfindig machen können als das Wort Stöchyometrie von *stoicheion*, welches in der griechischen Sprache ein Etwas bedeutet, was sich nicht weiter zergliedern lässt, und *metrein*, welches „Größenverhältnisse finden“ heißt. ...

Eine Wissenschaft muss, was ihre Erkenntnis a priori betrifft, auf Grundsätzen, und, was ihren empirischen Teil betrifft, auf allgemeinen Erfahrungen beruhen. Die Grundsätze der Stöchyometrie sind teils aus der Dynamik, teils aus der reinen Mathematik entlehnt.

(Richter, Jeremias Benjamin: Anfangsgründe der Stöchyometrie oder Meßkunst chymischer Elemente. Bd. 1, Tl. 1. Breslau und Hirschberg 1792, S. XXIX. – Text überarbeitet und dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Richter führt hier den Begriff Stöchiometrie in die chemische Fachsprache ein und begründet die Wahl dieses Namens. Er wählte die Wörter *stoicheion* (Grundbestandteil, Element) und *metrein* (messen), weil der mathematische Teil der Chemie nicht die Stoffe allgemein, sondern vorwiegend die Elemente betraf und es darum ging, deren Massenverhältnisse zu messen.

Im zweiten Textabschnitt versucht er eine wissenschaftstheoretische Einordnung der Stöchiometrie. Als Wissenschaft beruht sie, was ihre Erkenntnis a priori betrifft, auf Grundsätzen, die teils aus der Dynamik, teils aus der reinen Mathematik stammen, was ihren empirischen Teil betrifft, auf allgemeinen Erfahrungen, d.h. Beobachtungen und Experimenten. Die Diktion erinnert in Manchem an Immanuel Kants Werk *Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft*, in dem er der Chemie den Rang einer Wissenschaft absprach, da sie einer mathematischen Behandlung nicht zugänglich sei.

### Text 6. Proust: Zahlenmäßig festgelegte Ordnung der Welt; Gesetz der konstanten Proportionen

Wenn 100 Teile dieses Carbonats, gelöst in Salpetersäure und gefällt durch Alkalicarbonat, 100 Teile künstliches Carbonat ergeben, wenn die Basis dieser beiden Verbindungen das[selbe] schwarze Oxid ist, dann muss man jene unsichtbare Hand erkennen, die für uns die Waage bei der Bildung der Verbindungen hält und deren Eigenschaften nach ihrem Belieben bestimmt. Man muss daraus folgern, dass die Natur in den Tiefen der Erde nicht anders wirkt als an ihrer Oberfläche oder unter den Händen des Menschen. Diese für immer unveränderlichen Proportionen, diese konstanten Eigenschaften, welche die echten Verbindungen, sowohl die künstlich hergestellten als auch die natürlichen, charakterisieren, kurz gesagt, dieses *pondus naturae*, das von Stahl so klar erkannt worden ist – alles dies, sage ich, steht nicht mehr in der Macht des Chemikers als das Gesetz der Wahlverwandtschaften, das für alle Verbindungen gilt.

(Proust, Joseph Louis: Recherches sur le cuivre. Annales de Chimie 32 (1799), 26 – 54, hier S. 30 – 31. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Proust untersuchte in diesem Aufsatz Verbindungen des Kupfers und stellte fest, dass 100 Teile natürliches basisches Kupfercarbonat, wenn man es in Salpetersäure löste und durch Alkalicarbonat wieder ausfällte, 100 Teile künstliches basisches Kupfercarbonat ergaben, wobei die „Basis“, das schwarze Kupferoxid CuO, offenbar dieselbe war.

Er sprach seine Verwunderung darüber aus, dass sowohl bei den natürlichen Stoffen im Erdinnern als auch bei den im Laboratorium künstlich hergestellten dasselbe Gesetz der konstanten Proportionen galt. Es sei, als ob eine unsichtbare Hand bei der Bildung der Stoffe die Waage hielte. Damit griff er einen Gedanken auf, den bereits Seneca in den *Quaestiones naturales* geäußert hatte, dass die Natur ihre Teile überprüfe, als ob sie auf einer Waage lägen. Er weist darauf hin, dass bereits Stahl von einem *pondus naturae* gesprochen habe, womit wohl angedeutet werden sollte, dass jedem Stoff von Natur aus ein bestimmtes Gewicht zukomme.

### Text 7. Proust: Gesetz der konstanten Proportionen

Eine Verbindung entsprechend unseren Prinzipien ... ist das Sulfid des Silbers, des Antimons, des Quecksilbers und des Kupfers, ist eine oxidiertes Metall, ist ein oxidiertes Nichtmetall usw.; ist ein besonderes Produkt, welchem die Natur feste Proportionen zuordnet; ist, kurz gesagt, ein Etwas, das sie nie anders erschafft, selbst unter den Händen des Menschen, als mit der Waage in der Hand, *pondere et mensurâ*. Bedenken Sie also, ... dass die charakteristischen Eigenschaften echter Verbindungen ebenso unveränderlich sind wie die Verhältnisse ihrer Elemente. Vom einen Pol zum andern erweisen sie sich in diesen beiden Hinsichten stets als gleichartig, nur ihre äußere Erscheinung kann durch die Art ihrer Aggregation variieren, aber niemals ihre charakteristischen Eigenschaften. ... Es sind also schließlich alle anderen Verbindungen der Erde nach dem gleichen Maß gebildet worden.

(Proust, Joseph Louis: Sur les mines de cobalt, nickel et autres. Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle 63 (1806), 364 – 377, hier S. 367 – 368. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Als Proust diese Zeilen schrieb, hatte die – sachlich geführte – Kontroverse mit Berthollet begonnen, der das Gesetz der konstanten Proportionen in Frage stellte. Proust ermittelte unter anderem bei den Sulfiden und Oxiden verschiedener Metalle konstante Proportionen und kam in diesem Zusammenhang noch einmal auf das Gesetz der konstanten Proportionen zu sprechen. Er bringt erneut das Bild von der Natur mit der Waage in der Hand (siehe Text 6) und zitiert mit *pondere et mensura* einen Satz aus dem *Buch der Weisheit*, dass Gott alles nach Maß, Zahl und Gewicht (*mensura et numero et pondere*) geordnet habe. Diese Stoffe, die er als „echte Verbindungen“ bezeichnet – im Gegensatz etwa zu den Legierungen –, haben nicht nur eine konstante Zusammensetzung, sondern auch unveränderliche charakteristische Eigenschaften.

### **Text 8. Gay-Lussac: Chemisches Volumengesetz**

Ich möchte wenigstens neue Eigenschaften der Gase bekanntgeben, die regelmäßige Effekte zeigen. Dabei werde ich beweisen, dass sich die Substanzen in sehr einfachen Verhältnissen miteinander vereinigen und dass die Kontraktion des Volumens, die diese bei der Vereinigung zeigen, ebenfalls einem regelrechten Gesetz folgt. Ich hoffe, dadurch einen Beweis zu geben für das, was einige hervorragende Chemiker behauptet haben, dass wir vielleicht nicht sehr weit von der Zeit entfernt sind, in der man die meisten chemischen Phänomene der Berechnung zugänglich machen kann. ...

Ich habe in dieser Abhandlung gezeigt, dass die Verbindungen gasförmiger Substanzen miteinander immer nach den einfachsten Verhältnissen vor sich gehen, und zwar derart, dass, wenn der eine der beiden Werte 1 ist, der andere 1, 2 oder höchstens 3 beträgt. Diese Volumenverhältnisse beobachtet man nicht in festen und flüssigen Substanzen, auch nicht, wenn man die Gewichte betrachtet, und diese sind ein neuer Beweis dafür, dass sich in der Tat die Körper nur im Gaszustand unter gleichen Bedingungen befinden und regelrechte Gesetze ergeben. Es ist bemerkenswert festzustellen, dass das Ammoniakgas ein dem seinigen genau gleiches Volumen gasförmiger Säuren neutralisiert, und es ist wahrscheinlich, dass, wenn sich die Säuren und die Alkalien im elastischen Zustand befänden, sie sich alle mit gleichem Volumen verbinden würden, um neutrale Salze zu ergeben. ... Die offensichtlichen Volumenkontraktionen, welche die Gase bei ihrer Verbindung miteinander zeigen, stehen ebenfalls mit dem Volumen des einen von ihnen in einfachen Verhältnissen, und diese Eigenschaft tritt ebenfalls ausschließlich bei den gasförmigen Substanzen auf.

(Gay-Lussac, Joseph Louis: Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres. Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil 2 (1809), 207 – 234, hier S. 208, 233 - 234. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Die Textstellen sind der Einleitung und den Schlussbetrachtungen von Gay-Lussacs Aufsatz entnommen. In der Einleitung drückt er seine Zuversicht aus, die auch andere namhafte Chemiker mit ihm teilten, dass in Zukunft eine mathematische Behandlung der Chemie möglich sein werde. Er wurde darin durch seine Entdeckung bestärkt, dass sich gasförmige Stoffe in ganzzahligen Volumenverhältnissen miteinander vereinigen. Diese Entdeckung, heute als Gay-Lussacs chemisches Volumengesetz bekannt, ist Inhalt des Aufsatzes.

Gay-Lussac hatte wenige Jahre vorher zusammen mit Humboldt die Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser untersucht und fügte nur wenige eigene Experimente hinzu: die Umsetzung von Chlorwasserstoff, Bortrifluorid und Kohlendioxid mit Ammoniak. Die übrigen Beispiele für sein Gesetz entnahm er den Experimenten anderer Forscher. Er kommt hier im Text auf seine eigenen Experimente zu sprechen und vermutete, dass sich auch bei der Neutralisation von Säuren mit Alkalien ganzzahlige Volumenverhältnisse ergeben würden, wenn diese Stoffe im Gaszustand vorliegen würden. – „Körper“ (*corps*) ist die damals übliche Bezeichnung für einen Stoff; der „elastische Zustand“ (*état élastique*) ist dasselbe wie der Gaszustand (*état gazeux*).

## 2 Atom- und Molekulartheorie

### Text 1. Dalton: Bestimmung von Atomgewichten als neue Aufgabe der Forschung

Die größte Schwierigkeit, welche mit der mechanischen Hypothese verbunden ist, ergibt sich dadurch, dass unterschiedliche Gase unterschiedlichen Gesetzen gehorchen. Warum nimmt Wasser nicht von jeder Gasart die gleiche Menge auf? Über diese Frage habe ich gründlich nachgedacht, und obwohl ich noch nicht vollständig zufrieden bin, bin ich fast davon überzeugt, dass diese Tatsache von dem Gewicht und der Zahl der letzten Teilchen der einzelnen Gase abhängt, d.h. dass diejenigen, deren Teilchen am leichtesten und einzeln sind, am wenigsten absorbierbar sind und die anderen mehr, in dem Maße, wie sie an Gewicht und Komplexität zunehmen. (Fußnote: Spätere Versuche machen diese Vermutung weniger wahrscheinlich.) Eine Untersuchung über die relativen Gewichte der letzten Teilchen von Körpern ist, soweit ich weiß, ein völlig neues Thema. Ich habe diese Untersuchung vor kurzem mit beträchtlichem Erfolg vorgenommen. Auf das Grundsätzliche kann in dieser Veröffentlichung nicht eingegangen werden, aber ich will wenigstens die Ergebnisse anfügen, soweit sie mir durch meine Experimente gesichert zu sein scheinen.

(Dalton, John: On the Absorption of Gases by Water and other Liquids. Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester, 2.F., 1 (1805), 271 – 287, hier S. 286. – Dtsch.: Ueber die Absorption der Gasarten durch Wasser und andere Flüssigkeiten. In: Die Grundlagen der Atomtheorie. Abhandlungen von J. Dalton und W.H. Wollaston. Hrsg. von Wilhelm Ostwald (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 3). Leipzig 1889, S. 3 – 13, hier S. 12 – 13. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Bei dieser Veröffentlichung handelt es sich um einen Vortrag, den Dalton im Oktober 1803 hielt. Er teilt hier zum ersten Mal mit, dass er sich seit kurzem mit der Bestimmung von Atomgewichten beschäftige. Statt von Atomen spricht er in seinem Aufsatz von letzten Teilchen (*ultimate particles*), und die Stoffe bezeichnet er – wie seit Aristoteles üblich – als Körper (*bodies*).

### Text 2. Dalton: Atome der Elemente in Gewicht, Form usw. einander vollkommen gleich

Ob die letzten Teilchen eines Körpers, wie z.B. Wasser, alle gleich sind, d.h. von derselben Gestalt, demselben Gewicht usw., ist eine Frage von einiger Bedeutung. Nach dem, was bekannt ist, haben wir keinen Grund, eine Verschiedenheit in diesen Teilchen anzunehmen. Wenn eine solche im Wasser vorhanden ist, muss sie in gleicher Weise in den Elementen vorhanden sein, welche das Wasser bilden, nämlich Wasserstoff und Sauerstoff. Nun ist es kaum möglich, sich vorzustellen, wie die Aggregate von unähnlichen Teilchen in so einheitlicher Weise dieselben sein sollten. Wenn einige der Teilchen des Wassers schwerer wären als andere und wenn eine Partie der Flüss-

sigkeit bei irgendeiner Gelegenheit hauptsächlich aus diesen schwereren Teilchen zusammengesetzt wäre, müsste man annehmen, dass er das spezifische Gewicht der Masse beeinflusst – ein Umstand, der nicht bekannt ist. Ähnliche Bemerkungen können über andere Substanzen gemacht werden. Daher können wir den Schluss ziehen, dass die letzten Teilchen aller homogenen Körper in Gewicht, Gestalt usw. vollkommen gleich sind. Mit anderen Worten: jedes Teilchen Wasser ist jedem anderen Teilchen Wasser gleich; jedes Teilchen Wasserstoff ist jedem anderen Teilchen Wasserstoff gleich, usw.

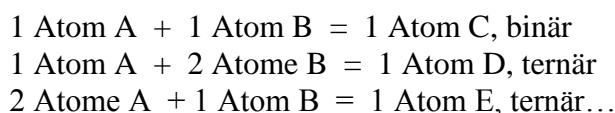
(Dalton, John: A New System of Chemical Philosophy. Bd. 1. Manchester 1808, S. 142 – 143. – Dtsch. in: Die Grundlagen der Atomtheorie. Abhandlungen von J. Dalton und W.H. Wollaston. Hrsg. von Wilhelm Ostwald (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 3). Leipzig 1889, S. 5. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

An diesem Text wird deutlich, wie bei Dalton Elementenlehre und Atomtheorie eng miteinander verknüpft sind.

### **Text 3. Dalton: Regeln für die Ermittlung von Atom- und Molekulargewichten und Beispiele hierfür**

Wenn es zwei Körper A und B gibt, die in der Lage sind, sich miteinander zu vereinigen, ist die Ordnung, nach der die Vereinigung von sich gehen kann, beginnend mit der einfachsten, die folgende:



Die folgenden allgemeinen Regeln können als Richtlinien bei allen unseren Untersuchungen bezüglich der chemischen Synthese verwendet werden:

1. Wenn nur eine Verbindung zweier Körper erhalten werden kann, muss man sie als eine binäre betrachten, falls nicht irgendein Grund für das Gegenteil spricht.
2. Wenn zwei Verbindungen beobachtet werden, muss man sie als eine binäre und eine ternäre betrachten.
3. Wenn drei Verbindungen erhalten werden, können wir erwarten, dass die eine von ihnen eine binäre ist und die anderen beiden ternäre sind. ...
5. Eine binäre Verbindung sollte immer spezifisch schwerer sein als die bloße Mischung ihrer beiden Bestandteile.
6. Eine ternäre Verbindung sollte spezifisch schwerer sein als die Mischung einer binären und einer einfachen, die bei Vereinigung miteinander jene ergeben, usw. ...

Aus der Anwendung dieser Regeln auf die bereits gut gesicherten chemischen Fakten ziehen wir die folgenden Schlüsse:

1. Dass Wasser eine binäre Verbindung aus Wasserstoff und Sauerstoff ist und dass die relativen Gewichte der beiden elementaren Atome etwa 1 : 7 be-

tragen. 2. Dass Ammoniak eine binäre Verbindung aus Wasserstoff und Stickstoff ist und die relativen Gewichte der beiden Atome etwa 1 : 5 betragen. 3. Dass salpetriges Gas eine binäre Verbindung aus Stickstoff und Sauerstoff ist, deren Atome das Gewicht 5 bzw. 7 haben; dass Salpetersäure eine binäre oder ternäre Verbindung ist, je nachdem, wie man sie ableitet, und aus einem Atom Stickstoff und zwei Atomen Sauerstoff besteht, die zusammen 19 wiegen; dass salpetriges Oxid eine Verbindung ähnlich der Salpetersäure ist und aus einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Stickstoff vom Gewicht 17 besteht; dass salpetrige Säure eine binäre Verbindung aus Salpetersäure und salpetrigem Gas vom Gewicht 31 ist; dass Oxysalpetersäure eine binäre Verbindung aus Salpetersäure und Sauerstoff vom Gewicht 26 ist. 4. Dass Kohlenoxid eine binäre Verbindung ist, die aus einem Atom Kohle und einem Atom Sauerstoff besteht, die zusammen etwa 12 wiegen; dass Kohlensäure eine ternäre (manchmal auch binäre) Verbindung ist, die aus einem Atom Kohle und zwei Atomen Sauerstoff vom Gewicht 19 besteht; usw. In allen diesen Fällen werden die Gewichte in Atomen Wasserstoff ausgedrückt, von denen jedes gleich eins gesetzt wird.

(Dalton, John: A New System of Chemical Philosophy. Bd. 1. Manchester 1808, S. 213 – 215. – Dtsch. in: Die Grundlagen der Atomtheorie. Abhandlungen von J. Dalton und W. H. Wollaston. Hrsg. von Wilhelm Ostwald (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 3). Leipzig 1899, S. 16 – 18. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Dalton gelangt also aufgrund seiner Regeln zu folgenden Molekülformeln: Wasser HO, Ammoniak NH, salpetriges Gas (*nitrous gas*) NO, Salpetersäure NO<sub>2</sub>, salpetriges Oxid (*nitrous oxide*) N<sub>2</sub>O, salpetrige Säure N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Oxysalpetersäure (*oxynitric acid*) NO<sub>3</sub>, Kohlenoxid (*carbonic oxide*) CO und Kohlensäure CO<sub>2</sub>. Von den hier aufgeführten Verbindungen wurde nur die Oxysalpetersäure experimentell nicht nachgewiesen, und die Molekülformeln für Wasser und Ammoniak treffen nicht zu. Zu beachten ist, dass Dalton in seiner Aufstellung nicht nur die Teilchen der Stoffe A und B als Atome bezeichnete, sondern auch die daraus gebildeten Moleküle C, D usw.

#### Text 4. Berzelius: Erläuterung seiner Korpuskulartheorie

Ich beginne mit einer kurzen Erklärung der Korpuskulartheorie, so, wie ich sie mir vorstelle. Ich verwende das Wort „Atome“, um die Korpuskeln oder kleinsten Teile zu bezeichnen, aus denen Körper zusammengesetzt sind. Wenn ich sage „die kleinsten Teile“, meine ich damit, dass sie nicht in noch kleinere Teile geteilt werden können. Ich lasse mich nicht auf irgendeine Diskussion ein, ob Materie unendlich teilbar ist oder nicht, sondern nehme es als erwiesen an, dass ein Atom mechanisch unteilbar ist, und natürlich auch, dass es kein Bruchstück eines Atoms geben kann. Ich nehme gleichfalls an, dass alle Atome kugelförmig sind und dass sie alle dieselbe Größe haben. ... Desgleichen scheint es notwendig, wenn ein Atom des Körpers A sich mit einem oder mehreren Atomen des Körpers B vereinigt, um ein neues zusammengesetztes Atom zu bilden, dass dann die Atome von A jedes der Atome von B berühren. Folglich wird ein zusammengesetztes Atom durch die Nebeneinanderlagerung von mehreren elementaren Atomen gebildet, genau so, wie ein

Aggregat durch Nebeneinanderlagerung von unterschiedlichen homogenen Atomen gebildet wird. Aber der Unterschied besteht darin, dass im ersten Fall eine elektrische Entladung der spezifischen Polarität der heterogenen Atome stattfindet, welcher zwischen homogenen Atomen nicht stattfinden kann. ...

Wir können die Atome in zwei Klassen einteilen: 1. elementare Atome, 2. zusammengesetzte Atome. Von den zusammengesetzten Atomen gibt es drei verschiedene Arten, nämlich: 1. Atome, die aus zwei miteinander vereinigten elementaren Substanzen gebildet werden. Wir nennen sie zusammengesetzte Atome der ersten Ordnung. 2. Atome, die aus mehr als zwei elementaren Substanzen zusammengesetzt sind; da diese nur in organischen Körpern vorkommen oder in Körpern, die nur durch die Zerstörung derartiger organischer Materie erhalten werden, nennen wir sie organische Atome. 3. Atome, die durch die Vereinigung von zwei oder mehr zusammengesetzten Atomen gebildet werden wie zum Beispiel die Salze. Wir nennen sie zusammengesetzte Atome der zweiten Ordnung.

(Berzelius, Jacob: Essay on the Cause of Chemical Proportions, and on some Circumstances relating to them; together with a short and easy Method of expressing them. *Annals of Philosophy* 2 (1813), 443 – 454, hier S. 446. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Die Korpuskulartheorie von Berzelius ist wie Daltons Theorie eine Atomtheorie, jedoch gibt es einige Besonderheiten. So sind nach Berzelius alle Atome kugelförmig und von gleicher Größe. Die Bildung von Molekülen – er spricht von „zusammengesetzten Atomen“ – kommt dadurch zustande, dass ein Ladungsausgleich zwischen nebeneinander liegenden Atomen von unterschiedlicher elektrischer Ladung oder Polarität stattfindet. Eine Besonderheit sind auch die verschiedenen Arten der „zusammengesetzten Atome“.

### **Text 5. Avogadro: Erste Hypothese seiner Molekulartheorie**

Gay-Lussac hat in einer interessanten Abhandlung (*Mémoires de la Société d’Arcueil*, Band 2) gezeigt, dass die Verbindungen von Gasen miteinander immer nach sehr einfachen Volumenverhältnissen verlaufen und dass, wenn das Reaktionsprodukt gasförmig ist, auch sein Volumen in einem sehr einfachen Verhältnis zu dem seiner Bestandteile steht. Nun scheinen aber die Mengenverhältnisse von Substanzen in den Verbindungen nur abhängig sein zu können von der relativen Zahl der Moleküle, die sich miteinander vereinigen, und von der der zusammengesetzten Moleküle, die sich daraus ergeben. Man muss daher annehmen, dass es auch sehr einfache Verhältnisse zwischen den Volumina der gasförmigen Substanzen und der Zahl der einfachen oder zusammengesetzten Moleküle gibt, welche diese bilden. Die Hypothese, die sich in dieser Hinsicht als erste anbietet und die sogar die einzig zulässige zu sein scheint, ist die Annahme, dass die Zahl der integrierenden Moleküle in beliebigen Gasen bei gleichem Volumen immer dieselbe ist oder immer den Volumina proportional ist.

(Avogadro, Amedeo: Essai d’une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent



dans ses combinaisons. Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle 73 (1811), 58 – 76, hier S. 58. – Dtsch.: Versuch einer Methode, die relativen Massen der Elementarmolekeln der Stoffe und die Verhältnisse, nach welchen sie in Verbindungen eintreten, zu bestimmen. In: Die Grundlagen der Molekulartheorie. Abhandlungen von A. Avogadro und Ampère. Hrsg. von Wilhelm Ostwald (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 8). Leipzig 1889, S. 3 – 22, hier S. 3. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Ostwald)

Kommentar:

Avogadro benutzt in dem Text nicht den Begriff Atom, sondern ausschließlich das Wort *molécule* (Molekül, Teilchen, wörtl. kleine Masse) mit verschiedenen Zusätzen. Zusammengesetztes Molekül (*molécule composée*): hier Molekül einer Verbindung; einfaches Molekül (*molécule simple*): hier Molekül eines Elements; integrierendes Molekül (*molécule intégrante*): Molekül allgemein oder Molekül einer Verbindung. Der letzte Satz des Textes, das so genannte Avogadrosche Gesetz, lautet in einer heutigen Version: Gleiche Volumina idealer Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Moleküle.

#### **Text 6. Avogadro: Anwendung der Molekulartheorie auf die Ermittlung von Atomgewichten und Molekülformeln am Beispiel des Wassers**

Wenn man von dieser Hypothese ausgeht, dann sieht man, dass man ein Mittel hat, um sehr leicht die relativen Massen der Moleküle derjenigen Körper zu bestimmen, die man im gasförmigen Zustand erhalten kann, und die relative Zahl dieser Moleküle in den Verbindungen; denn die Verhältnisse der Massen der Moleküle sind dann die gleichen wie die der Dichte der verschiedenen Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, und die relative Zahl der Moleküle in einer Verbindung ist unmittelbar gegeben durch das Verhältnis der Volumina der Gase, die diese bilden. Da zum Beispiel die Zahlen 1,10359 und 0,07321 die Dichten der beiden Gase Sauerstoff und Wasserstoff ausdrücken, wenn man jene der atmosphärischen Luft als Einheit nimmt, und das Verhältnis zwischen den beiden Zahlen folglich jenes der Massen der beiden gleichen Volumina dieser beiden Gase darstellt, wird das gleiche Verhältnis nach der vorgeschlagenen Hypothese auch das Verhältnis der Massen ihrer Moleküle ausdrücken. So wird die Masse des Sauerstoffmoleküls ungefähr 15 Mal so groß wie die des Wasserstoffmoleküls sein, oder, genauer, sie wird sich zu dieser wie 15,074 zu 1 verhalten. ... Da man andererseits weiß, dass das Verhältnis der Volumina von Wasserstoff zu Sauerstoff bei der Bildung des Wassers 2 : 1 beträgt, folgt daraus, dass das Wasser aus der Vereinigung von je einem Molekül Sauerstoff mit zwei Molekülen Wasserstoff entsteht.

(Avogadro, Amedeo: Essai d'une manière ..., hier S. 59 – 60. – Dtsch.: Versuch einer Methode ..., hier S. 4 – 5. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Ostwald)

Kommentar:

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$\frac{\text{Gasdichte Sauerstoff}}{\text{Gasdichte Wasserstoff}} = \frac{\text{Molekulargewicht Sauerstoff}}{\text{Molekulargewicht Wasserstoff}}$$

### Text 7. Avogadro: Zweite Hypothese seiner Molekulartheorie

Eine Überlegung scheint sich zunächst der Zulässigkeit unserer Hypothese für die zusammengesetzten Körper entgegenzustellen. Es scheint, dass ein Molekül, das aus zwei oder mehr elementaren Molekülen zusammengesetzt ist, die gleiche Masse wie die Summe der Massen dieser Moleküle haben müsste, und dass insbesondere, wenn sich in einer Verbindung ein Molekül eines Körpers mit zwei oder mehr Molekülen eines anderen Körpers verbindet, die Zahl der zusammengesetzten Moleküle die gleiche bleiben müsste wie die der Moleküle des ersten Körpers. Demnach könnte nach unserer Hypothese, wenn sich ein Gas mit dem zwei- oder mehrfachen Volumen eines anderen Gases verbindet, die sich daraus ergebende Verbindung, wenn sie gasförmig ist, nur ein Volumen haben, das dem des ersten dieser Gase gleich ist. Nun tritt dies in Wirklichkeit im Allgemeinen nicht ein. Beispielsweise ist das Volumen des gasförmigen Wassers, wie Gay-Lussac gezeigt hat, doppelt so groß wie das des darin enthaltenen Gases Sauerstoff oder, was auf dasselbe hinauskommt, gleich dem des Wasserstoffs, statt dem des Sauerstoffs gleich zu sein. Hier bietet sich auf sehr natürliche Weise ein Mittel an, um die Fakten dieser Art in Übereinstimmung mit unserer Hypothese zu erklären: Es ist die Annahme, dass die konstituierenden Moleküle irgendeines einfachen Gases, d.h. diejenigen, die sich in einer solchen Entfernung voneinander halten, dass sie keine Wirkung aufeinander ausüben können, nicht durch ein einziges elementares Molekül gebildet werden, sondern sich aus einer bestimmten Anzahl dieser Moleküle ergeben, die miteinander durch Anziehung zu einem einzigen vereinigt sind.

(Avogadro, Amedeo: Essai d'une manière ..., hier S. 60. – Dtsch.: Versuch einer Methode ..., hier S. 5 – 6. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Ostwald)

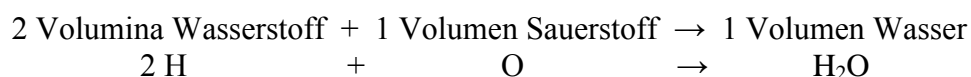
Kommentar:

Das Problem, das Avogadro hier anspricht, und die Lösung, die er mit seiner zweiten Hypothese anbietet, lässt sich am Beispiel des Wassers kurz wie folgt darstellen:

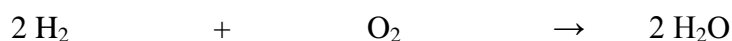
Von Gay-Lussac experimentell ermittelt:



Theoretisches Ergebnis ohne Avogadros zweite Hypothese:



Deutung nach Avogadros zweiter Hypothese:



Weiteres zu seiner Terminologie: elementares Molekül (*molécule élémentaire*): Atom

### **Text 8. Ampère: Erneute Formulierung der Molekulartheorie**

Es gibt ein anderes Mittel, diese Formen kennen zu lernen, nämlich, durch das Verhältnis der Bestandteile eines Körpers die Zahl der Moleküle, die sich in jedem Teilchen dieses Körpers befinden, zu bestimmen. Ich bin hierzu von der Annahme ausgegangen, dass in dem Fall, in dem die Körper in den gasförmigen Zustand übergehen, ihre einzelnen Teilchen durch die ausdehnende Kraft des Wärmestoffes in viel größere Entfernungen getrennt und auseinander gehalten werden als diejenigen, bei denen die Affinitäts- und Kohäsionskräfte eine nennenswerte Wirkung ausüben, so dass diese Entfernungen nur von der Temperatur und dem Druck, unter dem das Gas steht, abhängen, und dass bei gleichen Drucken und Temperaturen die Teilchen aller Gase – seien es einfache oder zusammengesetzte Gase – gleich weit voneinander entfernt sind. Die Zahl der Teilchen ist bei dieser Annahme proportional dem Volumen der Gase.

(Ampère, André Marie: Lettre de M. Ampère à M. le comte Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées. *Annales de Chimie* 90 (1814), 43 – 86, hier S. 46 – 47. – Dtsch.: Brief des Herrn Ampère an den Herrn Grafen Berthollet, über die Bestimmung der Verhältnisse, in welchen sich die Körper nach der Zahl und der wechselseitigen Anordnung der Molekeln, aus denen ihre integrierenden Partikeln zusammengesetzt sind, verbinden. In: *Die Grundlagen der Molekulartheorie. Abhandlungen von A. Avogadro und Ampère.* Hrsg. von Wilhelm Ostwald (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 8). Leipzig 1889, S. 23 – 45, hier S. 24. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Ostwald)

Kommentar:

Für Ampère steht die Molekulartheorie nicht im Mittelpunkt seines Aufsatzes, aber er gelangt zu denselben Ergebnissen – hier der Teil, der Avogadros erster Hypothese entspricht. Auch er benutzt eine andere Terminologie: Molekül (*molécule*): Atom; Teilchen (*particule*): Molekül.

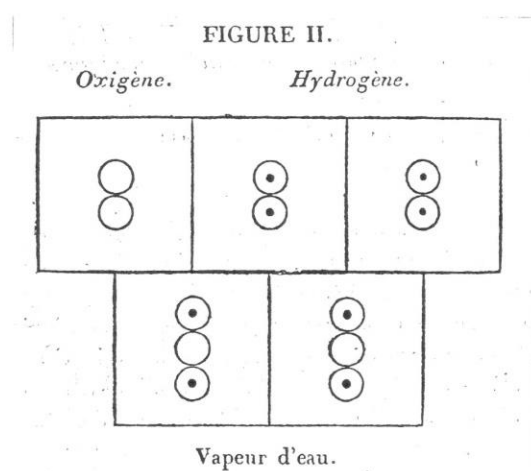
### **Text 9. Gaudin: Präzisierung der Begriffe Atom und Molekül**

Um, soweit möglich, Wiederholungen zu vermeiden und die Sprache präziser zu machen, ist es wichtig, die Begriffe zu definieren, derer wir uns bedienen werden, und neue einzuführen. Wir werden also eine scharfe Unterscheidung zwischen den Worten Atom und Molekül einführen, und dies mit um so mehr Grund, als man einzig und allein deshalb bis zum heutigen Tag nicht zu ähnlichen Folgerungen wie ich gekommen ist, weil man diese Unterscheidung nicht eingeführt hat.

Ein Atom wird für uns ein kleiner kugelförmiger, homogener Körper sein oder ein seinem Wesen nach unteilbarer materieller Punkt, während ein Molekül eine isolierte Gruppe von Atomen in irgendeiner Anzahl und von irgend-

einer Natur sein wird. Um Umschreibungen zu vermeiden und anstatt zu sagen: ein Molekül, das aus einem, zwei, drei, vier, fünf, mehreren usw. Atomen zusammengesetzt ist, werden wir dem Substantiv Molekül das Adjektiv einatomig, zweiatomig, dreiatomig, vieratomig, fünfatomig, mehratomig usw. voranstellen. ...

Ein Molekül Sauerstoffgas, das sich mit zwei Molekülen Wasserstoffgas verbindet, gibt zwei Moleküle Wasserdampf. Damit nun die gebildeten Moleküle des Wasserdampfes unter sich denselben Abstand wie jene der gasförmigen Komponenten einhalten, ist es notwendig und ausreichend (Fig. 2), dass sich das Sauerstoffmolekül in zwei teilt und dass jede Hälfte sich mit einem zweiatomigen Wasserstoffmolekül vereinigt. Also ist das Sauerstoffgas zweiatomig und der Wasserdampf dreiatomig.



(Gaudin, Marc Antoine: Recherches sur la Structure intime des Corps inorganiques... Première Partie: Nouvelle manière d'envisager les corps gazeux, avec son application à la détermination du poids relatif des atomes. Annales de Chimie et de Physique, 2.F., 52 (1833), 113 – 133, hier S. 115 – 116, 122, 133. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Gaudin gibt hier zum ersten Mal nicht nur eine begriffliche, sondern auch eine sprachliche Unterscheidung von Atom und Molekül, was bei Dalton, Avogadro und Ampère nicht der Fall gewesen war. Desgleichen gibt er eine klare sprachliche und bildliche Darstellung der Zusammensetzung von Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak, wovon im Quellentext die Zusammensetzung des Wassers ausgewählt wurde.

#### **Text 10. Berzelius: Zusammenstellung der Elementsymbole zu Formeln; Kennzeichnung von Doppelatomen**

Die Anzahl der Atome wird durch Ziffern bezeichnet. Eine Ziffer zur Linken multipliziert alle Atome, welche derselben bis zum nächsten +-Zeichen oder bis zum Ende der Formel zur Rechten stehen. Eine kleine Zahl zur Rechten oben gestellt, wie ein algebraischer Exponent, multipliziert nur die Atomgewichte zur Linken, wenn welche dahin gestellt sind. Z.B. bedeutet  $S^2O^5$  ein

Atom Unterschwefelsäure, aber  $2\text{S}^2\text{O}^5$  bedeutet zwei Atome von derselben Säure.

In solchen Fällen, wo 2 Atome des Radikals sich mit 1, 3 oder 5 Atomen Sauerstoff verbinden, wie z.B. der Schwefel, wird die Deutlichkeit der Formel sehr vermehrt, wenn man ein besonderes Zeichen für Doppelatome hat. Das natürlichste Zeichen wäre gewiss, die Anfangsbuchstaben zu verdoppeln, aber auf eine solche Weise, dass sie zusammenhängend bleiben und nicht zwei, sondern ein Zeichen ausmachen. Um diese Formeln im Schreiben zu bezeichnen, habe ich es jedoch weit leichter zu bewerkstelligen und ebenso deutlich gefunden, durch den Anfangsbuchstaben, wenn er zwei Atome bezeichnen soll, im unteren Drittel desselben einen geraden Strich zu ziehen, so dass z.B. P ein einfaches und  $\text{P}$  ein doppeltes Atom Phosphor bedeutet, As ein einfaches und  $\text{As}$  ein doppeltes Atom Arsenik.

(Berzelius, Jöns Jacob: Ueber die Bestimmung der relativen Anzahl von einfachen Atomen in chemischen Verbindungen. Annalen der Physik 83 (1826), 397 – 416; 84 (1826), 1 – 24, 177 – 190, hier Bd. 84, S. 8 – 9. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Berzelius stellt hier zum ersten Mal seine durchgestrichenen Symbole vor, mit denen er Doppelatome bezeichnet. Die allgemeineren Erörterungen über die Formelschreibweise im ersten Textabschnitt sind älteren Datums; sie wurden 1814 zum ersten Mal veröffentlicht.

**Text 11. Prout: Atomgewichte vieler Elemente in der Nähe von ganzen Zahlen (bei Wasserstoff = 1)**

Der Autor der folgenden Abhandlung legt diese der Öffentlichkeit nur sehr zögernd vor; denn obwohl er sich äußerste Mühe gegeben hat, die Wahrheit zu finden, hat er nicht so viel Vertrauen in seine Fähigkeiten als Experimentator, dass er anderen etwas vorschreiben könnte, die ihm in chemischen Fähigkeiten und Ansehen überlegen sind. Er vertraut jedoch darauf, dass die Bedeutung erkannt wird und dass irgendjemand die Aufgabe übernehmen wird, sie zu prüfen, und so ihre Folgerungen verifizieren oder widerlegen wird. ...

Die folgenden Tabellen geben einen allgemeinen Überblick über die obigen Resultate. ...

Tabelle I. Elementare Substanzen

Name	Spez. Gew. Wasserst. = 1		
Wasserstoff	1	Natrium	24
Kohlenstoff	6	Eisen	28
Stickstoff	14	Zink	32
Phosphor	14	Chlor	36
Sauerstoff	16	Kalium	40
Schwefel	16	Barium	70
Calcium	20	Jod	124
[...]			

Tabelle III. Diese Tabelle zeigt ebenfalls einige treffende Beispiele für die oben erwähnte Übereinstimmung. In der Tat hatte ich oft beobachtet, dass viele der Atomgewichte in der Nähe von ganzen Zahlen liegen, bevor ich daranging, diesen Gegenstand zu erforschen. Dr. Thomson scheint dieselbe Feststellung gemacht zu haben.

(Anonym [= Prout, William]: On the Relation between the Specific Gravities of Bodies in their Gaseous State and the Weights of their Atoms. *Annals of Philosophy* 6 (1815), 321 – 330, hier S. 321, 325 – 326, 330. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

In der Einleitung zu seinem Aufsatz wird ersichtlich, mit welcher Vorsicht Prout seine Hypothese der Öffentlichkeit vorstellte. Dies war sicher auch der Grund, weshalb er ihn anonym veröffentlichte. Später, als die Atomgewichte mit wesentlich größerer Genauigkeit bestimmt werden konnten, zeigte sich, dass die Proutsche Hypothese in ihrer ursprünglichen Form nicht zutraf, jedoch wurde sie mit der Entdeckung der Isotopie und der Kernbausteine Proton und Neutron auf einer höheren Abstraktionsebene bestätigt.

## **Text 12. Liebig: Bevorzugung der Äquivalentgewichte gegenüber den Atomgewichten**

Die Formeln dürfen eigentlich, wenn sie nicht jeden Augenblick geändert werden sollen, keine theoretische Ansicht ausdrücken, und ich meine selbst, unsere Schreibart hat wenig gewonnen, aber an Einfachheit und Kürze verloren, indem wir die theoretischen Ansichten, die aus der Volumentheorie gefolgert worden sind, in die Bezeichnungsweise der Zusammensetzungen aufnehmen. Die Äquivalentgewichte werden sich nie ändern; ich zweifle aber sehr, ob man jemals darüber einig werden wird, durch welche Gewichtsverhältnisse die relativen Atomgewichte auszudrücken sind. Das Studium der Chemie würde unendlich erleichtert werden, wenn sich alle Chemiker entschlossen, zu den Äquivalenten zurückzukehren. Wenn es von einem oder zweien allein geschieht, würde es mehr Verwirrung als Nutzen schaffen. Man muss hoffen, dass die Zeit, wo es von allen geschieht, nicht mehr entfernt ist. Man hat um so weniger Ursache, die jetzt gebräuchlichen Atomgewichte beizubehalten, da, wären die spezifischen Gewichte der Metalle im Gaszustand bekannt, die Ausnahmen bei weitem zahlreicher sein würden als die Regeln, aus denen unsere gegenwärtigen Ansichten entwickelt worden sind.

(Liebig, Justus: Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung. *Annalen der Pharmacie* 31 (1839), 35 – 38, hier S. 36 – 37. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Mit „vorstehender Abhandlung“ ist ein Beitrag von Berzelius: „Ueber einige Fragen der organischen Chemie“ gemeint. Liebig gehörte zu den prominenten Vertretern einer Gruppe von Chemikern, welche die Atomgewichte verlassen und zu den Äquivalentgewichten zurückkehren wollten. Ursache für deren Haltung war unter anderem die Tatsache, dass neue experimentelle Daten der elektrochemischen Theorie von Berzelius widersprachen und dass der Fall dieser Theorie auch die damit gekoppelte Atomtheorie in Misskredit brachte.

**Text 13. Zahlreiche Autoren: Einladung zu einem Chemiker-Kongress nach Karlsruhe**

Die Chemie ist auf einem Standpunkt angelangt, wo es den Unterzeichneten zweckmäßig erscheint, durch Zusammentritt einer möglichst großen Anzahl von Chemikern, welche in der Wissenschaft tätig und diese zu lehren berufen sind, eine Einigung über einige der wichtigsten Punkte anzubahnen. Die Unterzeichneten erlauben sich daher, alle ihre Herrn Kollegen, welche durch ihre Stellung und ihre Arbeiten zur Abgabe ihrer Stimme in unserer Wissenschaft berechtigt sind, zu einer internationalen Zusammenkunft einzuladen.

Eine derartige Versammlung wäre nach Meinung der Unterzeichneten allerdings nicht imstande, allgemein bindende Beschlüsse zu fassen, aber durch eine eingehende Besprechung könnten manche Missverständnisse beseitigt, namentlich eine Übereinstimmung hinsichtlich folgender Hauptpunkte erleichtert werden: Präzisere Definition der durch die Ausdrücke Atom, Molekül, Äquivalent, Atomigkeit, Basizität etc. bezeichneten Begriffe; Untersuchung über das wahre Äquivalent der Körper und ihre Formeln; Anbahnung einer gleichmäßigen Bezeichnung und einer rationelleren Nomenklatur.

Obgleich nicht zu erwarten steht, dass es der Versammlung, welche wir ins Leben zu rufen beabsichtigen, gelingen wird, die verschiedenen Ansichten in vollständigen Einklang zu bringen, so sind die Unterzeichneten dennoch der lebhaften Überzeugung, dass es möglich wäre, auf diesem Wege wenigstens in den wichtigsten Fragen die schon längst so wünschenswerte Übereinstimmung vorzubereiten. Schließlich könnte noch eine Kommission ernannt werden, welcher die Aufgabe zukäme, die angeregten Fragen weiter zu verfolgen und namentlich die Akademien und andere gelehrte Gesellschaften, welche über die nötigen Mittel zu verfügen haben, zu veranlassen, zur Lösung der erwähnten Fragen das Ihrige beizutragen. Die Versammlung wird am 3. September 1860 in Karlsruhe zusammentreten.

(Zahlreiche Autoren: Einladung zum Chemiker-Kongreß in Karlsruhe vom 3. – 5. September 1860, dtsh. Fassung vom 10. Juli 1860. – Abgedr. in: Anschütz, Richard: August Kekulé. Bd. 1. Berlin 1929, S. 193 – 194, hier S. 193. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Unter der Einladung stehen die Namen von 45 Chemikern, jedoch waren Kekulé, Weltzien und Wurtz die eigentlichen Initiatoren des Kongresses, die sich zur Vorbereitung im März 1860 in Paris trafen. Die Einladung lässt erkennen, wie dringend eine Einigung über die Begriffe Atom, Molekül, Atomgewicht, Molekulargewicht usw. nötig war.

#### **Text 14. Cannizzaro: Eintreten für die Molekularhypothese von Avogadro**

Ich glaube, dass die Fortschritte der Wissenschaft, die in den letzten Jahren gemacht wurden, die Hypothese von Avogadro, Ampère und Dumas über die gleichartige Konstitution der Körper im Gaszustand bestätigt haben, d.h. dass gleiche Volumina von ihnen, seien sie einfach oder zusammengesetzt, die gleiche Zahl von Molekülen enthalten, nicht jedoch die gleiche Zahl von Atomen, da die Moleküle der verschiedenen Körper oder die desselben Körpers in seinen verschiedenen Zuständen eine verschiedene Anzahl von Atomen, sei es derselben oder unterschiedlicher Natur, enthalten können.

Um meine Schüler zu derselben Überzeugung zu führen, die auch ich vertrete, wollte ich sie denselben Weg einschlagen lassen, auf dem auch ich dorthin gelangt bin, nämlich den der historischen Untersuchung der chemischen Theorien. Ich begann also in meiner ersten Vorlesung damit, zu zeigen, wie aus der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Gase und aus dem Gesetz von Gay-Lussac über die Volumenbeziehungen zwischen den Komponenten und den Verbindungen die oben erwähnte Hypothese fast von selbst hervorgegangen ist, die zum ersten Mal von Avogadro ausgesprochen wurde und kurz darauf von Ampère. Indem ich den Gedankengang dieser beiden Physiker analysierte, zeigte ich, dass er nichts enthält, was mit den bekannten Fakten in Widerspruch steht, vorausgesetzt, dass man, wie sie es taten, die Moleküle von den Atomen unterscheidet; vorausgesetzt, dass man die Kriterien, nach welchen man Zahl und Gewicht der ersteren vergleicht, nicht mit den Kriterien verwechselt, welche dazu dienen, das Gewicht der letzteren abzuleiten; vorausgesetzt schließlich, dass man nicht von dem Vorurteil befangen ist, dass, während die Moleküle der zusammengesetzten Körper aus einer unterschiedlichen Anzahl von Atomen gebildet werden können, jene der verschiedenen einfachen Körper nur ein einziges Atom oder wenigstens die gleiche Anzahl von Atomen enthalten müssen.

(Cannizzaro, Stanislao: *Sunto di un corso di filosofia chimica*, fatto nella R. Università di Genova, dal Prof. S. Cannizzaro. *Nuovo Cimento* 7 (1858), 321 – 336. – Sonderdr. Pisa 1858. – Nachdr. Rom 1880, hier S. 5 – 6. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Dem Engagement von Cannizzaro auf dem Chemikerkongress in Karlsruhe im September 1860 ist es zu verdanken, dass die Folgerungen aus Avogadros Molekulartheorie – er nennt sie eine Hypothese – ernst genommen und damit die Unsicherheiten bezüglich der richtigen Atom- und Molekulargewichte beseitigt wurden. Zwei Jahre vorher verfasste er den *Sunto di un corso* – ursprünglich ein Brief an einen



Kollegen –, den er nach dem Ende des Kongresses als Sonderdruck verteilen ließ. In dem Vorlesungskurs, den er dort beschreibt, rückte er die Bedeutung von Avogadros Theorie ins rechte Licht und verknüpfte didaktische Darstellung und historische Entwicklung miteinander. Dumas wird neben Avogadro und Ampère in dem Textabschnitt erwähnt, weil er die Gasdichte verdampfbarer Stoffe untersucht hatte. Am Rande sei darauf hingewiesen, dass noch zur Zeit des Karlsruher Kongresses einige der aristotelischen Begriffe verwendet wurden: Körper (italien. *corpo*) für Stoff, einfacher Körper (*corpo semplice*) für Element.

### 3 Elektrochemie

#### Text 1. Volta: Kurze Spannungsreihe der Metalle

Was halten Sie von der angeblichen tierischen Elektrizität? Was mich betrifft, so bin ich seit längerer Zeit davon überzeugt, dass die ganze Wirkung ursprünglich von den Metallen herkommt, die irgendeinen feuchten Körper oder das Wasser selbst berühren. Infolge jener Berührung wird das elektrische Fluidum in dem feuchten oder wässrigen Körper durch die Metalle herausgedrückt, durch das eine mehr, durch das andere weniger (am meisten von allen durch das Zink, am wenigstens durch das Silber). Wird dann eine nicht unterbrochene Verbindung von angebrachten Leitern hergestellt, so wird dieses Fluidum in einen kontinuierlichen Umlauf versetzt. ...

Wenn sich statt der zur Bewegung dienenden Nerven diejenigen [Nerven] an der Spitze oder am Rand der Zunge, welche zum Geschmack dienen, in dem Kreislauf befinden, oder auch diejenigen, welche zum Sehen dienen, wird die entsprechende Empfindung des Geschmacks oder des Lichts angeregt. Diese Empfindungen und Bewegungen sind um so kräftiger, je mehr die beiden verwendeten Metalle in der im Folgenden genannten Ordnung voneinander entfernt sind: Zink, Zinnfolie, gewöhnliches Zinn in Platten, Blei, Eisen, Messing und unterschiedliche Bronzearten, Kupfer, Platin, Gold, Silber, Quecksilber und Bleiglätte. Ihnen kann man schließlich noch einige Holzkohlearten hinzufügen, nämlich diejenigen, welche fast ebenso leitend sind wie die Metalle, während die anderen [Holzkohlearten] nicht oder schlecht geeignet sind.

(Volta, Alessandro: Nuova memoria sull' elettricità animale. Brief an Abbé Anton Maria Vassalli, Professor für Physik in Turin, 10. Febr. 1794. *Annali di chimica e storia naturale* 5 (1794), 132 ff. – Abgedr. in: *Le Opere di Alessandro Volta*. Bd. 1. Mailand 1918, S. 263. – Dtsch. in: *Briefe über thierische Elektrizität* (1792). Hrsg. von A. J. von Oettingen (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 114). Leipzig 1900. S. 106 – 107. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Oettingen)

Kommentar:

Volta vertrat zunächst Galvanis Theorie der tierischen Elektrizität, nahm aber bald aufgrund seiner eigenen Experimente davon Abstand. Für das Zustandekommen des galvanischen Prozesses spielten nicht die tierischen Muskeln oder die Nerven eine zentrale Rolle, sondern das Entscheidende war für ihn der Kontakt zwischen unterschiedlichen metallischen und nicht-metallischen, feuchten Leitern, die zu einem Kreis geschlossen waren. Seine Interpretation wurde als Kontakttheorie des Galvanismus bezeichnet (siehe Text 2).

Volta führte nun galvanische Experimente mit verschiedenen Metallen aus, um eventuell einen Unterschied festzustellen. Als Indikator dienten ihm Geschmacksempfindungen, die sich einstellten, wenn er zwei miteinander verbundene Metalle mit der Zunge in Berührung brachte. Dabei konnte er zwischen schwächeren und stärkeren Empfindungen und saurem oder alkalischem Geschmack unterscheiden. Das Ergeb-

nis war die Zusammenstellung dieser Stoffe zu einer Reihe, die später als die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle bezeichnet wurde. Außer den Metallen nannte er auch die Bleiglätte (Bleimonoxid, italien. *piombaggine*) und einige leitende Holzkohlearten, womit nur der Graphit gemeint sein kann. Zwei Jahre später veröffentlichte er eine Liste mit 26 Stoffen.

## **Text 2. Volta: Kontakttheorie des Galvanismus**

Füllen Sie einen Zinnbecher mit Seifenwasser, mit Kalkmilch oder besser mit einer mäßig starken Lauge, fassen Sie den Becher mit einer oder beiden Händen an, die mit gewöhnlichem Wasser befeuchtet wurden, und tauchen Sie die Zungenspitze in die Flüssigkeit ein. Sie werden durch die unerwartete Empfindung überrascht werden, dass Ihre Zunge bei der Berührung mit der alkalischen Lösung einen sauren Geschmack feststellen wird. Einen solchen eindeutig sauren Geschmack werden Sie empfinden, der für einige Augenblicke auch stark sein wird. Aber nach und nach wird er sich verwandeln und in einen andersartigen Geschmack übergehen, mehr salzig und scharf als sauer, bis er schließlich herb und ganz alkalisch wird. [Dies geschieht] in dem Maße, wie die Flüssigkeit in die Zunge eindringt und die Wirksamkeit des ihr eigenen Geschmacks und die jetzt stärker entwickelte chemische Wirkung die Empfindung des sauren Geschmacks schließlich unterdrücken. [Dieser] wird durch den Strom des elektrischen Fluidums verursacht, der vom Inneren des Zinnbechers zu der darin enthaltenen Flüssigkeit geht, dann in die Zungenspitze eindringt, diese und einen Teil der Person durchquert, zu dem erwähnten Metall zurückkehrt, wieder in die Flüssigkeit eindringt usw. und auf diese Weise eine dauernde Zirkulation aufrechterhält.

So erkläre ich dieses merkwürdige Phänomen entsprechend meinen Prinzipien, die ich schon in anderen Schriften dargelegt habe, und ich kann in der Tat keine andere Erklärung finden. Alles schließlich bestätigt das, was ich behauptet und auf tausendfache Weise bewiesen habe. Die Berührung unterschiedlicher Leiter nämlich, insbesondere der metallischen Leiter, einschließlich der Pyrite und anderer Erze und der Holzkohle, die ich alle in die genannte Klasse der metallischen Leiter einordne und die ich trockene Leiter oder Leiter der ersten Klasse nenne, die Berührung dieser Leiter, sage ich, untereinander und mit anderen, feuchten Leitern oder solchen, die etwas Feuchtigkeit enthalten und die ich einer zweiten Klasse zurechne, erschüttert, treibt und regt das elektrische Fluidum in gewisser Weise an. Fragen Sie noch nicht, wie dies geschieht. Es genügt zur Zeit, dass dies eine Tatsache ist, und zwar eine allgemeine Tatsache. ...

Sie sehen jetzt, worin das ganze Geheimnis, die ganze Magie des Galvanismus besteht. Es ist einfach eine künstliche Elektrizität, die durch die Kontakte unterschiedlicher Leiter in Bewegung gesetzt wird. Diese sind es, welche eigentlich als die wahren, ursprünglichen Beweger wirken. Diese Fähigkeit gilt nicht nur für die Metalle oder die Leiter der ersten Klasse, wie man vielleicht glauben könnte, sondern mehr oder weniger für alle, entsprechend ihrer unterschiedlichen Natur und Güte, und deshalb zu einem gewissen Grad auch für die feuchten Leiter oder die Leiter der zweiten Klasse. Halten Sie sich an diese Prinzipien, und Sie werden alle bisher gemachten Erfahrungen leicht erklären können, ohne dass Sie auf ein anderes, eingebildetes Prinzip einer

tierischen Elektrizität, die den Organen eigen und in ihnen wirksam ist, zurückgreifen müssen. Sie werden damit sogar neue [Experimente] erfinden und ihren Erfolg voraussagen können, wie ich es getan habe und noch jeden Tag tue. Verlassen Sie diese Prinzipien oder verlieren sie diese aus dem Auge, so werden Sie in diesem weiten Feld der Experimente nur noch Unsicherheiten, Widersprüche und Anomalien ohne Ende finden, und alles wird Ihnen ein unlösbares Rätsel werden.

(Volta, Alessandro: *Sul Galvanismo ossia sull' elettricità eccitata dal contatto de' conduttori dissimili*. Brief an Friedrich Carl Albert Gren, Professor in Halle, 1. Aug. 1796. *Annali di chimica e storia naturale* 13 (1797), 226 ff. – Abgedr. in: *Le Opere di Alessandro Volta*. Bd. 1. Mailand 1918, S. 395, 413. – Dtsch. in: *Untersuchungen über den Galvanismus (1796 – 1800)*. Hrsg. von A. J. von Oettingen (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 118). Leipzig 1900, S. 3 – 4, 30 – 31. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Oettingen)

Kommentar:

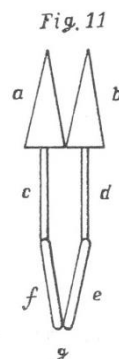
Als Volta diesen Brief schrieb, war er ein überzeugter Vertreter der Kontakttheorie der galvanischen Erscheinungen geworden. Er teilte die stromleitenden Stoffe in zwei Klassen ein: in die metallischen oder trockenen Leiter, die er auch Leiter der ersten Klasse nannte, und in die nicht-metallischen oder feuchten Leiter, die er als Leiter der zweiten Klasse bezeichnete. Zu den metallischen Leitern gehörten, wie auch aus einer umfangreichen Liste hervorgeht, nicht nur die elementaren Metalle, sondern auch verschiedene Arten der Metalle, Legierungen, Pyrite (Schwermetallsulfide, italien. *piriti*) und andere Mineralien sowie bestimmte Kohlearten (Graphit). Die Reihenfolge dieser Stoffe in der Spannungsreihe hatte er durch Berührung von zwei miteinander verbundenen Metallen mit der Zungenspitze festgestellt, wobei er Geschmacksempfindungen unterschiedlicher Art und Intensität registrierte.

Nach Volta lassen sich die galvanischen Prozesse darauf zurückführen, dass Leiter unterschiedlicher Art miteinander in Berührung kommen. In dem hier durch Punkte gekennzeichneten ausgelassenen Textabschnitt, der sich unmittelbar an den vorigen anschließt, präzisiert er seine Aussage. Damit ein Stromfluss zustandekommt, müssen drei unterschiedliche Leiter der ersten und zweiten Klasse vorhanden sein. Bei den üblichen Versuchen sind es zwei metallische und ein feuchter Leiter, die miteinander verbunden werden. In dem von ihm beschriebenen Experiment mit dem Zinnbecher handelt es sich umgekehrt um einen trockenen und zwei feuchte Leiter: das Zinn, die alkalische Lösung und der menschliche Körper. Nachdem er auf den folgenden Seiten seines Aufsatzes Experimente mit präparierten Fröschen beschrieben hatte, kommt er in dem hier wiedergegebenen Schlussabsatz zu der siegessicheren Behauptung, dass der Galvanismus nichts anderes sei als eine Elektrizität, die durch die Berührung unterschiedlicher Leiter zustandekomme.

### **Text 3. Ritter: Zusammenhang zwischen der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle und ihrer Affinität zum Sauerstoff**

Die Erscheinungen aus meinen wenigen seither über diesen Gegenstand angestellten Versuchen lassen sich unter folgende Resultate zusammenfassen. War f in Fig. 11 Braunstein in mancherlei Gestalt, e dagegen Reißbley oder eines von den den Galvanismus leitenden Erzen oder Kohle oder irgendein Metall,

so zuckte bei Schließung der Kette immer der dem mit Braunstein armierten entgegengesetzte Schenkel b am stärksten oder allein und bei der Trennung a. War f Reißbley, e aber ein leitendes Erz, Kohle oder ein Metall, so zuckten die Schenkel in derselben Ordnung.



Lag ein Erz an der Stelle von f, an der von e aber Kohle oder irgendein Metall, so war ebenfalls die Ordnung dieselbe. War f Kohle und e eines von den Metallen, welches es auch sei, so war wieder die Folge der Kontraktionen der Ordnung nach die vorige. Wenn f und e zwei verschiedene Metalle (bei völlig gleichartigen erfolgt bekanntlich nichts) waren, so wurde bei Schließung der Kette immer die mit dem dem Sauerstoff unter beiden am nächsten verwandten Metall armierte am stärksten oder allein kontrahiert. ...

Aber welche Harmonie zwischen diesen Umständen und der Verwandtschaft dieser Körper für Sauerstoff! Bekanntlich ist Zink dem Sauerstoff näher als Kupfer, dieses demselben näher als Gold verwandt, und der Unterschied der Verwandtschaftsgrade des Zinks und Goldes zum Sauerstoff ist ebenso groß wie der Unterschied der Verwandtschaftsgrade des Zinks und Kupfers, addiert zu dem der Verwandtschaftsgrade des Kupfers und Goldes. Die durch zwei verschiedene Metalle bewirkten Aktionen verhalten sich also wie die Verwandtschaftsunterschiede für den Sauerstoff, und dieses nicht etwa bloß hier in diesem Fall, nein!, bei der Reihe der sämtlichen Metalle scheinbar ohne wirkliche Ausnahme. Und was ist es, was hier und in den übrigen bei Versuchen über Galvanismus sich aufstellenden ähnlichen Reihen der übrigen in diesen Versuchen leitenden Körper diese auffallende Ordnung bestimmt? Vielleicht bei den oxidierbaren Körpern etwas, was selbst erst die Verwandtschaft dieses Körpers für Sauerstoff bestimmt, und bei den oxidierten das, was den Sauerstoff und die ihn enthaltenden Körper fähig macht, von den oxidierbaren Körpern angezogen zu werden, was gleichfalls die Verwandtschaft des Sauerstoffs dieser Körper oder das, was sie oxidierbar macht, bestimmt? Denn nur durch Wechselwirkung ist Anziehung denkbar!

(Ritter, Johann Wilhelm: Beweis, daß ein ständiger Galvanismus den Lebensproceß in dem Thierreich begleite. Nebst neuen Versuchen und Bemerkungen über den Galvanismus. Weimar 1798, S. 52 – 53, 70 – 71. – Abgedr. in: Die Begründung der Elektrochemie und die Entdeckung der ultravioletten Strahlen. Ein Auswahl aus den Schriften des romantischen Physikers. Hrsg. von Armin Hermann (= Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. N.F., Bd. 2). Frankfurt am Main 1968, S. 24 – 27. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Ritter formulierte als erster die chemische Theorie des Galvanismus, wonach alle galvanischen Erscheinungen letzten Endes chemische Prozesse darstellen oder sich auf diese zurückführen lassen. Auch Ritter verwendete bei vielen seiner Experimente die von Galvani und Volta praktizierte Froschschenkel-Methode. In der Zeichnung sind a und b zwei leitend miteinander verbundene Froschschenkel, c und d ihre Nerven, e und f die zu untersuchenden Metalle, und g ist die Kontaktstelle, wenn der Kreis geschlossen wurde. Wenn f Braunstein (Mangandioxid) war, e Reißblei (Bleiglätte, Bleimonoxid) oder ein leitendes Erz, Graphit oder ein Metall, dann zuckte bei Schließung der Kette in g der Schenkel b stärker als a oder allein, d.h. dass a sich nicht bewegte, während bei Öffnen der Kette der Schenkel a zuckte. Diesen Versuch variierte er mit unterschiedlichen leitenden Stoffen. Wenn er für e und f verschiedene Metalle verwendete, stellte er fest, dass die Zuckungen um so stärker waren, je größer die Affinität des betreffenden Metalls zum Sauerstoff war.

Durch diese und andere Versuchsergebnisse, von denen einige im zweiten Textabschnitt aufgeführt sind, kam Ritter auf die Idee, dass die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle genau mit der Reihenfolge ihrer Affinität zum Sauerstoff übereinstimmte. Für Affinität verwendete er den im deutschen Sprachgebrauch üblichen Begriff Verwandtschaft, der inhaltlich dasselbe bedeutete. Die Reihenfolge der Affinitäten zum Sauerstoff entnahm er einem chemischen Handbuch, die Reihenfolge in der elektrochemischen Spannungsreihe bestimmte er selbst. Als Anhänger der romantischen Naturphilosophie, in der die Einheitlichkeit der Naturkräfte und ihre Polarität eine große Rolle spielten, bringt er seine Freude über die Harmonie der von ihm gefundenen Zusammenhänge zum Ausdruck.

#### **Text 4. Volta: Beschreibung seines „Säulenapparats“**

Ich verschaffe mir einige Dutzend kleiner runder Platten oder Scheiben aus Kupfer, Messing oder besser Silber, einen Zoll oder etwas mehr oder weniger im Durchmesser (z.B. Münzen), und eine gleiche Anzahl Platten aus Zinn oder, was viel besser ist, aus Zink von annähernd gleicher Form und Größe. Ich sage annähernd, denn eine Genauigkeit ist nicht erforderlich, und im Allgemeinen sind sowohl die Größe wie auch die Form der Metallstücke willkürlich. Man muss nur achtgeben, dass man sie bequem übereinander in Form einer Säule anordnen kann.

Ich verfertige außerdem eine genügend große Anzahl von Scheiben aus Pappe, Leder oder anderem porösen Material, das fähig ist, viel Wasser oder Feuchtigkeit aufzunehmen, womit sie gut getränkt sein müssen, damit die Experimente gelingen. Diese Schichten oder Scheiben, die ich feuchte Scheiben nennen werde, stelle ich etwas kleiner her als die Metallplatten, damit sie nicht über diese hinausragen, wenn sie in der Weise, wie ich es gleich beschreiben werde, zwischen sie gelegt worden sind.

Wenn ich alle diese Stücke in gutem Zustand zur Hand habe, d.h. wenn die Metallscheiben gut sauber und trocken sind und die nicht-metallischen gut getränkt sind mit gewöhnlichem Wasser oder, was viel besser ist, mit Salzwasser und dann leicht abgetrocknet, damit die Feuchtigkeit nicht von ihnen

abtropft, brauche ich sie nur noch so, wie es ratsam ist, anzuordnen, und diese Anordnung ist einfach und leicht.

Ich lege also horizontal auf einen Tisch oder irgendeine andere Unterlage eine der metallischen Platten, z.B. eine aus Silber, und über diese erste passe ich eine zweite aus Zink an, über diese lege ich eine der feuchten Scheiben, darauf eine andere Platte aus Silber, unmittelbar darauf eine andere aus Zink, der ich wieder eine feuchte Scheibe folgen lasse. Ich fahre in gleicher Weise fort, indem ich eine Platte aus Silber mit einer aus Zink zusammenbringe, und immer im selben Sinn, d.h. immer das Silber unten und das Zink oben, je nachdem, wie ich angefangen habe, und indem ich zwischen jedes dieser Paare eine feuchte Scheibe lege. Ich fahre fort, sage ich, aus diesen Stockwerken eine so hohe Säule zu errichten, wie sie sich noch halten kann, ohne umzufallen.

(Volta, Alessandro: On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds. Brief an Sir Joseph Banks, Präsident der Royal Society in London, 20. März 1800. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Sect. A, 40 (1800), 403 – 431 (in Französ.), hier S. 404 – 406. – Abgedr. in: Le Opere di Alessandro Volta. Bd. 1. Mailand 1918, S. 566 – 567. – Dtsch. in: Untersuchungen über den Galvanismus (1796 – 1800). Hrsg. von A. J. von Oettingen (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 118). Leipzig 1900, S. 78 – 79. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Oettingen)

Kommentar:

Die Bedeutung von Voltas Säulenapparat, der später Volta'sche Säule oder Volta-Säule genannt wurde, besteht darin, dass hier zum ersten Mal die Möglichkeit vorhanden war, einen kontinuierlichen Strom zu erzeugen, der längere Zeit zur Verfügung stand, während bei der Leidener Flasche die elektrische Ladung nach Berührung der Flasche sofort wieder verschwunden war. Volta war sich dieser Bedeutung seiner Erfindung bewusst, wie aus einem Textabschnitt kurz vor dem hier abgedruckten hervorgeht.

Die Konstruktion des Säulenapparats ist klar und reproduzierbar beschrieben, so dass sich eine eingehendere Kommentierung erübrigt. 1 Zoll (französ. *pouce*) entspricht etwa 3 cm. Die erste und die letzte Scheibe des Apparats waren mit einem breiten Metallstreifen verbunden, der jeweils in ein Gefäß mit Wasser tauchte. Je mehr Scheiben verwendet wurden, um so stärker war der Säulenapparat geladen. Wenn die Säule instabil zu werden drohte, begann er mit einer neuen Säule, die mit der ersten leitend verbunden wurde.

### **Text 5. Davy: Gewinnung von metallischem Kalium durch Elektrolyse von Kaliumhydroxid**

Ein kleines Stück reines Ätzkali, das wenige Sekunden der Atmosphäre ausgesetzt war, damit die Oberfläche leitend wurde, wurde auf eine isolierte Scheibe aus Platin gelegt, die mit dem negativen Ende einer äußerst leistungsfähigen Batterie mit 250 [Plattenpaaren aus Kupfer und Zink] von 6 und 4 [Zoll im Quadrat] verbunden war, und ein Platindraht, der mit dem positiven

Ende in Verbindung stand, wurde mit der Oberfläche des Alkali in Berührung gebracht. Der ganze Apparat befand sich in freier Luft.

Unter diesen Umständen war bald eine lebhafte Reaktion zu beobachten. Das Ätzkali begann an den beiden Punkten des elektrischen Kontaktes zu schmelzen. Es gab ein heftiges Aufschäumen an der oberen Oberfläche. An der unteren oder negativen Oberfläche wurde kein elastisches Fluidum in Freiheit gesetzt, aber es erschienen kleine Kügelchen, die einen starken Metallglanz hatten und in ihrem Aussehen genau dem Quecksilber glichen. Einige von ihnen brannten, sobald sie gebildet wurden, unter Explosion und mit leuchtender Flamme, andere blieben bestehen, liefen aber an und bedeckten sich schließlich mit einem weißen Belag, der sich auf ihrer Oberfläche bildete.

Zahlreiche Experimente zeigten bald, dass diese Kügelchen die Substanz waren, nach der ich suchte: ein besonderes brennbares Prinzip, die Basis des Ätzkali. Ich fand, dass das Platin in keiner Weise mit dem Ergebnis zu tun hatte, außer als Mittel, um die elektrischen Kräfte für die Zersetzung bereitzustellen. Dieselbe Substanz entstand, wenn Stücke von Kupfer, Silber, Gold, Bleiglätte oder sogar Holzkohle verwendet wurden, um den Kreis zu schließen.

(Davy, Humphry: The Bakerian Lecture. On Some New Phenomena of Chemical Changes Produced by Electricity, Particularly the Decomposition of the Fixed Alkalies, and the Exhibition of the New Substances Which Constitute Their Bases; And on the General Nature of Alkaline Bodies. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Sect. A, 98 (1808), 1 – 44, hier S. 4 – 5. – Abgedr. in: The Decomposition of the Fixed Alkalies and Alkaline Earths (1807 – 1808) (= Alembic Club Reprints. Bd. 6). Edinburgh 1901, S. 5 – 46, hier S. 8 – 9. – Dtsch. in: Elektrochemische Untersuchungen. Hrsg. von Wilhelm Ostwald (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 45). Leipzig 1893, S. 51 – 87, hier S. 54. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Ostwald)

Kommentar:

Als Davy mit seinen Versuchen zur Gewinnung der Alkali- und Erdalkalimetalle durch Elektrolyse begann, wusste er aus Lavoisiers Lehrbuch, dass die Alkalien zusammengesetzte Substanzen waren, die bisher nicht weiter zerlegt werden konnten. Dies brachte ihn auf den Gedanken, ob man vielleicht mit Hilfe der Volta-Säule zu den echten Elementen der Alkalien vordringen könne. In der Royal Institution stand ihm eine sehr leistungsfähige Batterie zur Verfügung. Sie bestand aus 250 Plattenpaaren von Kupfer und Zink, zwischen die jeweils eine mit einer Salzlösung getränkte Papp- oder Lederscheibe eingelagert war (siehe Text 4). Die Plattengröße betrug 6 x 6 Zoll und 4 x 4 Zoll (1 Zoll, engl. *inch*, entspricht 2,54 cm).

Als Ausgangsprodukt verwendete Davy festes Ätzkali (Kaliumhydroxid), eine feste weiße Masse, die an der Luft begierig Wasser und Kohlendioxid anzieht. Davy spricht aber an allen Textstellen nur von *potash*, was eigentlich Pottasche (Kaliumcarbonat) bedeutet. Vielleicht ist diese Unklarheit so zu verstehen, dass das Ätzkali aus Pottasche gebildet wurde, z.B. durch Erhitzen von Pottasche (*potash*) zur Rotglut, wie es Davy kurz vorher im Text beschreibt. Ansonsten wurde Ätzkali durch Umsetzung von Pottasche mit Ätzkalk (Calciumoxid) gewonnen.



Wenn er Spannung anlegte, d.h. die Oberfläche des Ätzkali mit dem Platindraht berührte, setzte eine lebhafte Reaktion ein. In der Nähe des Platindrahts (positiver Pol, Anode) beobachtete er ein starkes Aufschäumen der Substanz. Auf der Platinplatte (negativer Pol, Kathode) wurde kein Gas („elastisches Fluidum“) entwickelt, sondern es zeigten sich kleine metallglänzende Kügelchen. Damit hatte er zum ersten Mal metallisches Kalium, ein Element, dargestellt. Er nannte es „Basis des Ätzkali“ (*basis of potash*). Die Kügelchen entzündeten sich teils unter Explosion, teils blieben sie eine Zeitlang erhalten, bedeckten sich aber allmählich mit einem weißen Belag. Bei diesem handelte es sich um hygroskopisches Ätzkali, das bei weiterer Verflüssigung in Kalilauge überging.

#### **Text 6. Davy: Zusammenhang zwischen dem elektrochemischen Verhalten und der Affinität der Stoffe**

Da die chemische Anziehung zwischen zwei Körpern offenbar dadurch zerstört wird, dass man einen von ihnen in einen elektrischen Zustand versetzt, der von demjenigen, den er von Natur aus besitzt, verschieden ist, d.h. dass man ihn künstlich in einen Zustand bringt, der dem anderen ähnlich ist, kann man diese [Anziehung] auch dadurch verstärken, dass man die natürliche Energie [des Körpers] erhöht. Während beispielsweise Zink, eines der am meisten oxidierbaren Metalle, nicht imstande ist, sich mit Sauerstoff zu vereinigen, wenn es im Stromkreis – selbst nur durch eine schwache Kraft – negativ elektrisiert wird, vereinigt sich das Silber, eines der am wenigsten oxidierbaren [Metalle] leicht mit [dem Sauerstoff], wenn es positiv elektrisiert wird. Dasselbe kann man von anderen Metallen sagen.

Unter den Substanzen, die sich chemisch vereinigen, zeigen alle jene, deren elektrische Energien gut bekannt sind, entgegengesetzte [elektrische] Zustände. So bieten Kupfer und Zink, Gold und Quecksilber, Schwefel und die Metalle, die sauren und alkalischen Substanzen passende Beispiele. Wenn man vollkommene Freiheit der Bewegung bei ihren Teilchen oder ihrer elementaren Materie annimmt, sollten sie entsprechend den aufgestellten Prinzipien einander aufgrund ihrer elektrischen Kräfte anziehen. Beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnis würde der Versuch nutzlos sein, über die entfernte Ursache der elektrischen Energie zu spekulieren oder über den Grund, weshalb unterschiedliche Körper, nachdem sie miteinander in Berührung gebracht wurden, sich als unterschiedlich elektrifizierbar erweisen sollten. Der Zusammenhang der [elektrischen Energie] mit der chemischen Affinität ist dagegen genügend offensichtlich. Könnte es nicht sein, dass sie sogar mit der [chemischen Affinität] identisch ist und eine wesentliche Eigenschaft der Materie darstellt? ...

Bei dem gegenwärtigen frühen Stand der Forschung wäre es unangemessen, auf diese Hypothese ein unbegrenztes Vertrauen zu setzen. Sie scheint sich aber auch auf natürliche Weise aus den Fakten zu ergeben und mit den Gesetzen der Affinität übereinzustimmen, die von den neueren Chemikern so geschickt entwickelt wurden, und die allgemeine Anwendung [dieser Hypothese] ist leicht möglich.

(Davy, Humphry: On Some Chemical Agencies of Electricity. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Sect. A, 97 (1807), 1 – 56, hier S. 39 – 40. – Dtsch. in: Elektrochemische Untersuchungen. Hrsg. von Wilhelm Ostwald (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 45). Leipzig 1893, S. 3 – 49, hier S. 34 – 35. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Ostwald)

Kommentar:

In diesem Quellentext macht sich Davy Gedanken über einen Zusammenhang zwischen den elektrischen Kräften und den Kräften der Affinität (*chemical affinity*). Er verdeutlicht, dass man mit Hilfe des elektrischen Stroms die Anziehungskräfte, die von einem Stoff ausgingen, völlig verändern, ja, in ihr Gegenteil umwandeln konnte. So wurde das Zink mit seiner großen Affinität zum Sauerstoff durch Zuführung von negativer Elektrizität derart verändert, dass es sich nicht mehr mit dem Sauerstoff vereinigen konnte. Silber, das vom Sauerstoff kaum angegriffen wurde, verband sich nach Zuführung von positiver Elektrizität leicht mit dem Sauerstoff.

Er stellte fest, dass Stoffe, die sich leicht miteinander vereinigten, entgegengesetzt geladen waren, und führte einige Beispiele hierfür an. Wenn sich die kleinsten Teilchen dieser Stoffe völlig frei bewegen könnten, so folgerte er, dann müssten sie sich aufgrund ihrer entgegengesetzten elektrischen Ladung anziehen. Es gab also einen offensichtlichen Zusammenhang zwischen elektrochemischem Verhalten und chemischer Affinität. Vielleicht seien sogar beide identisch, wie Davy als Hypothese formulierte. Zumindest sprächen viele Fakten dafür, dass ein solcher Zusammenhang bestehe.

### **Text 7. Faraday: Faradays Gesetze über den Zusammenhang zwischen Stoffmenge und Elektrizitätsmenge**

In der dritten Reihe dieser Untersuchungen habe ich, nachdem ich die Identität der aus unterschiedlichen Quellen stammenden Elektrizität bewiesen und durch Messung die außerordentliche Menge der mit einem sehr schwachen Volta-Apparat entwickelten Elektrizität aufgezeigt hatte, ein aus Experimenten abgeleitetes Gesetz angekündigt, das mir allgemein für die Elektrizitätslehre und speziell für ihren Elektrochemie genannten Zweig von außerordentlicher Bedeutung zu sein schien. Dieses Gesetz drückte ich so aus: Die chemische Kraft eines elektrischen Stroms ist der absoluten Elektrizitätsmenge, die hindurchgeht, direkt proportional. ...

Ferner bilden die Substanzen, in welche diese sich unter dem Einfluss des elektrischen Stroms teilen lassen, eine außerordentlich wichtige allgemeine Klasse. Sie sind verbindungsfähige Körper, sind mit den grundlegenden Teilen der Lehre von der chemischen Affinität direkt verbunden und haben definierte Proportionen, in denen sie während des elektrolytischen Prozesses immer entwickelt werden. Ich habe vorgeschlagen, diese Körper allgemein Ionen zu nennen oder speziell Anionen und Kationen, je nachdem, ob sie an der Anode oder Kathode erscheinen, und die Zahlen, welche die Proportionen darstellen, in denen sie entwickelt werden, elektrochemische Äquivalente. So sind Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Jod, Blei und Zinn Ionen, die ersten drei sind Anionen, die beiden Metalle sind Kationen, und 1, 8, 36, 125, 104 und 58 sind annähernd ihre elektrochemischen Äquivalente. ...

Die elektrochemischen Äquivalente sind mit den gewöhnlichen chemischen Äquivalenten identisch.

(Faraday, Michael: *Experimental Researches in Electricity, Seventh Series. Philosophical Magazine of the Royal Society of London, Sect. A*, 124 (1834), 77 – 122, hier S. 102 – 103, § 783; S. 111, § 824; S. 113, § 836. – Abgedr. in: *Experimental Researches in Electricity*. Bd. 1. London 1839, S. 195 – 321, hier S. 230 – 231, 242 – 243, 245. – Dtsch. in: *Experimental-Untersuchungen über Electricität*. VI. bis VIII. Reihe (1834). Hrsg. von A. J. von Oettingen (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 87). Leipzig 1897, S. 36 – 106, hier S. 75, 88 – 89, 91. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Oettingen)

Kommentar:

Im ersten Textabschnitt spricht Faraday eine Gesetzmäßigkeit aus, die heute als 1. Faradaysches Gesetz bekannt ist und hier im englischen Wortlaut wiederholt werden soll: *The chemical power of a current of electricity is in direct proportion to the absolute quantity of electricity which passes*. Zum ersten Mal formulierte er dieses Gesetz in einer Veröffentlichung aus dem Jahr 1833. Das 1. Faradaysche Gesetz lautet in einer heutigen Formulierung, dass die Gewichtsmenge eines durch Elektrolyse entstandenen Stoffes der durch den Elektrolyten geflossenen Elektrizitätsmenge direkt proportional ist. Statt von Stoffmengen spricht Faraday von der chemischen Kraft des elektrischen Stroms, auch an anderen Stellen in seinem Aufsatz.

In zweiten Textabschnitt geht er auf einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den Elektrizitätsmengen und den Äquivalentgewichten ein, der später 2. Faradaysches Gesetz genannt wurde, den er aber nicht als eine besondere Erkenntnis darstellte, sondern seinem allgemeinen Gesetz unterordnete. Nach dem 2. Faradayschen Gesetz verhalten sich die durch gleiche Elektrizitätsmengen abgeschiedenen unterschiedlichen Stoffe wie deren Äquivalentgewichte. Die Klasse der Substanzen, von denen er zu Anfang des Textes spricht, sind Stoffe, die unter dem Einfluss des elektrischen Stroms in Ionen zerfallen; er hatte sie Elektrolyte genannt. Er wusste aus seiner experimentellen Erfahrung, dass die Anionen und Kationen dieser Stoffe sich miteinander verbinden konnten, dass ihre Vereinigung und Trennung der Affinitätslehre entsprach und – dies war eine neue Erkenntnis – dass sich diese Vereinigung und Trennung immer in festen Proportionen abspielte.

Faraday bezeichnete die bei der Elektrolyse entwickelten relativen Stoffmengen als elektrochemische Äquivalente. Bei einigen Elementen ermittelte er die elektrochemischen Äquivalente, bezogen auf Wasserstoff = 1, die er hier auflistete. Sie entsprachen ungefähr den damaligen und heutigen Äquivalentgewichten (Äquivalentgewicht = Atomgewicht : Wertigkeit). Die heutigen Äquivalentgewichte betragen, jeweils nach oben auf ganze Zahlen abgerundet: 1, 8, 36, 127, 104 und 60. Diese Übereinstimmung gab ihm die Sicherheit für die im letzten Satz geäußerte Aussage, dass die elektrochemischen Äquivalente mit den normalen chemischen Äquivalenten identisch seien.

### **Text 8. Arrhenius: Auftreten der Elektrolyte in einer aktiven und einer inaktiven Form**

Von diesen verschiedenen Sätzen ausgehend habe ich gezeigt, dass alle Salze im eigentlichen Sinne in der Lösung aus komplexen Molekülen bestehen, die sich zum Teil bei der Verdünnung zersetzen. Ferner wurde angedeutet, wie diese Komplexe gestaltet sind. Mit Hilfe dieser Darstellung wurden die Eigenschaften der Salze bei allen Verdünnungen erklärt, ebenso wie die Eigenschaften aller Elektrolyte bei genügend großer Konzentration. ...

15. Die wässrige Lösung irgendeines Hydrats setzt sich außer aus dem Wasser aus zwei Bestandteilen zusammen, einem aktiven, elektrolytischen, und einem inaktiven, nicht elektrolytischen. Diese drei Bestandteile, das Wasser, das aktive Hydrat und das inaktive Hydrat, bilden ein chemisches Gleichgewicht in der Weise, dass bei Verdünnung der aktive Teil sich vermehrt und der inaktive Teil sich vermindert.

Wodurch diese beiden Bestandteile sich voneinander unterscheiden, muss noch aufgeklärt werden. Wahrscheinlich ist der aktive Teil, wie beim Ammoniak, eine Verbindung des inaktiven mit dem Lösungsmittel. Oder aber die Inaktivität wird durch eine Komplexität der Moleküle bedingt. ... Oder der Unterschied zwischen dem aktiven und inaktiven Anteil kann in rein physikalischen Eigenschaften bestehen. ... Satz 15 lässt sich auf Grund der vorangehenden Paragraphen auch auf Basen anwenden. Ebenso kann man von einer Inaktivität der gelösten Salze sprechen, in welchem Fall die Bezeichnungen Inaktivität und Komplexität vollkommen gleichbedeutend werden. Um die Vorstellungen zu klären, führe ich die Bezeichnung Aktivitätskoeffizient ein und bestimme diesen Begriff durch folgende Definitionen:

Der Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten gibt das Verhältnis der Anzahl Ionen an, die tatsächlich im Elektrolyten vorhanden sind, zu der Anzahl Ionen, die darin wären, wenn der Elektrolyt vollkommen in einfache elektrolytische Moleküle gespalten wäre. ...

In der vorliegenden Arbeit habe ich zuerst die Annahme wahrscheinlich gemacht, dass Elektrolyte in zwei verschiedenen Formen auftreten können: in einer aktiven und in einer inaktiven, so dass der aktive Teil unter denselben äußeren Bedingungen (Temperatur und Verdünnung) immer einen gewissen Bruchteil der Gesamtmenge des Elektrolyten ausmacht. Der aktive Teil leitet die Elektrizität und ist somit tatsächlich elektrolytisch, der inaktive Teil jedoch nicht.

(Arrhenius, Svante: Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Bihang till Kongliga Svenska Vetenskaps-Academiens Handlingar. Nr. 13 und 14. Stockholm 1884. – Dtsch.: Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte (1883). Hrsg. von Otto Sackur (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 160). Leipzig 1907, S. 58, 61, 143. – Gelegentlich Ausdruck des übersetzten Textes dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Der erste Textabschnitt aus der Doktorarbeit von Arrhenius ist der Zusammenfassung des experimentellen Teils entnommen, der zweite Abschnitt den ersten Seiten des theoretischen Teils und der dritte Abschnitt der Zusammenfassung dieses Teils. Arrhenius übernahm von H. Fehling die Vorstellung, dass sich die Moleküle der Stoffe in Lösung möglicherweise zu größeren molekularen Komplexen vereinigten. Versuchsergebnisse von J. W. Hittorf schienen für diese These zu sprechen, ebenso seine eigenen Messungen der Leitfähigkeit der Elektrolyte. Er stellte sich vor, dass die Salze in Lösung aus komplexen Molekülen bestanden, die bei fortwährender Verdünnung in immer kleiner Komplexe aufgespalten wurden, bis sie schließlich bei äußerster Verdünnung als einzelne Moleküle vorlagen.

Im theoretischen Teil befasst sich Arrhenius zuerst mit der Leitfähigkeit des Ammoniaks in wässriger Lösung, dann mit der Leitfähigkeit verschiedener organischer und anorganischer Säuren. Hier setzt der zweite Textabschnitt ein, der durch den Satz eingeleitet wird: „Alle diese Tatsachen können in folgender Weise zusammengefasst werden.“ Er operiert hier mit dem wohl als bekannt vorausgesetzten Begriff der Hydrate, womit die Säuren und vielleicht auch die Basen gemeint sein könnten. Auf jeden Fall stellte er fest, dass die Lösung eines Hydrats in Wasser außer dem Lösungsmittel einen den Strom leitenden und einen nicht-leitenden Bestandteil enthielt. Den ersteren nannte er den aktiven Bestandteil, den zweiten den inaktiven. Zwischen dem aktiven und dem inaktiven Hydrat stellte sich ein Gleichgewicht ein, das sich bei Verdünnung zum aktiven Bestandteile hin verschob.

Über die materielle Beschaffenheit dieser beiden Bestandteile und ihre Beziehung zueinander war er sich völlig im Unklaren. Bei den Erklärungsversuchen ging er auch auf die molekularen Komplexe ein, fand aber auch hier keine befriedigende Lösung. Unvermittelt kommt er dann auf die Definition eines Aktivitätskoeffizienten zu sprechen. Dieser gibt für einen Elektrolyten das Verhältnis der tatsächlich in einer Lösung vorhandenen Zahl der Ionen zur theoretischen Zahl bei völliger Aufspaltung in Ionen an.

Im dritten Textabschnitt fasst Arrhenius die theoretischen Folgerungen aus seinen Experimenten kurz zusammen und beginnt mit seinen wichtigsten neuen Erkenntnissen. Die Elektrolyte können in Lösung in zwei unterschiedlichen Formen auftreten. Die eine Form leitet den elektrischen Strom, die andere nicht. Er nennt die erste Form den aktiven Teil, die zweite Form den inaktiven Teil. Das Mengenverhältnis von aktivem und inaktivem Teil hängt von Temperatur und Verdünnung ab. Da er allgemein von Elektrolyten spricht, gelten diese Verhältnisse für Säuren, Basen und Salze. Wenige Jahre später stellte er fest, dass es sich bei dem aktiven Teil um dissoziierte Moleküle handelte (siehe Text 9).

### **Text 9. Arrhenius: Theorie der elektrolytischen Dissoziation**

Die Abhandlung hat mir nämlich in unerhörtem Grad Klarheit verschafft über die Konstitution der Lösungen. Wenn z.B. Natriumchlorid sich normal verhalten würde, d.h. aus einfachen Molekülen bestehen würde, so würde sein Koeffizient  $i = 1$  sein. Da  $i$  aber viel größer ist, so ist der natürlichste Ausweg, dies zu erklären, zu sagen, dass NaCl teilweise dissoziiert ist, ganz so wie man sagt, dass bei höherer Temperatur  $J_2$  dissoziiert ist. Jetzt würde man

wohl diese Annahme für sehr gewagt halten, man ist aber aus anderen Gründen dazu gekommen, die Elektrolyte für teilweise dissoziiert zu erklären, indem man annimmt, dass sie in ihre Ionen zerfallen. Da aber die Ionen mit sehr großen und entgegengesetzten Elektrizitätsquanten geladen sind, so entstehen dadurch Bedingungen, die es machen, dass man eine in dieser Weise dissoziierte NaCl-Lösung nicht als aus Na und Cl einfach bestehend behandeln kann (in allen Fällen). Der Druck auf die Wände kann aber davon nicht merkbar beeinträchtigt werden, sondern in diesem Fall verhält sich die Lösung so, als ob Na und Cl frei sein würden.

Auch wenn man nachsieht, welche Körper abnorm sind (nach Raoult), so sind es nicht die unorganischen (z.B. nicht  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  usw.), sondern die Elektrolyte (d.h. die Körper, die Leiter von derselben Ordnung wie die Salze sind), auch wenn sie organisch sind, z.B. Oxalsäure. Trichloressigsäure und Sulfonsäuren müssen dies noch deutlicher zeigen als Oxalsäure, wenn sie untersucht werden. Da jetzt nach voriger Annahme die Elektrolyte in ihre Ionen zerfallen, so muss der Koeffizient  $i$  zwischen 1 und der Anzahl der Ionen liegen. Dies trifft auch faktisch zu; z.B. für NaCl, KCl,  $\text{KNO}_3$ , NaOH usw., die zwei Ionen haben, steigt der Koeffizient beinahe auf 2; für  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  usw., die 3 Ionen haben, geht er beinahe zu 3 hinauf und so weiter.  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  usw., deren Koeffizient nahe = 1 ist, sind bekanntlich außerordentlich schlechte Elektrolyte.

Aus der vorigen Annahme kann man sogar den Wert von  $i$  aus der Leitfähigkeit berechnen, und dies werde ich wahrscheinlich bald durchzuführen versuchen; bis jetzt hat mir die nötige Zeit gefehlt. Was ich in meiner Arbeit „Sur la conductibilité“ aktive Moleküle genannt habe, ist also dasselbe wie dissoziierte Moleküle. Einer von den Sätzen, die ich da ausgesprochen habe, würde also umgeschrieben heißen: Nach aller Wahrscheinlichkeit sind alle Elektrolyte in äußerster Verdünnung vollkommen dissoziiert.

(Arrhenius, Svante: Brief an Jacobus Henricus van't Hoff, Würzburg, 30. März 1887, S. [2 – 4] (unpaginiert). – Faksimilie in: Ernst H. Riesenfeld: Svante Arrhenius. Leipzig 1931, zwischen S. 24 und 25. – Abgedr. in: Ernst Cohen: Jacobus Henricus van't Hoff. Sein Leben und Wirken. Leipzig 1912, S. 239 – 242, hier S. 240 – 241. – Rechtschreibung und Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Als Arrhenius den Brief an van't Hoff schrieb, befand er sich, finanziert durch ein Reisestipendium der Schwedischen Akademie der Wissenschaften, zu einem Forschungsaufenthalt bei Friedrich Kohlrausch in Würzburg. Im weiteren Verlauf des Briefes fragte er an, ob er ab Anfang des folgenden Jahres bei van't Hoff in Amsterdam arbeiten könne, was dann auch zustandekam.

Van't Hoff hatte in einer 1885 veröffentlichten Arbeit herausgefunden, dass sich ein gelöster Stoff in verdünnter Lösung ähnlich wie ein ideales Gas verhält und für den osmotischen Druck dieselbe Gleichung wie für ein ideales Gas gilt:

$$P \cdot V = R \cdot T$$

( $P$  = osmotischer Druck,  $V$  = Volumen,  $R$  = Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur). Nur bei den Salzen, Säuren und Basen fand er für den osmotischen Druck erheblich höhere Werte, als es der Gleichung entsprach. Hierfür führte er einen empirischen Faktor  $i$  ein, der das Verhältnis des beobachteten zum berechneten Wert ausdrückte:

$$P \cdot V = i \cdot R \cdot T$$

Für die Ursache dieser Abweichungen konnte er zunächst keine Erklärung finden.

Arrhenius erfuhr von dieser Veröffentlichung durch eine Kopie, die van't Hoff ihm nach Würzburg schickte. Sofort war ihm klar, welche Bedeutung diese Versuchsergebnisse für seine eigene Forschung hatten. Die starken Abweichungen von  $i = 1$ , die van't Hoff bei den Salzen, Säuren und Basen fand, ließen sich dadurch erklären, dass diese Stoffe in Lösung weitgehend in Ionen aufgespalten sind. Welcher Grenzwert von  $i$  dabei erreicht wird, hängt von der Zahl der Ionen ab, in die ein Molekül zerfällt. Dissoziiert es wie NaCl in 2 Ionen, dann geht  $i$  gegen 2, bei 3 Ionen wie  $\text{CaCl}_2$  geht  $i$  gegen 3, findet keine Dissoziation statt, so liegt  $i$  nahe bei 1. Arrhenius gibt hierfür Beispiele an.

François Marie Raoult hatte 1882 eine Gesetzmäßigkeit entdeckt, wonach die Gefrierpunktniedrigung durch Lösen einer Substanz in einem Lösungsmittel der Konzentration der gelösten Substanz direkt proportional ist. In den folgenden Jahren entdeckte er, dass es bei den Säuren, Basen und Salzen merkliche Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit gibt. Diese Beobachtung griff Arrhenius auf, da er mit der Messung der Gefrierpunktniedrigung neben der Bestimmung der Leitfähigkeit und des osmotischen Drucks eine weitere Methode zur Verfügung hatte, um daraus den Koeffizienten  $i$  zu berechnen. Seine nächste Veröffentlichung war dieser Thematik gewidmet.

Jetzt war Arrhenius davon voll überzeugt, dass die Moleküle der Elektrolyte in ihre Ionen zerfallen. Was er in seiner Veröffentlichung „Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes“ als aktive Moleküle bezeichnet hatte (siehe Text 8), das waren jetzt dissoziierte Moleküle bzw. Ionen, die inaktiven Moleküle der nicht dissoziierte Anteil. Auch die gedankliche Konstruktion der Molekülkomplexe war hinfällig. Bei zunehmender Verdünnung zerfielen nicht die Molekülkomplexe in Moleküle, sondern die Moleküle zerfielen in Ionen. Zum Schluss des Quellentextes sprach er die Vermutung aus, die ihm bald darauf zur Gewissheit wurde, dass alle Elektrolyte bei extremer Verdünnung vollständig in Ionen dissoziiert seien.

#### 4 Klassifikation der Elemente im Periodensystem

##### Text 1. Döbereiner: Zusammenfassung der Atomgewichte von drei chemisch verwandten Elementen zu Triaden

Sehr interessant waren für mich Berzelius' Versuche zur Bestimmung der Atomgewichte des Jods und Broms, denn sie bestätigen die früher in meinen Vorlesungen ausgesprochene Vermutung, dass vielleicht das Atomgewicht des Broms das arithmetische Mittel der Atomgewichte des Chlors und Jods sei. Dieses Mittel ist nämlich

$$\frac{35,470 + 126,470}{2} = 80,470,$$

eine Zahl, welche zwar etwas größer ist als die von Berzelius gefundene (78,383), aber doch dieser so nahe kommt, dass man fast hoffen darf, die Differenz werde bei (künftigen) wiederholten scharfen Bestimmungen der Atomgewichte dieser drei Salzbildner ganz verschwinden. Zu jener Vermutung gab ein bereits vor 12 Jahren gemachter Versuch, die Stoffe nach ihrer Analogie zu gruppieren, Anlass, wobei ich fand, dass das spezifische Gewicht und das Atomgewicht der Strontianerde sehr nahe das arithmetische Mittel der spezifischen Gewichte und der Atomgewichte des Kalks und der Baryterde ist, denn

$$\frac{356,019 (= Ca) + 956,880 (= Ba)}{2} = 656,449 (= Sr),$$

und die Erfahrung gibt für dieselbe, nämlich für die Strontianerde, die Zahl 647,285.

In der Gruppe der Alkalien steht in dieser Hinsicht das Natron in der Mitte, denn setzt man für das Lithion die von Gmelin bestimmte Atomzahl = 195,310 und die für das Kali = 589,916, so ist das arithmetische Mittel dieser Zahlen

$$\frac{195,310 + 589,916}{2} = 392,613,$$

was der von Berzelius bestimmten Atomzahl des Natrons = 390,897 sehr nahe kommt.

(Döbereiner, Johann Wolfgang: Versuch zu einer Gruppierung der elementaren Stoffe nach ihrer Analogie. Annalen der Physik und Chemie 15 (1829), 301 – 307, hier S. 301 – 302. – Abgedr. in: Die Anfänge des natürlichen Systemes der chemischen Elemente. Abhandlungen von J. W. Döbereiner und Max Pettenkofer. Hrsg. von Lothar Meyer (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 66). Leipzig 1895, S. 3 – 8, hier S. 3 – 4. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)



Kommentar:

Döbereiner weist in seinem Aufsatz auf eine kurze Veröffentlichung von 1817 hin, wo er festgestellt hatte, dass das Äquivalentgewicht des Strontiumoxids dem arithmetischen Mittel der Äquivalentgewichte von Calciumoxid und Bariumoxid entspricht. Hier stellt er drei weitere Dreierbeziehungen (Triaden) vor: Chlor-Brom-Jod, Lithium-Natrium-Kalium und – im Quellentext nicht wiedergegeben – Schwefel-Selen-Tellur. Wichtig an diesem Aufsatz von 1829 ist, dass er nicht mehr die Oxide, sondern die Elemente selbst für die Berechnung zugrunde legte. Er verwendete die Atomgewichte von Berzelius, die auf  $O = 100$  bezogen sind; die angegebene Stellenzahl entspricht nicht der Genauigkeit der Werte. Der Wert 80,470 für Brom ist ein Rechen- oder Druckfehler; er müsste richtig 80,970 heißen. Auch die Formelschreibweise übernahm er von Berzelius; der Punkt über Ca, Ba und Sr bedeutet das betreffende Oxid. – Salzbildner = Halogene; Strontianerde = Strontiumoxid  $SrO$ ; Kalk = Calciumoxid  $CaO$ ; Baryterde = Bariumoxid  $BaO$ ; Natron = Natrium; Lithion = Lithium; Kali = Kalium.

## **Text 2. Béguier de Chancourtois: Aufstellung eines Periodensystems in Form einer „tellurischen Schraube“**

Geologische Untersuchungen, die auf dem Weg fortgesetzt wurden, den Herr Élie de Beaumont durch seine kurze Mitteilung über die vulkanischen und metallhaltigen Emanationen geebnet hat, haben mich bei der Vollendung eines Aufsatzes über die Gesteinskunde, an der ich gerade arbeite, auf eine natürliche Klassifikation der einfachen Körper oder Radikale durch ein graphisch schraubenförmiges Modell gebracht, das auf der Anwendung von Zahlen beruht, die ich charakteristische Zahlen oder numerische Charaktere nenne. ...

Ich zeichne auf einem Zylinder mit kreisförmiger Basis eine Helix, welche die Erzeugenden unter  $45^\circ$  schneidet. Ich nehme die Windung als Einheit der Länge, und ich trage auf der Helix von einem festen Ausgangspunkt Längen auf. Diese wurden durch die unterschiedlichen charakteristischen Zahlen gemessen und in die Reihe aufgenommen, bei der die Zahl des Sauerstoffs die Einheit ist. Die Endpunkte dieser Längen markieren auf dem Zylinder Punkte, die ich ebenfalls charakteristische Punkte oder geometrische Punkte nenne und die ich durch die Bezeichnungen unterscheide, die für die verschiedenen Körper benutzt werden. Man erhält natürlich dieselben Punkte, indem man  $1/16$  der Länge als Einheit der Länge nimmt und Längen einträgt, die durch die Zahlen der Reihe gemessen wurden, bei der der Wasserstoff die Einheit darstellt.

Die Gesamtheit der so bestimmten Punkte ergibt die graphische Tafel meiner Klassifikation, die man leicht in einer Ebene ausführen kann, indem man sich die Oberfläche des Zylinders auseinandergewickelt vorstellt. Mit Hilfe dieser Tafel formuliere ich den grundlegenden Satz meines Systems wie folgt: Die Verhältnisse der Eigenschaften der Körper werden durch die einfachen Verhältnisse der Lage ihrer charakteristischen Punkte ausgedrückt. Zum Beispiel ordnen sich der Sauerstoff, der Schwefel, das Selen, das Tellur und das Wismut deutlich auf einer Erzeugenden an, während sich das Magnesium, das Calcium, das Eisen, das Strontium, das Uran und das Barium auf einer entge-

gengesetzten Erzeugenden anordnen. Bei der ersteren treten einerseits der Wasserstoff und das Zink auf, andererseits das Brom und das Jod, das Kupfer und das Blei; bei der zweiten [Erzeugenden] ordnen sich das Lithium, das Natrium, das Kalium und das Magnesium an, usw. ...

Schließlich bietet die geometrische Tafel der numerischen Charaktere nicht nur hinsichtlich der präzisen Darstellung ermittelter Fakten und beschränkt auf unstrittige Punkte eine Möglichkeit, um schnell eine große Menge von Kenntnissen der Physik, Chemie, Mineralogie und Geologie zu vermitteln. Ich hoffe also, dass meine natürliche Klassifizierung der einfachen Körper oder Radikale, die in vieler Hinsicht nützlich sein kann, es nötig haben wird, wie jede gebräuchliche Sache einfach bezeichnet zu werden, und, entsprechend der Art ihrer Realisierung und ihres Ursprungs, gebe ich ihr zur Bezeichnung den Namen „tellurische Schraube“.

(Béguyer de Chancourtois, Alexandre Émile: Mémoire sur un classement naturel des corps simples ou radicaux appelé vis tellurique. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences 54 (1862), 751 – 761, 840 – 843, 967 – 971, hier S. 757 – 758, 760 – 761. – Eigene Übersetzung)

Kommentar :

Béguyer de Chancourtois, der erste der sechs Entdecker des Periodensystems, stellt hier ein System vor, in dem die Atomgewichte der Elemente in der zweidimensionalen Darstellung auf einer um 45° abfallenden Geraden eingetragen sind, die nach jeweils 16 Atomgewichtseinheiten neu beginnt. Zu einem Zylinder zusammengerollt ergab dies eine absteigende Spirale. Die Elemente mit analogen Eigenschaften verband er in der – hier nicht reproduzierten – Zeichnung durch gestrichelte Linien; sie stellen aufsteigende Geraden mit unterschiedlichem Winkel dar. Die „Bezeichnungen, die für die verschiedenen Körper benutzt werden“, sind die Elementsymbole. Er nannte sein System eine „tellurische Schraube“ (*vis tellurique*), weil das Tellur in der Mitte des Systems liegt und das lateinische Wort *tellus* (Erde) die ernährende Erde symbolisiert. – Die „Erzeugende“ – ein Begriff aus der Geometrie – ist eine gerade oder krumme Linie, die bei ihrer Bewegung eine Fläche erzeugt. Beim Zylinder, der hier vorliegt, ist die Erzeugende eine Gerade.

### Text 3. Newlands: Periodensystem als „Gesetz der Oktaven“

Wenn die Elemente in der Reihenfolge ihrer Äquivalente angeordnet werden, mit einigen geringfügigen Umstellungen, dann beobachtet man, dass Elemente, die zu derselben Gruppe gehören, normalerweise in derselben horizontalen Reihe erscheinen.

Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.
H 1	F 8	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 53
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 25	Sr 31	Bd 38	Ba & V 45	Pb 54
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 24	Ce & La 33	U 40	Ta 46	Th 56
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro & Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51

(Anmerkung: Wo zwei Elemente zufällig dasselbe Äquivalent haben, werden beide durch dieselbe Nummer bezeichnet.)

Man wird auch sehen, dass sich die Nummern analoger Elemente im allgemeinen entweder durch 7 oder durch Vielfache von sieben voneinander unterscheiden; mit anderen Worten stehen die Glieder derselben Gruppe zueinander in derselben Beziehung wie die äußersten [Töne] einer oder mehrerer Oktaven in der Musik. So gibt es in der Stickstoff-Gruppe zwischen Stickstoff und Phosphor 7 Elemente, zwischen Phosphor und Arsen 14, zwischen Arsen und Antimon 14 und schließlich zwischen Antimon und Wismut ebenfalls 14. Für diese besondere Beziehung schlage ich vorläufig den Begriff „Gesetz der Oktaven“ vor.

(Newlands, John Alexander Reina: On the Law of Octaves. Chemical News 12 (1865), 83. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Newlands ordnete die Elemente nach steigendem Äquivalentgewicht und stellte dabei fest, dass sich die Eigenschaften nach jeweils sieben Elementen wiederholten, so dass er dann eine neue Kolumne beginnen ließ. Er nannte es „Gesetz der Oktaven“. Diese Gesetzmäßigkeit, die zur Zeit der Veröffentlichung in ihrer Bedeutung nicht erkannt wurde, konnte für die Hauptgruppen des Periodensystems so lange als gültig angesehen werden, bis die Edelgase als achte Gruppe entdeckt wurden.

#### **Text 4. Hinrichs: Aufstellung eines Periodensystems aufgrund geometrischer Überlegungen über die Struktur der Atome**

3. Wir wollen daher annehmen, dass alles der materiellen Natur nach aus einem einzigen Stoff hervorgegangen ist. Dieses ursprüngliche Element nennen wir mit Fug und Recht Pantogen. ...

7. Pantogen-Atome kürzen wir ab als Pantatom; das Gewicht eines solchen setzen wir als Einheit. ...

10. Verbindungsweisen in einer Ebene sind für gleiche materielle Punkte nur zwei möglich: als Ecken eines gleichseitigen Dreiecks oder Quadrats. Demgemäß ergeben sich zweierlei Pantogen-Verbindungen der Elemente, nämlich Trigonoide und Tetragonoide. ...

13. Indem diese Pantatom-Platten sich vertikal übereinander lagern, entstehen Prismen als die Atome der Elemente. Diese Lagerung ist durch die Mechanik absolut geboten. ...

16. Die Eigenschaften der Elemente sind hier als mathematische Funktionen des Gewichts  $g$ , der Höhe  $m$  und des Durchschnitts  $a$  zu betrachten, indem diese 3 Größen die Zahl und Lage der Pantatome völlig bestimmen. Die allgemeinere von diesen Größen ist aber  $a$ , die Form der Basis des Atoms; also wird der allgemeine Charakter des Elementes bestimmt sein durch  $a$ , während die besondere Bestimmung durch  $m$ , die Höhe, ausgedrückt wird.

17. Dadurch ist die natürliche Klassifikation der Elemente gegeben. Sie zerfallen in 2 Ordnungen (die Trigonoide und die Tetragonoide) nach der gegenseitigen Verbindung der Pantatome im Durchschnitt. Jede Ordnung zerfällt in

Genera nach der äußeren Form der Gestalt. ... Die Species (das Element) wird bestimmt durch das Atomometer m. ...

36. Zur Veranschaulichung der im Vorstehenden erhaltenen mechanischen und rationellen Klassifikation der Elemente stelle ich sie in folgender Zeichnung dar. Das Pantogen bildet den Mittelpunkt, die Genera sind nach ihrem Querschnitt in Strahlen dieses Punktes dargestellt, und die Species werden in diesen Strahlen dort verzeichnet, wo der Abstand vom Mittelpunkt dem Atomgewicht g gleichkommt.

(Hinrichs, Gustav: Programme der Atomechanik oder die Chemie eine Mechanik der Panatome. Iowa City, USA 1867, S. 5 – 7, 9. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Hinrichs ging bei der Ableitung seines Periodensystems von dem Postulat aus, dass die Atome Prismen darstellen und dass man die Atomgewichte aus Länge, Breite und Höhe der Prismen berechnen könne. Die Atome sollten aus einer einheitlichen Urmaterie bestehen, die er Pantogen nennt und deren kleinste Einheit, das Pantatom, ein Atomgewicht haben sollte, das der Hälfte von dem des Wasserstoffs entsprach. Je nachdem, ob die Basis der Prismen Rechtecke oder Dreiecke bzw. Sechsecke bildeten, nannte er sie Tetragonoide oder Trigonoide. Er entwarf dann ein – hier nicht reproduziertes – Periodensystem, in dem die Elemente mit analogen Eigenschaften strahlenförmig vom Pantatom als Zentrum ausgehen. Das System, das in seiner Form an einen Ammoniten erinnert, lässt zwei Teile erkennen: Der eine Teil enthält die Metalle und entspricht den Tetragonoiden, der andere Teil umfasst die Nichtmetalle und wird von Hinrichs den Trigonoideen zugeordnet.

### **Text 5. Meyer: Atomvolumina als periodische Funktion des Atomgewichts**

Wollen wir aber die Natur der Elemente in ihrer Abhängigkeit von der Größe des Atomgewichtes darstellen, so müssen wir die Änderung jeder Eigenschaft von Element zu Element schrittweise verfolgen.

Eine der Eigenschaften, welche mit dem Atomgewicht ziemlich regelmäßig sich ändert, ist die Raumerfüllung der Elemente, das Atomvolumen. Tafel III gibt eine graphische Darstellung seiner Änderungen in ihrer Abhängigkeit von den Änderungen der Atomgewichte. Als Abszissen einer Kurve sind den Atomgewichten proportionale Längen, als Ordinaten solche, welche den zugehörigen Atomvolumina der Elemente im festen Zustand (nur für das Chlor im flüssigen), also den Quotienten aus Atomgewicht und Dichte proportional sind, aufgetragen. Als Einheiten sind das Atomgewicht des Wasserstoffs und die Dichte des Wassers genommen. Die Endpunkte der aufeinander folgenden Ordinaten sind durch eine fortlaufende Kurve verbunden worden, um die Änderungen, welche das Atomvolumen mit wachsendem Atomgewicht erleidet, deutlicher ersichtlich zu machen. Wo die Kenntnis des Atomvolumens eines oder mehrerer Elemente mangelt, ist die Kurve punktiert gezeichnet, und die Atomzeichen der in dieselbe fallenden Elemente sind in Kursivschrift, sonst in stehender Druckschrift angegeben.

Man sieht aus dem Verlauf der Kurve sofort, dass die Raumerfüllung der Elemente, ebenso wie ihr chemisches Verhalten, eine periodische Funktion der Größe ihres Atomgewichts ist. Wie das Atomgewicht wächst, nimmt das Atomvolumen regelmäßig ab und zu. Die Kurve, welche seine Änderungen darstellt, wird durch fünf Maxima in sechs Abschnitte zerlegt, welche in etwa die Form aneinander gereihter Kettenlinien zeigen, von denen die zweite und dritte und ebenso die vierte und fünfte einander ziemlich ähnlich sind und nahezu gleichen Stücken der Abszissenachse entsprechen. ...

Betrachtet man nun die Stellung der Elemente auf der Kurve, so findet man an entsprechenden Stellen der einander ähnlichen Kurvenstücke Elemente mit ähnlichen Eigenschaften.

(Meyer, Lothar: Die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte. Annalen der Chemie und Pharmacie, 7. Supplementband (1870), 354 – 364, Taf. III, hier S. 359 – 360. – Abgedr. in: Das natürliche System der chemischen Elemente. Abhandlungen von Lothar Meyer und D. Mendelejeff. Hrsg. von Karl Seubert (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 68). Leipzig 1895, S. 9 – 17, hier S. 13 – 14. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Meyer berechnete für jedes Element das so genannte Atomvolumen, indem er das Atomgewicht durch das spezifische Gewicht des Elements im festen Zustand dividierte. Dieses ist nur ein angenähertes Maß für das tatsächliche Volumen eines Atoms. Er trug das Atomvolumen für jedes Element gegen das Atomgewicht in ein Koordinatensystem ein und verband die Punkte miteinander zu einer Kurve. Die Tafel III – die hier nicht reproduziert ist – lässt erkennen, dass es auch innerhalb einer Periode periodisch wiederkehrende Eigenschaften gibt. Die Alkalimetalle bilden ausgeprägte Spitzen; die Kurve fällt dann allmählich ab, durchläuft ein Tal und steigt zum nächsten Alkalimetall wieder an.

## **Text 6. Mendelejew: Aufstellung eines Periodensystems**

Ich bezeichne als periodisches Gesetz die weiter zu entwickelnden gegenseitigen Verhältnisse der Eigenschaften der Elemente zu deren Atomgewichten, welche auf alle Element anwendbar sind; diese Verhältnisse besitzen die Form einer periodischen Funktion. ...

Aus dem Vorhergehenden sowie aus anderen von mir bis jetzt ausgeführten Zusammenstellungen folgt, dass alle Funktionen, durch welche die Abhängigkeit der Eigenschaften von dem Gewicht der Atome ausgedrückt wird, sich als periodische kennzeichnen. Erst verändern sich die Eigenschaften der Elemente entsprechend den zunehmenden Atomgewichten, dann wiederholen sie sich in einer neuen Reihe von Elementen, einer neuen Periode, mit derselben Regelmäßigkeit wie in der vorhergehenden Reihe. Daher kann das periodische Gesetz folgendermaßen ausgedrückt werden: Die Eigenschaften der Elemente (folglich auch der aus ihnen gebildeten einfachen und zusammengesetzten Körper) befinden sich in periodischer Abhängigkeit von deren Atomgewichten. ...

Zur weiteren Erklärung aller obigen Aussagen folgen zwei Tabellen. In der ersten sind die Elemente nebst ihren Atomgewichten in großen Perioden geordnet zusammengestellt; in der zweiten sind dieselben in Gruppen und Reihen geordnet, und zwar so, dass die Unterschiede in den paaren und unpaaren Reihen deutlich hervortreten.

(Mendelejeff, Dmitrij: Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente. Annalen der Chemie und Pharmacie, 8. Supplementband (1871), 133 – 229, hier S. 139, 144, 148. – Abgedr. in: Das natürliche System ... Hrsg. von Karl Seubert, S. 41 – 118, hier S. 46, 50 – 51, 53. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Der Text stammt aus der ausführlichsten und wichtigsten Veröffentlichung Mendelejews über das Periodensystem. Er bezeichnet sein System als ein periodisches Gesetz und spricht bei den waagerechten Reihen von Perioden. Er nennt zwei in seiner Veröffentlichung enthaltene Tabellen, die hier nicht wiedergegeben sind. Hiervon ist die Tabelle II bei weitem die wichtigere, denn sie stellt die vollkommenste Form dieses Systems in der eigentlichen Entdeckungsphase des Periodensystems zwischen 1862 und 1871 dar. Er brachte in seinem System 66 Elemente unter, die in 8 senkrechten Gruppen und 12 waagerechten Reihen angeordnet sind. Die paaren Reihen, d.h. die Reihen mit einer geraden Nummer, entsprechen im Großen und Ganzen den Hauptgruppenelementen, die unpaaren Reihen den Nebengruppenelementen.

#### **Text 7. Mendelejew: Voraussage der Eigenschaften des Ekaasiliciums (Germaniums)**

Schon aus dem Vorhergehenden erhellt, dass durch das periodische Gesetz die Möglichkeit geboten ist, über unbekannte Eigenschaften solcher Elemente, deren Atomanaloga bekannt sind, zu urteilen. Weiter ist aus den Tabellen (I und II), in welchen die periodischen Verhältnisse der Elemente ausgedrückt sind, zu sehen, dass bis jetzt mehrere Elemente, welche in den Reihen zu erwarten sind, fehlen. Ich will daher die Eigenschaften einiger zu erwartenden Elemente beschreiben, um zu einem neuen, vollkommen klaren, wenn auch nur in Zukunft möglichen Beweis von der Richtigkeit des vorliegenden periodischen Gesetzes zu verhelfen. Zugleich ist in den vorher bestimmten Eigenschaften unbekannter Elemente eine Möglichkeit, sie zu entdecken, gegeben, weil die Reaktionen ihrer Verbindungen sich voraussagen lassen. ...

Bedeutend schärfere Kennzeichen müssen die in der fünften Reihe fehlenden zwei Elemente (aus der dritten und vierten Gruppe) besitzen. Sie kommen in dieser Reihe zwischen  $Zn = 65$  und  $As = 75$  zu stehen und werden sich mit  $Al$  und  $Si$  atomanalog verhalten; daher wollen wir das eine Ekaaluminium und das andere Ekaasilicium benennen. Da sie zu einer unpaaren Reihe gehören, so werden sie flüchtige metallorganische und Chlorverbindungen (wasserfrei) geben, jedoch mehr saure Eigenschaften besitzen als ihre Analoga aus der vierten Reihe,  $Eb$  und  $Ti$ . Die Metalle müssen leicht zu erhalten sein, durch Reduktion mit Kohle oder Natrium. Ihre Schwefelverbindungen werden in Wasser unlöslich sein, und  $Ea^2S^3$  wird durch Schwefelammonium gefällt werden, während  $EsS^2$  in demselben wahrscheinlich löslich sein wird. Das

Atomgewicht des Ekaaluminiums wird ungefähr  $Ea = 68$  sein, dasjenige des Ekasiliciums  $Es = 72$ . Die spezifischen Gewichte werden ungefähr  $Ea = 6,0$ ,  $Es = 5,5$  sein oder die Volumina annähernd  $Ea = 11,5$ ,  $Es = 13$ , weil die Volumina von  $Zn = 9$ ,  $As = 14$ ,  $Se = 18$  sind. Dieselben Zahlen erhält man, wenn man für  $Ea$  die Volumina von  $Al$ ,  $In$ ,  $Tl$  und für  $Es$  von  $Si$ ,  $Sn$  und  $Pb$  vergleicht, weil diese Atomanaloga von  $Ea$  und  $Es$  sind. So ist das Volumen von  $Si = 11$ , von  $Sn = 16$ , folglich von  $Es = 13$ . ...

Das Ekasilicium wird aus  $EsO^2$  oder  $EsK^2F^6$  durch Einwirkung von  $Na$  zu erhalten sein; es wird Wasserdampf nur schwierig zersetzen, auf Säuren nur schwach einwirken, leichter auf Alkalien. Dasselbe wird ein schwer schmelzbares dunkelgraues Metall vorstellen, welches beim Glühen in pulverförmiges, schwer schmelzbares Oxyd  $EsO^2$  übergehen wird. Das spezifische Gewicht des Oxyds wird gegen 4,7 sein, entsprechend dem Volumen, welches, nach den Volumina von  $SiO^2$  und  $SnO^2$  zu urteilen, ungefähr  $= 22$  sein wird. Im äußeren Ansehen, wahrscheinlich auch in den Kristallformen, in den Eigenschaften und in den Reaktionen wird dasselbe  $TiO^2$  nahe stehen.

(Mendelejeff, Dmitrij: Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente. Annalen der Chemie und Pharmacie, 8. Supplementband (1871), 133 – 229, hier S. 196, 200 – 201. – Abgedr. in: Das natürliche System ... Hrsg. von Karl Seubert, S. 41 – 118, hier S. 91 – 92, 94 – 95. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

In seiner ausführlichen Veröffentlichung von 1871 widmet sich Mendelejew auch eingehend der Voraussage noch fehlender Elemente. In drei Fällen sagte er die Eigenschaften derartiger Elemente präzise voraus, indem er sie mit den Eigenschaften von im Periodensystem benachbarten Elementen verglich. Er nannte die drei unbekannten Elemente Ekabor, Ekaaluminium und Ekasilicium, weil sie im Periodensystem eine Stelle unterhalb von Bor, Aluminium und Silicium stehen sollten (was im Fall des Bors nicht zutrifft). In dem ausgelassenen Textabschnitt nach dem ersten Abschnitt sagt er, dass er die Vorsilbe *eka* aus dem Sanskrit übernommen habe, was dort das Zahlwort für eins ist. Alle drei Elemente wurden innerhalb der nächsten anderthalb Jahrzehnte entdeckt und erhielten die Namen Gallium (Ekaaluminium), Scandium (Ekabor) und Germanium (Ekasilicium). Die Textabschnitte, welche das Ekasilicium betreffen, wurden hier ausgewählt.

### **Text 8. Winkler: Übereinstimmung des Germaniums mit dem von Mendelejew vorausgesagten Ekasilicium**

Die Vierwertigkeit des Germaniums ist inzwischen zur unumstößlichen Tatsache geworden, und es kann keinen Zweifel mehr unterliegen, dass das neue Element nichts anderes als das vor fünfzehn Jahren von Mendelejeff prognostizierte „Ekasilicium“ ist.

Diese Identität ist auf Grund der anfangs von mir gegebenen kurzen und noch sehr unvollkommenen Charakteristik des Germaniums zuerst, und zwar mit vollster Entschiedenheit, von V. v. Richter behauptet worden. Fast gleichzei-

tig äußerte sich Mendelejeff, der verdienstvolle Schöpfer des periodischen Systems, dahin, dass zwar mehrere der von mir angegebenen Eigenschaften des Germaniums an diejenigen des Ekasiliciums gemahnten, dass aber die beobachtete Flüchtigkeit des Elementes auf die Möglichkeit hindeute, es an anderer Stelle in das periodische System einreihen zu müssen. Lothar Meyer erklärte das Germanium von Anfang an als Ekasilicium, hinzufügend, dass dasselbe der von ihm gegebenen Atomvolumenkurve zufolge, Mendelejffs Annahme entgegen, leicht schmelzbar und wohl auch leicht verdampfbar sein müsse. Damals war das Germanium noch nicht im regulinischen Zustand dargestellt worden; um so beobachtenswerter ist es, dass, wie sich unten zeigen wird, Lothar Meyers Voraussetzung in gewissem Grade wirklich eingetroffen ist.

Hat man es nun im Germanium an sich schon mit einem sehr merkwürdigen Element zu tun, dessen Studium hohen Genuss gewährt, so bildet die Ergründung seiner Eigenschaften noch insofern eine ungewöhnlich fesselnde Aufgabe, als sie tatsächlich zum Prüfstein des menschlichen Scharfsinns wird. Denn einen schlagenderen Beweis für die Richtigkeit der Lehre von der Periodizität der Elemente als den, welchen die Verkörperung des bisher hypothetischen „Ekasiliciums“ in sich schließt, kann es kaum geben, und er bildet in Wahrheit mehr als die bloße Bestätigung einer kühn aufgestellten Theorie, er bedeutet eine eminente Erweiterung des chemischen Gesichtsfeldes, einen mächtigen Schritt ins Reich der Erkenntnis.

(Winkler, Clemens: Mittheilungen über das Germanium. Journal für praktische Chemie, 2.F., 34 (1886), 177 – 229, hier S. 182 – 183. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Winkler, der Entdecker des Germaniums, stellt in diesem Abschnitt seines Aufsatzes die Identität des Germaniums Ge mit dem von Mendelejew vorausgesagten Ekasiliciums Es fest. Im weiteren Verlauf des Aufsatzes werden Daten genannt, welche diese Übereinstimmung belegen. Dazu gehören unter anderem (in Klammern die Voraussagen von Mendelejew): Atomgewicht des Germaniums 72,32 (72), spezifisches Gewicht 5,469 (5,5), Formel des Oxids  $\text{GeO}_2$  ( $\text{EsO}_2$ ), spezifisches Gewicht des Oxids 4,703 (4,7), Formel des Chlorids  $\text{GeCl}_4$  ( $\text{EsCl}_4$ ), spezifisches Gewicht des Chlorids 1,887 (1,9), Siedepunkt des Chlorids  $86^\circ$  ( $57 - 100^\circ$ ).

### **Text 9. Ramsay, Travers: Einordnung der Edelgase in das Periodensystem**

Man wird aus dem Folgenden entnehmen, dass die inerten Gase der Atomosphäre eine wohldefinierte Reihe bilden, parallel zu derjenigen der Halogene und der Alkalimetalle. So erhält man:

?	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Caesium

Es ist unwahrscheinlich, dass man in der atmosphärischen Luft irgendein Gas findet, das ein höheres Atomgewicht als das des Xenons besitzt. Die Frage



nach einem Vorgänger des Heliums wird später diskutiert werden. Die Atomgewichte dieser Gase werden als das Doppelte ihrer Dichten angenommen, unter der offensichtlich gut fundierten Annahme, dass das Verhältnis 1,66 zwischen der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen und der bei konstantem Druck bedeutet, dass das Molekül und das Atom identisch sind. Wenn man diese Annahme, die auf physikalischer Grundlage völlig gerechtfertigt ist, ablehnt, können diese Elemente keinen Platz im Periodensystem finden. Diese Folgerung ist völlig unhaltbar, wie gezeigt werden soll, wenn die Frage ihrer Atomgewichte diskutiert wird.

(Ramsay, William und Travers, Morris W.: Argon and its Companions. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A 197 (1901), 47 – 89, Plate 1 – 3, hier S. 48 – 49. – Eigene Übersetzung)

Kommentar: Von den Edelgasen wurden Argon von Ramsay und Lord Rayleigh, Helium von Ramsay, Neon, Krypton und Xenon von Morris und Travers entdeckt. Ramsay war von Anfang an überzeugt, dass Helium und Argon zu einer neuen Gruppe von Elementen gehören, aber erst sechs Jahre später präsentierten Ramsay und Travers in der vorliegenden Veröffentlichung Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon als eine gesonderte Gruppe zwischen den Halogenen und den Alkalimetallen. Der Satz mit einem „Vorgänger des Heliums“ spielt wohl darauf an, dass einige Forscher weitere Elemente zwischen Wasserstoff und Helium vermuteten. Der Wert, der für den Quotienten aus spezifischer Wärme bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen gefunden wurde, nämlich  $c_p/c_v = 1,66$ , zeigt an, dass die Edelgase als einatomige Gase vorliegen.

### **Text 10. Moseley: Kernladungszahl als entscheidende Größe für die Einordnung der Elemente im Periodensystem**

Es soll jetzt die Bedeutung der Wellenlänge diskutiert werden, die man für die Haupt-Spektrallinie  $\alpha$  findet. In Tabelle I sind die Werte der Größe

$$Q = \sqrt{\frac{v}{\frac{3}{4} v_0}}$$

angegeben, wobei  $v$  die Frequenz der Strahlung  $\alpha$  darstellt und  $v_0$  die fundamentale Frequenz normaler Linienspektren. Die letztere erhält man aus Rydbergs Wellenzahl  $N_0 = v/c = 109,720$ . Der Grund für die Einführung dieser besonderen Konstanten wird später angegeben werden. Es ist sofort offensichtlich, dass  $Q$  um einen konstanten Betrag zunimmt, wenn wir von einem Element zum anderen fortschreiten, indem wir die chemische Reihenfolge der Elemente im Periodensystem benutzen. Außer im Fall von Nickel und Kobalt ist dies auch die Reihenfolge der Atomgewichte. Während jedoch  $Q$  einheitlich zunimmt, variieren die Atomgewichte in einer offensichtlich willkürlichen Weise, so dass eine Ausnahme in ihrer Reihenfolge nichts Überraschendes ist.

Wir haben hier einen Beweis dafür, dass es im Atom eine grundlegende Größe gibt, die in regelmäßigen Schritten zunimmt, wenn wir von einem Element zum nächsten fortschreiten. Diese Größe kann nur die Ladung auf dem zent-

ralen positiven Kern sein, für dessen Existenz wir bereits eindeutige Beweise haben. Rutherford hat aufgrund der Größe der Streuung von  $\alpha$ -Teilchen an Materie gezeigt, dass dieser Kern eine positive Ladung trägt, die annähernd gleich der von  $A/2$  Elektronen ist, wobei  $A$  das Atomgewicht darstellt. Barkla hat durch die Streuung von Röntgenstrahlen an Materie gezeigt, dass die Zahl der Elektronen in einem Atom ungefähr  $A/2$  beträgt, was für ein elektrisch neutrales Atom auf dasselbe hinausläuft. Nun nehmen die Atomgewichte im Durchschnitt jeweils um etwa 2 Einheiten zu, und dies unterstützt stark die Ansicht, dass  $N$  von Atom zu Atom immer um eine einzige Elektroneneinheit zunimmt.

Wir werden also durch das Experiment zu der Ansicht geführt, dass  $N$  dasselbe ist wie die Ordnungszahl, die von dem Element im Periodensystem eingenommen wird. Diese Atomnummer beträgt dann für H 1, für He 2, für Li 3, ... für Ca 20, ... für Zn 30 usw. Diese Theorie stammt von Broek und wurde seither von Bohr benutzt. Wir können getrost voraussagen, dass in den wenigen Fällen, in denen die Reihenfolge der Atomgewichte  $A$  mit der chemischen Reihenfolge im Periodensystem kollidiert, die chemischen Eigenschaften durch  $N$  bestimmt werden, während  $A$  selbst wahrscheinlich eine komplizierte Funktion von  $N$  ist. Die sehr starke Ähnlichkeit zwischen den Röntgenspektren der verschiedenen Elemente zeigt, dass diese Strahlungen ihren Ursprung innerhalb vom Atom haben und dass sie keinen direkten Zusammenhang mit den komplizierten optischen Spektren und den chemischen Eigenschaften haben, die von der Struktur seiner Oberfläche bestimmt werden.

(Moseley, Henry Gwyn Jeffreys: The High-Frequency Spectra of the Elements. Philosophical Magazine, 6.F., 26 (1913), 1024 – 1034, hier S. 1030 – 1031. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Als Moseley seinen Aufsatz veröffentlichte, gab es experimentelle Hinweise darauf, dass für die Einordnung eines Elements im Periodensystem nicht das Atomgewicht, sondern die Kernladungszahl die maßgebende Größe sei. Moseley erwähnt in diesem Zusammenhang die Untersuchungen von Ernest Rutherford und von Charles Glover Barkla. Insbesondere kannte er die 1911 von Antonius Johannes van den Broek veröffentlichte Hypothese, dass die inneratomare Ladung eines Elements gleich der Ordnungszahl des betreffenden Elements und gleich der Hälfte seines Atomgewichts sei. Moseley maß die charakteristische Röntgenstrahlung von 11 Elementen, die im Periodensystem nebeneinander liegen (Ca bis Zn). Er berechnete aus der gefundenen Frequenz nach der angegebenen Formel, die heute als Moseleysches Gesetz bekannt ist, eine Größe  $Q$ . Diese nimmt von Element zu Element stetig zu, während das Atomgewicht in unregelmäßigen Beträgen ansteigt. Damit wurde der zweite Teil der van den Broekschen Hypothese widerlegt, dass die Ordnungszahl eines Elements gleich der Hälfte seines Atomgewichts sei, und es blieb nur noch die Kernladungszahl als maßgebender Parameter für die Einordnung eines Elements im Periodensystem. Ein Jahr später dehnte Moseley seine Untersuchungen auf 64 Elemente (Al bis Au) aus und fand die von ihm gefundene Gesetzmäßigkeit bestätigt.

### Text 11. Pauli: Aufstellung des „Pauli-Prinzips“; Ableitung der Länge der Perioden im Periodensystem

Neuerdings wurde nun hinsichtlich des Problems des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom ein wesentlicher Fortschritt durch Überlegungen von E. C. Stoner erzielt. Dieser Verfasser schlägt zunächst ein Schema für den Atombau der Edelgase vor, bei welchem im Gegensatz zu Bohr kein Öffnen einer abgeschlossenen Untergruppe durch das Hinzukommen weiterer Elektronen derselben Hauptgruppe zugelassen wird, so dass die Anzahl der Elektronen in einer abgeschlossenen Untergruppe nur vom Werte von  $k$ , nicht aber vom Werte von  $n$ , d.h. vom Vorhandensein weiterer Untergruppen derselben Hauptgruppe abhängen soll. ...

Wir können nun diese Vorstellung von Stoner präzisieren und verallgemeinern, wenn wir die im vorigen Paragraphen besprochene Auffassung der Komplexstruktur der Spektren und des anomalen Zeemaneffektes auf den Fall des Vorhandensein von äquivalenten Elektronen im Atom anwenden. Wir sind dort, auf die Möglichkeit der Aufrechterhaltung der Permanenz der Quantenzahlen gestützt, dazu gelangt, jedes Elektron im Atom außer durch die Hauptquantenzahl  $n$  durch die beiden Nebenquantenzahlen  $k_1$  und  $k_2$  zu charakterisieren. In starken Magnetfeldern kam noch eine Impulsquantenzahl  $m_1$  für jedes Elektron hinzu und es kann überdies neben  $k_1$  und  $m_1$  statt  $k_2$  auch eine Quantenzahl  $m_2$  des magnetischen Momentes verwendet werden. Zunächst sehen wir, dass die Verwendung der beiden Quantenzahlen  $k_1$  und  $k_2$  für jedes Elektron mit der Stonerschen Unterteilung der Bohrschen Untergruppen im besten Einklang ist. Sodann können wir durch Betrachtung des Falles starker Magnetfelder das Ergebnis von Stoner, wonach die Anzahl der Elektronen in einer abgeschlossenen Untergruppe mit der Anzahl der entsprechenden Terme des Zeemaneffektes der Alkalispektren übereinstimmt, auf folgende allgemeinere Regel über das Vorkommen von äquivalenten Elektronen im Atom zurückführen:

Es kann niemals zwei oder mehrere äquivalente Elektronen im Atom geben, für welche in starken Feldern die Werte aller Quantenzahlen  $n$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $m_1$  (oder, was dasselbe ist,  $n$ ,  $k_1$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ) übereinstimmen. Ist ein Elektron im Atom vorhanden, für das diese Quantenzahlen (im äußeren Felde) bestimmte Werte haben, so ist dieser Zustand „besetzt“. ...

Zunächst sehen wir, dass das Resultat von Stoner und damit die Periodenlängen 2, 8, 18, 32, ... im natürlichen System in unserer Regel unmittelbar enthalten sind.

(Pauli, Wolfgang: Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. Zeitschrift für Physik 31 (1925), 765 – 783, hier S. 773, 775 – 777)

Kommentar:

Die etwas komplizierten Zusammenhänge können hier nur pauschal wiedergegeben werden. Nach Niels Bohr bewegen sich die Elektronen um den Atomkern auf diskreten Bahnen, die durch die Hauptquantenzahl  $n$  charakterisiert sind. Das Bohrsche

Modell wurde in den folgenden Jahren verfeinert, und hinzu kamen drei Nebenquantenzahlen, die heute bezeichnet werden als wellenmechanische Nebenquantenzahl  $l$ , magnetische Quantenzahl  $m$  und Spinquantenzahl  $s$ . Auch Pauli kommt auf drei Nebenquantenzahlen, die mit den hier genannten nicht ganz identisch sind, aber das Endergebnis in Bezug auf das Periodensystem ist dasselbe. Für die Größe der vier Quantenzahlen gelten folgende Regeln:

$$\begin{array}{ll} n = 1, 2, 3, 4, \dots & l \leq n - 1 = 0, 1, 2, 3, \dots \\ |m| \leq 0, \pm 1, \pm 2, \dots & s = \pm \frac{1}{2} \end{array}$$

Durch Kombination der vier Quantenzahlen nach diesen Regeln erhält man den Energiezustand jeweils eines Elektrons im Atom. Nach Pauli gibt es keine zwei Elektronen in einem Atom, die in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen. Dies ist die Aussage des Paulischen Ausschließungsprinzips, das er im vorletzten Absatz des Textes („Es kann ... Zustand „besetzt“.“) formuliert. Unter Beachtung dieses Prinzips kann man die maximale Elektronenzahl bei gegebener Hauptquantenzahl berechnen, und zwar erhält man für  $n = 1$  2 Elektronen,  $n = 2$  8 Elektronen,  $n = 3$  18 Elektronen und  $n = 4$  32 Elektronen. Dies sind genau die Zahlen, die auch Pauli bei seinen Berechnungen fand. Sie entsprechen der Länge der Perioden im Periodensystem, die damit ihr theoretisches Fundament erhielten. – Die im Text genannten Haupt- und Nebengruppen haben nichts mit dem Periodensystem zu tun, sondern stehen hier im Zusammenhang mit den Haupt- und Nebenquantenzahlen. Der nach dem Physiker Pieter Zeeman benannte Zeeman-Effekt bezeichnet die Aufspaltung der Spektrallinien in einem Magnetfeld.

## 5 Theorien der chemischen Bindung

### Text 1. Berzelius: Elektrochemische Theorie der Bindung

Unsere Erfahrungen über das gegenseitige elektrische Verhalten der Körper haben uns gelehrt, dass letztere sich in zwei Klassen, nämlich in elektropositive und in elektronegative, einteilen lassen. Die einfachen Körper, welche der ersten Klasse angehören, und ihre Oxide nehmen allezeit positive Elektrizität an, wenn sie mit einfachen Körpern der zweiten Klasse oder mit ihren Oxiden in Berührung kommen, und die Oxide der ersten Klasse verhalten sich zu den Oxiden der zweiten stets wie Salzbasen zu Säuren. ...

Der Sauerstoff ist der elektronegativste aller Körper. Da er sich niemals gegen irgendeinen anderen Körper positiv verhält und es nach allen bisher bekannten chemischen Erscheinungen wahrscheinlich ist, dass kein Element unseres Erdkörpers in höherem Grade elektronegativ sein kann als der Sauerstoff, legen wir ihm absolute Negativität bei. ...

Hieraus folgt von selbst, dass ohne Korpuskulartheorie keine Vorstellung von der elektrischen Polarität der Körper möglich ist. Nehmen wir aber an, dass die Körper aus Atomen bestehen, so können wir uns auch vorstellen, dass jedes dieser Atome eine elektrische Polarität besitzt, von welcher die elektrochemischen Erscheinungen ihrer Zusammenhäufungen herrühren und auf deren ungleicher Intensität die Verschiedenheit der Kraft beruht, womit sie ihre Verwandtschaften ausüben. ...

Wenn es mit den bisher entwickelten elektrochemischen Anschauungen seine Richtigkeit hat, folgt daraus, dass alle chemischen Vereinigungen nur auf zwei entgegengesetzten Kräften, auf positiver und negativer Elektrizität, beruhen und dass demnach jede Verbindung aus zwei Bestandteilen zusammengesetzt sein muss, die durch ihre elektrochemische Reaktion vereinigt werden, vorausgesetzt, dass es keine dritte Kraft gibt. Daraus folgt ferner, dass jeder zusammengesetzte Körper – er mag übrigens so viele Bestandteile enthalten, wie er will – in zwei Teile geteilt werden kann, wovon der eine positiv-, der andere negativ-elektrisch ist. So besteht z.B. das schwefelsaure Natron nicht aus Schwefel, Sauerstoff und Natrium, sondern aus Schwefelsäure und Natron, welche wieder jedes für sich in einen elektropositiven und einen elektronegativen Bestandteil zerlegt werden können.

(Berzelius, Jöns Jacob: Försök till en teorisk åsigt af läran om de kemiska proportionerna, samt af elektricitetens inflytelse såsom kemiskt agens. In: Lärbok i Kemien. Bd. 3. Stockholm 1818. – Dtsch.: Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Electricität. Hrsg. von K. A. Blöde. Dresden 1820, S. 81 – 82, 91, 103. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Der Text ist einem Abschnitt aus Berzelius' Lehrbuch entnommen, der kurz darauf in deutscher Übersetzung als Monographie erschien. Nach Berzelius sind alle Stoffe –

er spricht von „Körpern“ – aus Bestandteilen von entgegengesetzter elektrischer Ladung aufgebaut. Er stellt sich die kleinsten Bausteine der Materie, die Atome, als elektrische Dipole vor, wobei der positive Pol je nach Element eine andere Ladung als der negative Pol tragen sollte. Überwog die positive Ladung, so nannte er es ein elektropositives Element, im umgekehrten Fall ein elektronegatives Element. Den Sauerstoff betrachtete er als das elektronegativste aller Elemente. Die unterschiedliche Polarität der Atome sollte auch die Ursache für deren unterschiedliche Affinität („Verwandtschaft“) sein. Im letzten Absatz ist ein Beispiel dafür aufgeführt, wie sich Berzelius den Aufbau der Stoffe vorstellte. Die Verbindung von Natrium mit Sauerstoff einerseits und von Schwefel mit Sauerstoff erwähnt er hier nicht, sondern nur die zweite Stufe: den Aufbau von Natriumsulfat („schwefelsaures Natron“) aus Natriumhydroxid („Natron“, eigentlich Natriumoxid) und Schwefelsäure (eigentlich Schwefeltrioxid).

## **Text 2. Wöhler und Liebig: Postulierung eines Radikals der Benzoesäure**

Indem wir die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Verhältnisse noch einmal überblicken und zusammenfassen, finden wir, dass sich alle um eine einzige Verbindung gruppieren, welche fast in allen ihren Vereinigungsverhältnissen mit andern Körpern ihre Natur und ihre Zusammensetzung nicht ändert. Diese Beständigkeit, diese Konsequenz in den Erscheinungen bewog uns, jene Verbindung als einen zusammengesetzten Grundstoff anzunehmen und dafür eine besondere Benennung, den Namen Benzoyl, vorzuschlagen. Die Zusammensetzung dieses Radikals haben wir durch die Formel  $14\text{ C} + 10\text{ H} + 2\text{ O}$  ausgedrückt.

In Verbindung mit 1 Atom Sauerstoff bildet das Benzoyl die wasserfreie Benzoesäure und in Verbindung mit 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Wasser die kristallisierte. Mit 2 Atomen Wasserstoff bildet es das blausäurefreie, reine Bittermandelöl. Indem sich dieses an der Luft in kristallisierte Benzoesäure verwandelt, nimmt es zwei Atome Sauerstoff auf, wovon das eine mit den 2 Atomen Wasserstoff das Wasser der kristallisierten Säure erzeugt.

Die Stelle des Wasserstoffs in dem Öl oder des Sauerstoffs in der Benzoesäure kann ferner durch Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Cyan vertreten werden, und die daraus hervorgehenden Körper, vergleichbar mit den entsprechenden Phosphorverbindungen, bilden alle durch Zersetzung mit Wasser auf der einen Seite eine Wasserstoffsäure und auf der anderen Benzoesäure.

Das Vertreten der zwei Atome Wasserstoff in dem reinen Bittermandelöl durch die Salzbildner scheint uns in allen Fällen ein scharfer Beweis für die Annahme zu sein, dass dieser Wasserstoff in einer besonderen Art von Verbindung ist; diese besondere Art der Verbindung lässt sich durch den Begriff des Radikals, der aus der unorganischen Chemie entlehnt ist, mehr andeuten als scharf bezeichnen.

(Wöhler, Friedrich und Liebig, Justus: Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure. *Annalen der Pharmacie* 3 (1832), 249 – 282, hier S. 279 – 280. – Abgedr. in: Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure. Hrsg. von Hermann Kopp (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 22). Leipzig 1891, S. 3 – 29,

hier S. 27 – 28. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Wöhler und Liebig untersuchten das gereinigte Bittermandelöl, das chemisch gesehen Benzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHO}$  darstellt. Sie fanden, dass bei den verschiedenen Umsetzungen dieses Stoffes ein Radikal  $14 \text{ C} + 10 \text{ H} + 2 \text{ O}$  unverändert bleibt, das sie Benzoyl nannten und das heute als  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}$  – formuliert wird. Berzelius war über diese Arbeit begeistert, da sie die Gültigkeit seiner elektrochemischen Theorie auch für die organischen Verbindungen zu bestätigen schien.

### **Text 3. Dumas: Umwandlung der Essigsäure in Trichloressigsäure als Beweis für die Gültigkeit der Substitutionstheorie**

Es ist in der Tat eine organische Säure, denn es handelt sich um Essig, die Essigsäure, in welcher es mir gelungen ist, allen Wasserstoff zu entfernen und ihn durch Chlor zu ersetzen. Es ist also Essig ohne Wasserstoff, chlorierter Essig; merkwürdigerweise aber, wenigstens für diejenigen, denen es widerstrebt, im Chlor einen Körper zu finden, der den Wasserstoff im genauen und vollen Sinne des Wortes ersetzen kann, ist der chlorierte Essig immer noch eine Säure wie der gewöhnliche Essig; sein saurer Charakter hat sich nicht geändert. Er sättigt dieselbe Menge an Base wie vorher; er sättigt sie ebenso gut, und die daraus entstehenden Salze zeigen beim Vergleich mit den Acetaten sehr interessante und allgemeine Übereinstimmungen.

Es ist also eine neue organische Säure, welche eine sehr beträchtliche Menge Chlor enthält und doch keine der Reaktionen des Chlors zeigt, in welcher der Wasserstoff verschwunden und durch Chlor ersetzt ist und welche von dieser so merkwürdigen Substitution nur eine geringe Änderung in ihren physikalischen Eigenschaften erlitten hat. Alle wesentlichen Eigenschaften der Substanz sind unversehrt geblieben; diejenigen, die sich geändert haben, haben so eindeutige Modifikationen erfahren, dass man in gewisser Weise alle Eigenschaften der neuen Säure und ihrer Verbindungen voraussehen und berechnen kann. ...

Für den Augenblick darf man aus der Umwandlung der Essigsäure in Chloressigsäure, des Aldehyds in Chloraldehyd, aus der Tatsache, dass aller Wasserstoff dieser Körper im gleichen Volumen durch Chlor ersetzt wird, ohne dass ihr Grundcharakter geändert wird, wohl schließen: Dass es in der organischen Chemie bestimmte Typen gibt, die erhalten bleiben, auch wenn man anstelle des Wasserstoffs, den sie enthalten, ein gleiches Volumen Chlor, Brom oder Jod einführen würde. Das heißt, dass die Substitutionstheorie auf Tatsachen beruht, und zwar auf den eklatantesten Tatsachen der organischen Chemie.

(Dumas, Jean Baptiste: Mémoire sur la constitution de quelques corps organiques et sur la théorie des substitutions (Extrait). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences 8 (1839), 609 – 622, hier S. 611, 621 – 622. – Dtsch.: Ueber die Chloressigsäure, die Constitution einiger organischer Körper und über die Substitutionstheorie. Annalen der Pharmacie 32 (1839), 101 – 119, hier S. 104 – 105,

118 – 119. – Eigene Übersetzung unter Verwendung der zeitgenössischen deutschen Übersetzung)

Kommentar:

Dumas entdeckte die Trichloressigsäure (Formel nach Dumas  $C^8H^6O^3$ ,  $H^2O$ , heutige Formel  $CCl_3 - COOH$ ), die er durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure (Dumas  $C^8H^6O^3$ ,  $H^2O$ , heute  $CH_3 - COOH$ ) erhielt. Da sich die Trichloressigsäure in ihren Eigenschaften nicht wesentlich von der Essigsäure unterschied, und aufgrund anderer Versuchsergebnisse folgerte Dumas daraus, dass es in der organischen Chemie bestimmte Atomgruppierungen, sogenannte Typen, gibt, die erhalten bleiben, auch wenn man den Wasserstoff durch andere Elemente ersetzt. Dies ist die zentrale Aussage der Typentheorie. Die experimentellen Fakten standen im krassen Widerspruch zur elektrochemischen Theorie von Berzelius und trugen zu deren Sturz bei.

#### **Text 4. Gerhardt: Aufstellung der vier Typen Wasser, Wasserstoff, Salzsäure und Ammoniak**

Bei dem jetzigen Zustand der Wissenschaft können die organischen Verbindungen auf drei oder vier Typen zurückgeführt werden, von denen jeder Reihen bilden kann, die denjenigen ähnlich sind, welche die Ameisensäure und die Stearinsäure, das Kalium und die Schwefelsäure darstellen. Diese Typen sind:

Wasser	$H^2O$
Wasserstoff	$H^2$
Salzsäure	$HCl$
Ammoniak	$H^3N$

Indem man ihren Wasserstoff gegen bestimmte Gruppen austauscht, lassen diese Typen die Säuren entstehen, die Alkohole, die Äther, die Hydrüre, die organischen Radikale, die organischen Chlorverbindungen, die Acetone, die Basen. ...

Indem der Typ Wasser die Hälfte seines Wasserstoffs gegen eine Kohlenwasserstoff-Gruppe  $CH^3$ ,  $C^2H^5$  usw. austauscht, lässt er einen Alkohol entstehen; indem er allen seinen Wasserstoff gegen eine ähnliche Gruppe austauscht, erzeugt er den entsprechenden Äther.

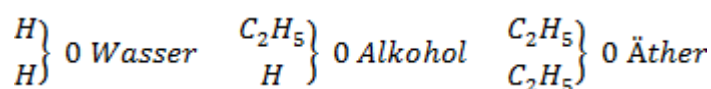
Indem derselbe Typ die Hälfte des Wasserstoffs gegen eine Gruppe austauscht, die gleichzeitig Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, erzeugt er eine einbasische Säure ähnlich der Essigsäure. Wenn die Substitution durch dieselbe Gruppe bei den beiden Atomen Wasserstoff des Wassers erfolgt, ist das Produkt die entsprechende wasserfreie Säure. Williamson hat schon dieselbe Annäherung gemacht, deren Genauigkeit mir jetzt durch meine Experimente vollkommen bewiesen zu sein scheint. In dem Fall schließlich, wo die Substitution der zwei Atome Wasserstoff des Wassers zur Hälfte durch eine Kohlenwasserstoff-Gruppe wie das Äthyl oder das Methyl erfolgt, zur Hälfte durch eine sauerstoffhaltige Gruppe, wie sie in einer einbasischen Säure enthalten ist, erhält man den Äther dieser Säure.



(Gerhardt, Charles: Recherches sur les acides organiques anhydres. Annales de Chimie et de Physique, 3. F., 37 (1853), 285 – 342, hier S. 337, 340. – Dtsch.: Untersuchungen über die wasserfreien organischen Säuren. Annalen der Chemie und Pharmacie 87 (1853), 57 – 84, 149 – 179, hier S. 174, 176. – Eigene Übersetzung unter Verwendung der zeitgenössischen deutschen Übersetzung)

Kommentar:

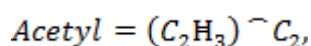
Gerhardt stellt in dieser Veröffentlichung vier Typen vor, den Wasser-, Wasserstoff-, Salzsäure- und Ammoniak-Typ, wovon Hofmann den Ammoniak-Typ und Williamson den Wasser-Typ bereits vorgeschlagen hatten. Durch Substitution des Wasserstoffs in einem der vier Typen durch organische Reste leitete er verschiedene Stoffgruppen der organischen Chemie ab, die er in einer Tabelle zusammenstellte. Z.B. ergibt sich beim Ersatz von einem Atom Wasserstoff im Wasser-Typ durch einen organischen Rest  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  usw. ein Alkohol, beim Ersatz von zwei Wasserstoffatomen ein Äther:



Den von ihm benutzten Klammern sprach er eine physikalische Realität ab. Die von Gerhardt verwendete Bezeichnung der Stoffklassen weicht sowohl im französischen Text als auch in der zeitgenössischen deutschen Übersetzung von der heutigen Nomenklatur ab. Französ. *acide chlorhydrique* / dtsch. *Chlorwasserstoff*: Salzsäure, auch Chlorwasserstoff; *ether* / *Äther*: sowohl Äther als auch Ester; *hydrure* / *Hydrür*: Kohlenwasserstoff als Derivat des Wasser-Typs (z.B. *hydrure d'éthyle* / *Aethylwasserstoff*: Äthan); *acide anhydre* / *wasserfreie Säure*: Säureanhydrid.

### Text 5. Kolbe : Neue Radikaltheorie

Wenn wir indessen an der Unveränderlichkeit der organischen Radikale weniger streng festhalten, so bietet sich noch eine andere, der vorigen sehr verwandte Hypothese über die chemische Konstitution der Essigsäure, wie der Acetylverbindungen überhaupt, dar, welche die Vorzüge jener teilt, ohne zugleich mit ihren Mängeln behaftet zu sein, nämlich die Hypothese, dass in den Acetylverbindungen ein Acetylradikal wirklich existiert, dass dieses jedoch nicht, wie bisher, als ein aus 4 Äquivalenten Kohlenstoff und 3 Äquivalenten Wasserstoff bestehender Atomkomplex gedacht werden darf, dessen vier Kohlenstoffäquivalente gleiche Funktionen besitzen, dass es vielmehr aus 2 Äquivalenten Kohlenstoff und Methyl als dessen Paarling zusammengesetzt ist:



worin  $\text{C}_2$  ausschließlich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors etc. darbietet.

Dieser Betrachtungsweise gemäß würde die Zusammensetzung der bis jetzt bekannten Acetylverbindungen durch folgende rationellen Formeln ausgedrückt sein:

Unteracetylige Säure	$\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3) \text{C}_2, \text{O}$	(Aldehyd)
Acetylige Säure	$\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3) \text{C}_2, \text{O}_2$	
Acetylsäure	$\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3) \text{C}_2, \text{O}_3$	(Essigsäure)
Acetylchlorid	$(\text{C}_2\text{H}_3) \text{C}_2, \text{Cl}_3$	(éther hydrochlorique-bichloruré)
Acetyl-Bioxyd-Amid	$(\text{C}_2\text{H}_3) \text{C}_2, \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$	(Acetamid)

(Kolbe, Hermann: Ueber die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale. Annalen der Chemie und Pharmacie 75 (1850), 211 – 239; 76 (1850), 1 – 73, hier S. 216. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Kolbe stand in der Tradition der Radikaltheorie, ging jedoch über sie hinaus, indem er das Postulat von der Unveränderlichkeit der Radikale verließ; daher wird seine Theorie als neue Radikaltheorie bezeichnet. Für die Essigsäure und ihre Derivate postulierte er ein Acetyl-Radikal  $(\text{C}_2\text{H}_3) \text{C}_2$ , wobei zwei Äquivalente Kohlenstoff mit einer Methylgruppe verbunden sind. Kolbes Acetyl-Radikal ist begrifflich nicht mit der heute so benannten Acetylgruppe  $\text{CH}_3 - \text{CO} -$  identisch, sondern mit der Gruppe  $\text{CH}_3 - \text{C} \cdot$ . Das  $\text{C}_2$  des Acetyl-Radikals ist der eigentlich reaktive Teil des Moleküls, an dem z.B. Sauerstoff oder Chlor angreifen können („Verwandtschaftskräfte“ sind Affinitätskräfte), und zugleich das erste Beispiel in der Geschichte der Bindungstheorien, dass ein einzelnes Atom im molekularen Verband in die Überlegungen einbezogen wurde (Die Formulierung als Doppelatom beruht auf einem falschen Atomgewicht.).

Kolbe bringt in seinem Aufsatz eine große Zahl von Molekülformeln und Reaktionsgleichungen entsprechend seiner Radikaltheorie, von denen einige im vorliegenden Textabschnitt aufgeführt sind. Die durchgestrichenen Atomsymbole bedeuten Doppelatome (z.B.  $\text{H} = \text{H}_2$ ). Er verwendete folgende Atomgewichte: C = 6, O = 8,  $\text{H} = 1$ ,  $\text{N} = 14$ ,  $\text{Cl} = 35,5$ . Die heutigen Namen und Formeln für diese Verbindungen lauten: Acetaldehyd  $\text{CH}_3 - \text{CHO}$ , Essigsäure  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ , Trichloräthan (nicht Acetylchlorid)  $\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$ , Acetamid  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH}_2$ . Die acetylige Säure ist ein Produkt seiner Phantasie, die er aus systematischen Gründen und wegen des falschen Atomgewichts postulierte. Nach unseren heutigen Erkenntnissen hätte sie einer Molekülformel mit anderthalb Sauerstoffatomen entsprechen müssen.

#### **Text 6. Frankland: Einführung des Begriffs der Wertigkeit; Annäherung von elektrochemischer Theorie und Typentheorie bei den metallorganischen Verbindungen**

Wenn man die Formeln der anorganischen chemischen Verbindungen betrachtet, ist selbst ein oberflächlicher Betrachter von der Symmetrie ihrer Konstruktion überrascht; insbesondere zeigen die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen die Tendenz dieser Elemente, Verbindungen zu bilden, die 3 oder 5 Äquivalente anderer Elemente enthalten, und in diesen Zahlenverhältnissen werden ihre Affinitäten am besten gesättigt. So haben wir in der Dreier-Gruppe  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NJ}_3$ ,  $\text{NS}_3$ ,  $\text{PO}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SbO}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{AsO}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$  usw. und in der Fünf-Atom-Gruppe  $\text{NO}_5$ ,

$\text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{J}$ ,  $\text{PO}_5$ ,  $\text{PH}_4\text{J}$  usw. Ohne irgendeine Hypothese bezüglich der Ursache dieser symmetrischen Gruppierung der Atome vorzuschlagen, ist aufgrund der eben gegebenen Beispiele klar, dass eine derartige Tendenz oder ein derartiges Gesetz maßgebend ist und dass, gleichgültig wie der Charakter der sich vereinigenden Atome sein mag, die Verbindungskraft des anziehenden Elements, wenn ich diesen Begriff gebrauchen darf, immer durch dieselbe Anzahl dieser Atome gesättigt wird. ...

Die Bildung und Untersuchung der organometallischen Körper versprechen bei der Verschmelzung der beiden Theorien behilflich zu sein, die so lange die Meinungen von Chemikern gespalten haben und die zu voreilig als nicht miteinander vereinbar betrachtet wurden. Denn, während es offensichtlich ist, dass bestimmte Typen der Serien von Verbindungen existieren, ist es ebenso klar, dass die Natur des Körpers, der sich von dem ursprünglichen Typ ableitet, entscheidend von dem elektrochemischen Charakter seiner einzelnen Atome abhängt und nicht nur von der relativen Lage jener Atome.

(Frankland, Edward: On a New Series of Organic Bodies Containing Metals. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 142 (1852), 417 – 444, hier S. 440 – 441. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Frankland stellte aufgrund seiner experimentellen Erfahrungen mit den metallorganischen Verbindungen fest, dass sich Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen immer mit drei oder fünf Äquivalenten eines anderen Elements verbinden. Er leitete daraus den Satz ab, dass die Verbindungskraft eines Elements immer durch dieselbe Anzahl von Atomen gesättigt werde. Mit dem Wort Verbindungskraft (engl. *combining power*) prägte er den Begriff der Wertigkeit. Er äußerte auch die Ansicht, dass bei den metallorganischen Verbindungen eine Versöhnung von elektrochemischer Theorie und Typentheorie möglich sei.

#### **Text 7. Kekulé: Vierwertigkeit des Kohlenstoffs; Verknüpfung der Kohlenstoffatome miteinander**

Ich halte es für nötig und, bei dem jetzigen Stand der chemischen Kenntnisse, für viele Fälle für möglich, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen. Ich halte es nicht mehr für Hauptaufgabe der Zeit, Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radikale betrachtet werden können, und so die Verbindungen einigen Typen zuzuzählen, die dabei kaum eine andere Bedeutung als die einer Musterformel haben. Ich glaube vielmehr, dass man die Betrachtung auch auf die Konstitution der Radikale selbst ausdehnen, die Beziehungen der Radikale untereinander ermitteln und aus der Natur der Elemente ebensowohl die Natur der Radikale wie die ihrer Verbindungen herleiten soll. ...

Betrachtet man nun die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs (Grubengas, Methylchlorid, Chlorkohlenstoff, Chloroform, Kohlensäure, Phosgengas, Schwefelkohlenstoff, Blausäure usw.), so fällt es auf, dass die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringstmögliche, als Atom, erkannt haben,

stets 4 Atome eines einatomigen oder zwei Atome eines zweiatomigen Elementes bindet, dass allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich 4 ist. Dies führt zu der Ansicht, dass der Kohlenstoff vieratomig (oder vierbasisch) ist. ...

Für Substanzen, die mehrere Atome Kohlenstoff enthalten, muss man annehmen, dass ein Teil der Atome wenigstens ebenso durch die Affinität des Kohlenstoffs in der Verbindung gehalten werde und dass die Kohlenstoffatome selbst sich aneinander lagern, wobei natürlich ein Teil der Affinität des einen gegen einen ebenso großen Teil der Affinität des andern gebunden wird.

(Kekulé, August: Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs. *Annalen der Chemie und Pharmacie* **106** (1858), 129 – 159, hier S. 136 – 137, 153 – 154. – Abgedr. in: Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs. Untersuchungen über aromatische Verbindungen. Hrsg. von Albert Ladenburg (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 145). Leipzig 1904, S. 3 – 28, hier S. 9, 22 – 23. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Kekulé sagt in seinem Aufsatz, dass es jetzt nicht mehr Hauptaufgabe der Chemie sei, Atomgruppen nachzuweisen, was alle früheren Bindungstheorien getan hatten, sondern dass man bis auf die einzelnen Atome zurückgehen müsse. Bei der Betrachtung des Kohlenstoffs als einzelner Atom stellte er fest, dass bei den Derivaten des Methans  $\text{CH}_4$  der Kohlenstoff immer vier Atome eines einwertigen oder zwei Atome eines zweiwertigen Elements bindet. Die von ihm als Beispiele aufgeführten Verbindungen haben die Formeln  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{HCN}$ . Daraus folgerte er, dass der Kohlenstoff vierwertig sei – er selbst spricht von vieratomig oder vierbasisch. Für Moleküle mit mehr als einem Kohlenstoffatom stellte er den Satz auf, dass sich Kohlenstoffatome miteinander verbinden können. Mit diesen beiden Postulaten legte Kekulé – und unabhängig von ihm Couper – den Grundstein zur Valenztheorie.

### **Text 8. Couper: Verknüpfung der Kohlenstoffatome miteinander; Vierwertigkeit des Kohlenstoffs; erste Strukturformeln**

Zur Zeit jedoch ist es unmöglich, auf einfachere Elemente zurückzugehen. Daher muss man vorläufig von den Affinitäten und den Eigenschaften ausgehen, die bei den Elementen aufgefunden wurden, um zu der Theorie ihrer Verbindungen zu gelangen.

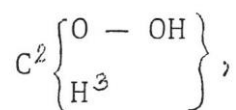
Zur Anwendung dieser Methode wollen wir jetzt nur das Element Kohlenstoff betrachten. Dieser Körper besitzt zwei Charakteristika, die ihn besonders auszeichnen:

1. Er verbindet sich mit gleichen Äquivalenzzahlen Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Schwefel usw.
2. Er verbindet sich mit sich selbst.

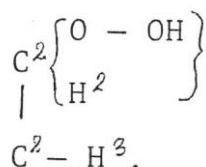
Diese beiden Eigenschaften reichen nach meiner Meinung aus, um alles zu erklären, was für die organische Chemie charakteristisch ist. Dies werde ich im Folgenden erklären. Auf die zweite dieser Eigenschaften ist, soweit ich weiß, hier zum ersten Mal hingewiesen worden. ...

Da sich der Kohlenstoff nur in zwei verschiedenen Graden vereinigt, und zwar jedes Mal durch zwei Atome (eine Tatsache, die man leicht in der ganzen organischen Chemie verifizieren kann), kann diese grundlegende Eigenschaft des Elements mit Recht zwei große Typen für alle die Verbindungen liefern, in die es eingeht. Der erste Typ wird  $nC^2M^4$  sein und der zweite  $nC^2M^4 - mM^2$ , wobei  $m$  eine Zahl kleiner als  $n$  ist.

Die Alkohole der Äthyl-Form, ihre Äther, die Fettsäuren usw. gehören zum ersten Typ. So hat der Holzgeist die Formel



und der Alkohol



Man wird an diesen Beispielen feststellen, dass die Verbindungskraft jedes Doppelatoms Kohlenstoff gleich vier ist; dies ist die äußerste Grenze der Verbindung des Kohlenstoffs in allen den Körpern, die man bis heute erhalten hat.

(Couper, Archibald Scott: On a New Chemical Theory. Philosophical Magazine, 4. F., 16 (1858), 104 – 116, hier S. 109, 111. – Französ.: Sur une nouvelle théorie chimique. Annales de Chimie et de Physique, 3. F., 53 (1858), 469 – 489, hier S. 477, 480. – Dtsch.: Über eine neue chemische Theorie. Hrsg. von Richard Anschütz (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 183). Leipzig 1911, S. 8 – 28, hier S. 15, 18. – Eigene Übersetzung des französischen Textes unter Verwendung der englischen Version und der deutschen Übersetzung. Nach einer kurzen Mitteilung in den Comptes rendus verfasste Couper eine ausführliche englische Abhandlung, die er, mit Zusätzen versehen, ins Französische übersetzte. Der Abschnitt „Zur Zeit jedoch ... zu gelangen“ fehlt im englischen Text.)

Kommentar:

Couper hatte bereits in seiner vorläufigen Mitteilung die wichtigsten Punkte seiner Bindungstheorie dargelegt: die Zwei- und Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und die Verbindung der Kohlenstoffatome miteinander. In dem hier vorliegenden Text aus den beiden ausführlichen Veröffentlichungen stellte er zunächst fest, dass sich der Kohlenstoff mit gleichen Äquivalenten anderer Elemente und mit sich selbst verbindet. Ferner postulierte er, dass sich der Kohlenstoff in zwei Graden verbindet, wobei in allen Fällen ein Doppelatom  $C_2$  beteiligt ist. Das Doppelatom kommt dadurch zu-

stande, dass er hier für den Kohlenstoff das Atomgewicht 6 annahm, während er in der vorläufigen Veröffentlichung mit Einzelatomen operierte. Im weiteren Verlauf der beiden ausführlichen Veröffentlichungen äußerte er jedoch, dass keine Reaktion bekannt sei, bei der  $C_2$  in zwei Teile zerlegt werde, und übernahm für den Rest seiner Abhandlung das von Gerhardt verwendete Atomgewicht 12.

Couper leitete dann zwei Bruttoformeln für die Verbindungen des Kohlenstoffs ab, wobei M in beiden Fällen kein Element, sondern eine Affinitätseinheit darstellt. Die Formel  $nC_2M_4$  gilt für gesättigte Kohlenstoffverbindungen, die Formel  $nC_2M_4 - mM_2$  für ungesättigte und cyclische Kohlenstoffverbindungen. Es folgen dann als Beispiele für den ersten Typ die Strukturformeln für Methylalkohol und Äthylalkohol – im Vergleich dazu die heutige Schreibweise:



Es sind die ersten Strukturformeln in der Geschichte der Bindungstheorien. Im Anschluss an diese beiden Formelbeispiele stellte Couper fest, dass der Kohlenstoff die maximale Wertigkeit (französ. *puissance de combinaison*, engl. *combining power*) vier hat.

### Text 9. Butlerow: Erweiterung der Valenztheorie zur chemischen Strukturtheorie

Wir wissen zwar nicht, welcher Zusammenhang zwischen der chemischen Einwirkung, die die Atome im Inneren des zusammengesetzten Moleküls aufeinander ausüben, und ihrer gegenseitigen mechanischen Lage stattfindet, wir wissen sogar nicht, ob in einem zusammengesetzten Molekül zwei unmittelbar chemisch aufeinander wirkende Atome unmittelbar nebeneinander liegen, aber wir können doch, den Begriff der physikalischen Atome gänzlich unberücksichtigt lassend, nicht leugnen, dass die chemischen Eigenschaften eines Körpers besonders durch den chemischen Zusammenhang der ihn konstituierenden Elemente bedingt werden. Von der Annahme ausgehend, dass einem jeden chemischen Atom nur eine bestimmte und beschränkte Menge der chemischen Kraft (Affinität), mit welcher es an der Bildung eines Körpers teilnimmt, innewohnt, möchte ich diesen chemischen Zusammenhang oder die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in einem zusammengesetzten Körper mit dem Namen der chemischen Struktur bezeichnen.

Die bekannte Regel, welche sagt, dass die Natur eines zusammengesetzten Moleküls durch die Natur, die Quantität und die Anordnung seiner elementaren Bestandteile bedingt wird, könnte dann vorläufig folgendermaßen umgeändert werden: die chemische Natur eines zusammengesetzten Moleküls wird durch die Natur und die Quantität seiner elementaren Bestandteile und durch seine chemische Struktur bedingt. ...

Werden wir nun, so weit es möglich, die chemische Struktur der Körper zu bestimmen suchen, und gelingt es uns, dieselbige in unseren Formeln auszu-

drücken, so werden diese Formeln in einem gewissen, obgleich noch unvollständigen Grad wirklich-rationelle Formeln sein. Für jeden Körper wird in diesem Sinne nur eine solche rationelle Formel möglich, und wenn die allgemeinen, die Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften der Körper von ihrer Struktur regierenden Gesetze abgeleitet sein werden, wird eine solche Formel alle diese Eigenschaften ausdrücken.

(Butlerow, Alexander: Einiges über die chemische Structur der Körper. Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 4 (1861), 549 – 560, hier S. 553, 559. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Butlerow prägte den Begriff der chemischen Struktur, die er als die Art der Verknüpfung der Atome miteinander definierte. Er setzte dabei voraus, dass jedes Element eine bestimmte Wertigkeit hat, was er in diesem Text nicht so klar formulierte. Die chemischen Eigenschaften einer Verbindung – er spricht von einem „zusammengesetzten Molekül“ – ergeben sich dann aus der Art und der Anzahl der Atome in einem Molekül und aus ihrer chemischen Struktur. Damit erweiterte Butlerow die Valenztheorie von Kekulé und Couper, die für die Kohlenstoffverbindungen abgeleitet worden war, zur chemischen Strukturtheorie, die für alle Stoffe gelten sollte. Den Strukturformeln mit ihren Valenzstrichen von Atom zu Atom, die zum ersten Mal von Couper verwendet worden waren, sprach er eine gewisse Realität zu. Er vertrat sogar die Ansicht, dass man aus einer solchen Strukturformel alle Eigenschaften einer Verbindung ableiten könne und dass jeder Verbindung nur eine einzige Strukturformel zukomme.

#### **Text 10. Kekulé: Ringstruktur des Benzols mit alternierenden Doppelbindungen**

Diese Tatsachen berechtigen offenbar zu dem Schluss, dass in allen aromatischen Substanzen eine und dieselbe Atomgruppe oder, wenn man will, ein gemeinschaftlicher Kern enthalten ist, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht. Innerhalb dieses Kerns sind die Kohlenstoffatome gewissermaßen in engerer Verbindung oder in dichterem Aneinanderlagerung. An diesen Kern können sich dann weitere Kohlenstoffatome anlagern, und zwar in derselben Weise und nach denselben Gesetzen, wie dies bei den Fettkörpern der Fall ist.

Man muss sich also zunächst von der atomistischen Konstitution dieses Kerns Rechenschaft geben. Dies gelingt nun sehr leicht durch folgende Hypothese, die sich in so einfacher Weise aus der jetzt allgemein angenommenen Ansicht, der Kohlenstoff sei vieratomig, herleitet, dass eine ausführlichere Entwicklung kaum nötig ist. Wenn sich mehrere Kohlenstoffatome miteinander verbinden, so kann dies zunächst so geschehen, dass sich je eine Verwandtschaftseinheit des einen Atoms gegen eine Verwandtschaftseinheit des benachbarten Atoms bindet. So erklärt sich, wie ich früher gezeigt habe, die Homologie und überhaupt die Konstitution aller Fettkörper.

Man kann nun weiter annehmen, dass sich mehrere Kohlenstoffatome so aneinanderreihen, dass sie sich stets durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden; man kann ferner annehmen, die Bindung erfolge abwechselnd durch

je eine und durch zwei Verwandtschaftseinheiten. Die erste und die letzte der erwähnten Ansichten könnten etwa durch die folgenden Perioden ausgedrückt werden:

1/1,	1/1,	1/1,	1/1	usw.
1/1,	2/2,	1/1,	2/2	usw.

Das erste Symmetriegesetz der Aneinanderreihung der Kohlenstoffatome erklärt, wie eben erwähnt, die Konstitution der Fettkörper; das zweite führt zur Erklärung der Konstitution der aromatischen Substanzen oder wenigstens des Kernes, der allen diesen Substanzen gemeinsam ist.

Nimmt man nämlich an, sechs Kohlenstoffatome seien nach diesem Symmetriegesetz aneinandergereiht, so erhält man eine Gruppe, die, wenn man sie als offene Kette betrachtet, noch acht nicht gesättigte Verwandtschaftseinheiten enthält ... . Macht man dann die weitere Annahme, die zwei Kohlenstoffatome, welche die Kette schließen, seien untereinander durch je eine Verwandtschaftseinheit gebunden, so hat man eine geschlossene Kette (einen symmetrischen Ring), die noch sechs freie Verwandtschaftseinheiten enthält ... . Von dieser geschlossenen Kette nun leiten sich alle die Substanzen ab, die man gewöhnlich als „aromatische Verbindungen“ bezeichnet.

(Kekulé, August: Untersuchungen über aromatische Verbindungen. Annalen der Chemie und Pharmacie 137 (1866), 129 – 196, hier S. 132 – 134. – Abgedr. in: Richard Anschütz: August Kekulé. Bd. 2. Berlin 1929, S. 401 – 453, hier S. 404 – 405. – Abgedr. in: Über die Konstitution und die Metamorphosen ... Untersuchungen über aromatische Verbindungen. Hrsg. von Albert Ladenburg (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 145). Leipzig 1904, S. 29 – 83, hier S. 32 – 33. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Nachdem die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und die Verknüpfung der Kohlenstoffatome miteinander anerkannt waren, wurde die Frage des Bindungszustands in den aromatischen Verbindungen, d.h. den Derivaten des Benzols, in Angriff genommen. Es ging zunächst darum, die sechs Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Benzols in einer sinnvollen Strukturformel unterzubringen. Dieses Problem wurde 1865 von Kekulé gelöst. Der vorliegende Text ist der ausführlichen Veröffentlichung entnommen, die ein Jahr später erschien. Er stellte hier Überlegungen über die Bindungsverhältnisse an, wenn sich in einer Kette von sechs Kohlenstoffatomen Einfach- und Doppelbindungen regelmäßig abwechseln. Er zeigte dann, dass das Problem lösbar wird, wenn man die Enden dieser Kette zusammenschließt, so dass ein symmetrischer Ring entsteht. An den beiden ausgelassenen Stellen finden sich Hinweise auf Strukturformeln, wobei die Formel für das Benzol jedoch keine Ähnlichkeit mit der vertrauten Sechseckformel mit alternierenden Doppelbindungen hat. „Fettkörper“ sind die aliphatischen Verbindungen, d.h. offenkettige Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate. „Verwandtschaftseinheiten“ sind Affinitätseinheiten.



### **Text 11. Kekulé: Inspiration zur Benzoltheorie durch eine Art Vision**

Ähnlich ging es mit der Benzoltheorie. Während meines Aufenthalts in Gent in Belgien bewohnte ich elegante Junggesellenzimmer in der Hauptstraße. Mein Arbeitszimmer aber lag nach einer engen Seitengasse und hatte während des Tages kein Licht. Für den Chemiker, der die Tagesstunden im Laboratorium verbringt, war dies kein Nachteil. Da saß ich und schrieb an meinem Lehrbuch, aber es ging nicht recht; mein Geist war bei anderen Dingen. Ich drehte den Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleinere Gruppen hielten sich dieses Mal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichte ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt größere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt, alles in Bewegung, schlangenartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfasste den eigenen Schwanz, und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich; auch dieses Mal verbrachte ich den Rest der Nacht, um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten.

(Kekulé, August, in: G. Schultz: Bericht über die Feier der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Ehren August Kekulé's. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 23 (1890), 1265 – 1312, hier S. 1306. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

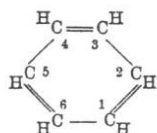
Diesen Bericht gab Kekulé 1890, als anlässlich seiner Entdeckung der Benzolformel vor 25 Jahren von der Deutschen Chemischen Gesellschaft für ihn eine Feier veranstaltet wurde. Kekulé war von 1858 bis 1867 Professor für Chemie in Gent; das geschilderte Ereignis hat sich wahrscheinlich im Winter 1861/62 abgespielt. Der erste Band seines *Lehrbuchs der organischen Chemie* erschien 1861. Der einleitende Satz dieses Textes bezieht sich darauf, dass er unmittelbar vorher über ein ähnliches visionsartiges Erlebnis bei der Entdeckung der Verkettung der Kohlenstoffatome miteinander berichtet hatte. Die Schlange, die ihren eigenen Schwanz erfasst, ist ein altes alchemistisches Symbol, das den ewigen Kreislauf der Stoffe und die Einheit der Natur symbolisiert. Kekulé hatte ein derartiges Symbol als junger Mann kennengelernt, als er in einem Mordprozess als Zeuge auftrat und dabei ein Fingerring eine zentrale Rolle spielte, der zwei sich in den Schwanz beißende Schlangen zeigte.

### **Text 12. Kekulé: Oszillationstheorie zur Deutung des Bindungszustands im Benzol**

Die Atome müssen in den Systemen, die wir Moleküle nennen, in fortwährender Bewegung angenommen werden. Diese Ansicht ist von Physikern und Chemikern schon häufig ausgesprochen und schon im ersten Teil meines Lehrbuchs wiederholt erörtert worden. Über die Form der intramolekularen Atombewegungen hat meines Wissens noch niemand sich geäußert. ...

Übertragt man diese Anschauung auf das Benzol, so erscheint die von mir vorgeschlagene Benzolformel als ein Ausdruck der folgenden Vorstellung. Jedes Kohlenstoffatom prallt in der Zeiteinheit dreimal an andere Kohlenstoffe, und zwar an zwei andere Kohlenstoffatome an; einmal an das eine, zweimal an das andere. In derselben Zeiteinheit trifft es auch einmal mit dem Wasserstoff zusammen, welcher während derselben Zeit seine Bahn einmal zurücklegt.

Stellt man nun das Benzol durch die bekannte Sechseckformel dar und berücksichtigt man irgendeins der sechs Kohlenstoffatome, z.B. das mit 1 bezeichnete:



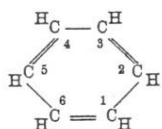
so kann man die Stöße, welche es in der ersten Zeiteinheit erfährt, ausdrücken durch:

1. 2, 6, h, 2,

worin h den Wasserstoff bedeutet. In der zweiten Zeiteinheit wendet sich dasselbe Kohlenstoffatom, welches gerade von 2 kommt, zunächst zu dem Kohlenstoffatom 6. Seine Stöße während der zweiten Zeiteinheit sind:

2. 6, 2, h, 6.

Während die Stöße der ersten Zeiteinheit durch die oben geschriebene Formel ausgedrückt werden, finden die der zweiten ihren Ausdruck in der folgenden Formel:



Dasselbe Kohlenstoffatom ist also in der ersten Zeiteinheit mit einem der beiden benachbarten, in der zweiten dagegen mit dem anderen der benachbarten Kohlenstoffatome in doppelter Bindung.

Das einfachste Mittel aller Stöße eines Kohlenstoffatoms ergibt sich aus der Summe der Stöße der beiden ersten Zeiteinheiten, die sich dann periodisch wiederholen. Dieses Mittel ist also:

2, 6, h, 2, 6, 2, h, 6;

und man sieht daher, dass jedes Kohlenstoffatom mit den beiden anderen, mit welchen es zusammenstößt, gleich oft zusammenprallt, also zu seinen beiden Nachbarn genau in derselben Beziehung steht. Die gewöhnliche Benzolformel drückt natürlich nur die in einer Zeiteinheit erfolgenden Stöße, also die eine Phase aus, und so ist man zu der Ansicht verleitet worden, Biderivate mit den Stellungen 1, 2 und 1, 6 müssten notwendig verschieden sein. Wenn die eben mitgeteilte Vorstellung oder eine ihr ähnliche für richtig gehalten wer-

den darf, so folgt daraus, dass diese Verschiedenheit nur eine scheinbare, aber keine wirkliche ist.

(Kekulé, August: Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds. Annalen der Chemie und Pharmacie 162 (1872), 77 – 124, hier S. 86, 88 – 89. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

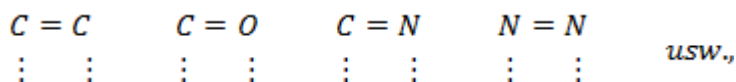
Kommentar:

Nachdem Kekulé für das Benzol einen Sechsring mit drei alternierenden Doppelbindungen vorgeschlagen hatte, blieb noch die Frage nach der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome. Wäre dies nicht der Fall gewesen, dann hätte es bei festliegenden Doppelbindungen z.B. am benachbarten Kohlenstoffatom je ein Disubstitutionsprodukt in 1, 2-Stellung und 1, 6-Stellung geben müssen (siehe erste oder zweite Formel). Da die Frage vorerst offenblieb, machten andere Forscher Alternativvorschläge zu Kekulé's Benzolformel. In seinem Aufsatz setzte er sich mit einigen dieser alternativen Formeln auseinander, um dann mit einer neuen Theorie, die später als Oszillationstheorie bezeichnet wurde, die Einwände gegen seine Formel zu entkräften. Nach dieser Theorie führen die Atome im Molekül Schwingungen um ihre Ruhelage aus. Die Doppelbindungen im Benzol interpretierte er in der Weise, dass die Kohlenstoffatome bei ihren Schwingungen doppelt so häufig aneinanderstießen. So stieß das Kohlenstoffatom 1 im einen Zeitabschnitt einmal mit dem Atom 6 und zweimal mit 2 zusammen, im zweiten Zeitabschnitt einmal mit 2 und zweimal mit 6. Jede der beiden Benzolformeln war damit, wenn diese Theorie stimmte, für einen kurzen Augenblick realisiert.

### Text 13. Thiele: Theorie der Partialvalenzen für ungesättigte Verbindungen

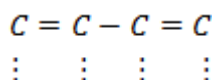
Ich nehme nun an, dass bei den Körpern, welchen eine Doppelbindung zugeschrieben wird, tatsächlich zwei Affinitäten von jedem der beteiligten Atome zur Bindung derselben verwendet werden, dass aber – wegen der Additionsfähigkeit der Doppelbindungen – die Affinitätskraft nicht völlig verbraucht ist und an jedem der Atome noch ein Affinitätsrest oder eine Partialvalenz vorhanden ist, eine Annahme, die sich auch thermisch begründen lässt.

In der Formel könnte man das ausdrücken

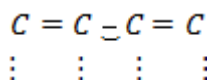


wo das Zeichen ... die Partialvalenz andeuten soll. In den Partialvalenzen sehe ich die Ursache der Additionsfähigkeit.

Das System benachbarter Doppelbindungen  $\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C}$  addiert nun Wasserstoff (und, wie ich zeigen werde, auch Brom) an den Enden, indem  $\text{CH} - \text{C} = \text{C} - \text{CH}$  resp.  $\text{BrC} - \text{C} = \text{C} - \text{CBr}$  entsteht (Reduktion doppelt ungesättigter Säuren). Es hat also die Additionsfähigkeit der mittleren Kohlenstoffatome aufgehört. Das Schema

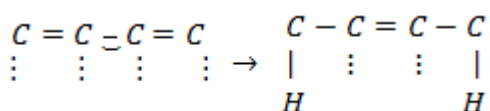


drückt dies nicht aus. Da die mittleren Kohlenstoffatome nicht addieren, haben sie keine Partialvalenzen mehr, die Partialvalenzen müssen sich also ausgeglichen haben, was man durch das Schema



ausdrücken könnte. Es ist eine neue Doppelbindung entstanden, die keine Partialvalenzen trägt und daher als inaktive Doppelbindung bezeichnet sei. ...

Ein solches System benachbarter Doppelbindungen mit ausgeglichenen inneren Partialvalenzen sei als konjugiert bezeichnet. Wenn an den Enden des Systems Additionen eintreten, so werden an den mittleren Kohlenstoffatomen Affinitätsbeträge frei, wodurch die inaktive Doppelbindung Partialvalenzen erhält und in eine gewöhnliche aktive übergeht,



(Thiele, Johannes: Zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. 1. Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen. Justus Liebig's Annalen der Chemie 306 (1899), 87 – 142, hier S. 89 – 90. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Thiele entwarf eine Theorie der Partialvalenzen, die er auf die ungesättigten und aromatischen Verbindungen anwandte. Nach dieser Theorie ist bei Doppelbindungen die Affinitätskraft nicht völlig verbraucht, sondern es bleibt eine Restaffinität übrig, die er Partialvalenz nannte. In den Strukturformeln deutete er die Partialvalenzen durch punktierte Linien an. Er konnte damit auch die Tatsache erklären, dass Doppelbindungssysteme wie das hier gezeigte an ihren Enden Wasserstoff oder Brom addierten und eine neue Doppelbindung in der Mitte des Systems entstand. Dass sich die Partialvalenzen in der Ausgangssubstanz ausgeglichen, deutete er in der Formel durch einen Bogen an.

#### Text 14. Kossel: Elektronentheoretische Deutung der Ionenbindung

Während wir bisher allgemein vom Elektronenaustausch, den einzelne Atome mit der Umgebung pflegten, gehandelt haben, werde nun betrachtet, welches die Folgen sind, wenn wir mehrere (zunächst zwei) Atomsysteme zusammenbringen, die, wie wir es uns vorstellen, entgegengesetzte Tendenzen für diesen Austausch besitzen. Trifft etwa ein Halogenatom mit einem Alkalimetallatom zusammen, so bietet sich beiden Gelegenheit, der Tendenz, die sie auch als freie Atome zeigen, zu folgen; das Alkalimetall gibt, wie in der Flamme, das eine weit außen gelegene Elektron ab, das Halogen nimmt es auf, um seinen Ring zu schließen. Beide haften nun elektrostatisch aneinander, da das Halogensystem als Ganzes negativ, das Alkali positiv geladen ist.

Diese Ladungen kommen getrennt zum Vorschein, wenn das Molekül in ein Medium hoher Dielektrizitätskonstante gebracht wird, so dass die elektrostatischen Anziehungskräfte geschwächt werden. Werden sie zu gering, um den Stoßkräften der thermischen Agitation das Gleichgewicht zu halten, so trennen sich die Systeme wie sie nunmehr sind: das Halogen behält sein unrechtmäßiges Elektron, ist Anion, das Alkalimetall zeigt Überschuss einer positiven Einheitsladung. Beide haben die chemischen Eigenschaften, die sie als neutrale Atome zeigen, völlig verloren, da sie ihre charakteristische Tendenz gesättigt haben. Diese Tatsache steht hier mit ihrer Aufladung in notwendigem Zusammenhang.

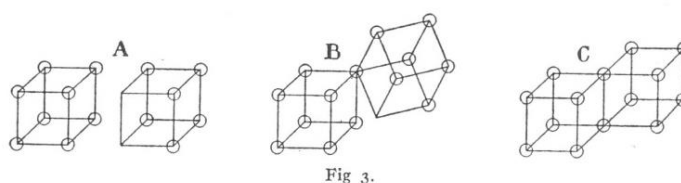
(Kossel, Walther: Über Molekülbildung als Frage des Atombaus. Annalen der Physik, 4. F., 49 (1916), 229 – 362, hier S. 240)

Kommentar:

Kossel geht bei der Deutung der Ionenbindung wie Lewis vom Periodensystem aus und kommt – von Details abgesehen – zu denselben Ergebnissen. Für ihn sind die Elektronen eines Atoms in konzentrischen Ringen angeordnet, wobei die Edelgase in ihrem äußersten Ring bzw. ihrer äußersten Schale acht Elektronen enthalten. Diese acht Außenelektronen sind auch für die Atome anderer Elemente erreichbar, wenn sie Elektronen an andere Atome abgeben, z.B. ein Alkalimetallatom ein Elektron an ein Halogenatom. Dadurch werden beide Atome elektrisch entgegengesetzt aufgeladen und ziehen sich an.

### Text 15. Lewis: Elektronentheoretische Deutung der Atombindung und deren Übergang zur Ionenbindung

Als eine Einführung in die Untersuchung von Substanzen mit schwach polarem Charakter wollen wir die Halogene betrachten. In Fig. 3 habe ich versucht, die verschiedenen Formen des Jodmoleküls  $J_2$



zu zeigen. A stellt das Molekül als vollkommen ionisiert dar, wie es zweifellos in nachweisbarem Maß in flüssigem Jod vorliegt. Ohne Ionisation können wir immer noch eines der Elektronen von einem Atom zur Verfügung haben, das in die Außenschale des zweiten Atoms passt und so dessen Achtergruppe vervollständigt, wie in B. Aber gleichzeitig kann ein Elektron des zweiten Atoms in die Schale des ersten passen, so dass es beide Achtergruppen befriedigt und die Form C ergibt, welche die vorherrschende und charakteristische Struktur der Halogene ist.

Nun – ungeachtet der Symmetrie der Form C –, wenn die beiden Atome aus irgendeinem Grund dazu neigen, sich zu trennen, dann können die beiden gemeinsamen Elektronen manchmal fester an dem einen der Atome hängen, manchmal an dem anderen, so dass sie irgendeine Dissymmetrie im Molekül als ganzem hervorrufen und ein Atom einen leichten Überschuss an positiver

Ladung hat, das andere an negativer. Diese Trennung der Ladungen und die daraus folgende Zunahme des polaren Charakters des Moleküls wird zunehmen, je weiter die Atome voneinander getrennt werden, bis schließlich vollständige Ionisation eintritt. Es wird daher zwischen dem vollkommen symmetrischen und unpolaren Molekül C und dem vollständig polaren und ionisierten Molekül, das durch A dargestellt wird, eine unbegrenzte Zahl von Positionen geben, die einen größeren oder kleineren Grad der Polarität darstellen.

(Lewis, Gilbert N.: The Atom and the Molecule. Journal of the American Chemical Society 38 (1916), 762 – 785, hier S. 775 – 776. – Eigene Übersetzung)

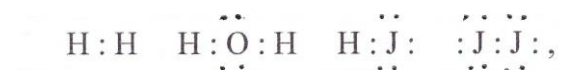
Kommentar:

Auch Lewis' Deutung der Bindung basiert auf der Oktett-Regel, aber er arbeitete mit einem Würfel-Modell. Mit diesem Modell konnte er auch die Atombindung deuten, indem nämlich Atome im Molekülverband auch gemeinsame Elektronen besitzen können. Am Beispiel des Jodmoleküls zeigte er, dass die beiden Jodatome durch Aneinanderlagern der Würfelkanten ein Elektronenpaar besitzen und so jedes der beiden Atome die Oktett-Regel erfüllt. Mit dem Würfel-Modell deutete er auch die Ionenbindung und deren Übergang zur Atombindung.

#### Text 16. Lewis: Formeln für Atom- und Ionenbindung

Um diese Idee der chemischen Vereinigung in Symbolen auszudrücken, möchte ich den Gebrauch eines Doppelpunkts vorschlagen, oder von zwei Punkten, die in irgend einer anderen Weise angeordnet sind, um die beiden Elektronen darzustellen, die als die verbindenden Glieder zwischen den beiden Atomen fungieren. So können wir  $\text{Cl}_2$  als  $\text{Cl} : \text{Cl}$  schreiben. Wenn wir in bestimmten Fällen zeigen möchten, dass ein Atom im Molekül im Durchschnitt negativ geladen ist, können wir den Doppelpunkt näher an das negative Element bringen. So können wir schreiben:  $\text{Na} : \text{J}$  und  $\text{J} : \text{Cl}$ . ...

Wir können noch weiter gehen und jeder Verbindung eine vollständige Formel geben, indem wir das Symbol des Kerns statt des normalen Atomsymbols verwenden und indem wir jedem Symbol eine Anzahl von Punkten hinzufügen, die der Zahl der Elektronen in der atomaren Schale entspricht. So können wir schreiben:



aber wir werden sehen, dass in vielen Fällen solch eine Formel nur eine der zahlreichen extremen tautomeren Formen darstellt. Aus Gründen der Einfachheit können wir auch gelegentlich Formeln verwenden, die nur diejenigen Elektronen anzeigen, die an der Vereinigung der beiden Atome beteiligt sind, wie in den folgenden Paragraphen.

(Lewis, Gilbert N.: The Atom and the Molecule. Journal of the American Chemical Society 38 (1916), 762 – 785, hier S. 776 – 777. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Lewis gab später das Würfel-Modell zur Beschreibung der Bindung ganz auf und charakterisierte die Elektronen nur noch durch Punkte. Beispiele hierfür gab er bereits in seiner ersten Veröffentlichung. Bei der Ionenbindung stand das Elektronenpaar nahe an dem elektronegativen Atom, bei der Atombindung stand es zwischen beiden Atomen.

### Text 17. Lewis: Bindungspolarisation bei der Atombindung

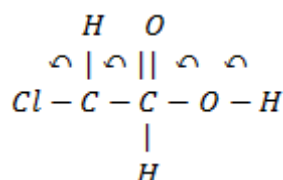
Bei der Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen findet man sehr wenig von jener Trennung der Ladungen, die einer Verbindung einen polaren Charakter gibt, obwohl gewisse Gruppen wie Hydroxyl, ebenso wie jene, die Doppelbindungen enthalten, nicht nur selbst einen ausgesprochenen polaren Charakter besitzen, sondern entsprechend den bereits diskutierten Prinzipien den polaren Charakter aller benachbarten Teile des Moleküls erhöhen. ...

In einer Substanz wie dem Wasser werden die Elektronen vom Wasserstoff zum Sauerstoff herübergezogen, und wir haben im Grenzfall eine gewisse Zahl von Wasserstoffatomen, die als Wasserstoffion vollständig abgetrennt sind. Das Ausmaß der Abtrennung eines der Wasserstoffatome, und damit der Grad der Ionisation, wird sich sehr stark ändern, wenn das andere Wasserstoffatom durch eine positive oder negative Gruppe substituiert wird. Als ein vertrautes Beispiel können wir die Essigsäure betrachten, in der ein Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist,  $\text{H}_2\text{ClCCOOH}$ . Da die Elektronen zum Chlor hin gezogen werden, gestatten sie dem Elektronenpaar, das mit der Methyl- und der Carboxyl-Gruppe verbunden ist, sich mehr dem Methyl-Kohlenstoff zu nähern. Da dieses Elektronenpaar folglich eine kleinere Abstoßung auf die anderen Elektronen des Hydroxyl-Sauerstoffs ausübt, gestatten sie diesen, sich ebenfalls in derselben Richtung zu verschieben. Mit anderen Worten bewegen sich alle diese Elektronen nach links, verursachen eine größere Abtrennung der Elektronen vom Wasserstoff des Hydroxyls und damit eine stärkere Säure. Diese einfache Erklärung ist auf eine Vielzahl individueller Fälle anwendbar.

(Lewis, Gilbert N.: The Atom and the Molecule. Journal of the American Chemical Society 38 (1916), 762 – 785, hier S. 782 - Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Das Konzept der Bindungspolarisation besagt, dass bei der Atombindung die bindenden Elektronen nicht in allen Fällen völlig gleich auf beide Atome verteilt, sondern je nach dem Element ein wenig verschoben sind. Lewis demonstrierte dies am Beispiel der Chloressigsäure. Die von ihm beschriebenen Elektronenverschiebungen kann man formelmäßig wie folgt darstellen:



Hierbei symbolisieren die gebogenen Pfeile die Verschiebung der Elektronen. Die Bindungspolarisation verstärkte den inneren Zusammenhang zwischen Atombindung und Ionenbindung, der durch die gemeinsame Erklärung beider Bindungsarten mit Hilfe der Elektronentheorie gegeben war.

### **Text 18. Pauling: Quantenmechanische Berechnung von Atomorbitalen und Voraussage von deren Geometrie**

Mit Hilfe der Quantenmechanik wird ein Satz von Regeln für Elektronenpaar-Bindungen formuliert, die sich insbesondere mit der Stärke von Bindungen in Abhängigkeit von der Natur der daran beteiligten Einzel-Elektron-Eigenfunktionen befassen. Es wird gezeigt, dass eine Einzel-Elektron-Eigenfunktion auf jedem der beiden Atome im Wesentlichen die Natur der Elektronenpaar-Bindung bestimmt, die zwischen ihnen gebildet wird; dieser Effekt wird besonders betont durch das Phänomen der Konzentration der Bindungs-Eigenfunktionen.

Der Typ der durch ein Atom gebildeten Bindung ist abhängig von dem Verhältnis der Bindungsenergie zur Energie der Durchdringung des Kerns (s-p-Trennung). Wenn dieses Verhältnis klein ist, sind die Bindungs-Eigenfunktionen p-Eigenfunktionen, die Bindungen mit rechten Winkeln untereinander entstehen lassen; wenn es aber groß ist, können neue Eigenfunktionen konstruiert werden, die der Bindungsbildung speziell angepasst sind.

Die besten Bindungs-Eigenfunktionen, die man aus s- und p-Eigenfunktionen erhalten kann, sind vier äquivalente tetraedrische Eigenfunktionen, die Bindungen ergeben, die gegen die Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet sind. Diese tragen dem tetraedrischen Atom des Chemikers Rechnung und führen direkt zur freien Rotation um eine Einfachbindung, aber nicht um eine Doppelbindung, und zu anderen tetraedrischen Eigenschaften. Eine einzelne d-Eigenfunktion lässt mit s- und p-Eigenfunktionen vier starke Bindungen entstehen, die in einer Ebene liegen und gegen die Ecken eines Quadrats gerichtet sind. Diese werden von zweiwertigem Nickel, Palladium und Platin gebildet. Zwei d-Eigenfunktionen ergeben mit s- und p-Eigenfunktionen sechs oktaedrische Eigenfunktionen, die in vielen Komplexen vorkommen, die von den Übergangsgruppen-Elementen gebildet werden.

(Pauling, Linus: The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules. Journal of the American Chemical Society 53 (1931), 1367 – 1400, hier S. 1400. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Der hier wiedergegebene Textabschnitt ist der Zusammenfassung von Paulings Aufsatz entnommen. Zunächst berechnete er in seinem Aufsatz die Form bestimmter Atomorbitale, die er Einzel-Elektron-Eigenfunktionen (engl. *single-electron eigenfunctions*) nennt. Pauling stellte fest, dass sich die Atomorbitale aus energetischen Gründen bei der Bildung von Bindungsorbitalen (Bindungs-Eigenfunktionen, engl. *bond eigenfunctions*) sozusagen miteinander „vermischen“ können (Hybridisierung), wobei vollkommen gleichwertige Bindungen entstehen. Ein s- und drei p-



Orbitale bilden vier tetraedrisch angeordnete Orbitale, wie es beim gesättigten Kohlenstoffatom der Fall ist, ein d-, ein s- und zwei p-Orbitale bilden vier in einer Ebene liegende, quadratisch angeordnete Orbitale, zwei d-, ein s- und drei p-Orbitale bilden sechs oktaedrisch angeordnete Orbitale. Die entsprechenden Symbole für diese drei Fälle einer Hybridisierung lauten  $sp^3$ ,  $dsp^2$  und  $d^2sp^3$ .

### **Text 19. Ingold: Beschreibung des mesomeren Zustands und seine Abgrenzung gegen die Tautomerie**

Die Erkenntnis, dass die Valenzaustausch-Degeneration eine Sache von außerordentlicher Bedeutung in Bezug auf die Energie und Reaktivität organischer Moleküle ist, macht es um so mehr erforderlich, die Natur dieser Konzeption klar darzulegen. Sie berücksichtigt sowohl vollständig als auch unvollständig degenerierte Zustände, die insgesamt „mesomere“ Zustände genannt werden; und die Zustände werden beschrieben, indem man zuerst „ungestörte Strukturen“ aufstellt, die den klassischen Formeln entsprechen, aber (entsprechend der Theorie) nicht genau der Wirklichkeit, und indem man dann diese Strukturen „korrigiert“, wobei man annimmt, dass sie einer „Störung“ unterliegen, deren Natur durch Hilfssymbole angezeigt werden kann. ...

Es ist ein Charakteristikum tautomerer Systeme, dass Formen existieren, die eindeutig separaten Molekülzuständen entsprechen, weil jedes Molekül sein ganzes Leben teils in der einen, teils in der anderen Form zubringt und eine im Verhältnis dazu ganz unbedeutende Zeit im tatsächlichen Prozess des Übergangs. Wenn wir jedoch in einem der besonders typischen Fälle von „Resonanz“ versuchen, die Resonanzenergie als eine Tautomerie von ungestörten Zuständen zu interpretieren, ist die Frequenz der Wechselwirkung, die man annehmen muss, um dem Energieeffekt Rechnung zu tragen, oft so groß, dass es erforderlich ist, dass die Moleküle ihre Zeit mit ständigem Wechsel zubringen und in keinem der angenommenen Zustände einen nennenswerten Zeitabschnitt in Ruhe verharren können; mit anderen Worten verliert der Begriff „Zustand“ in Bezug auf die einzigen Zustände, welche diese Theorie berücksichtigt, seine Bedeutung.

Die angenommene Frequenz der Valenz-Wechselwirkung ist in der Tat von derselben Größenordnung wie die Frequenzen, die man normalerweise vereinigten Elektronen zuerteilen?? kann, ganz abgesehen von Valenz-Resonanz. Es kann also keine physikalische Unterscheidung zwischen Resonanzschwingungen und anderen Elektronenschwingungen geben, und es folgt daraus, dass die ungestörten Strukturen, in welchen die Resonanzschwingungen entsprechend der Annahme fehlen, nicht real sind; sie haben die Natur von intellektuellen Hilfskonstruktionen, und nur der mesomere Zustand ist real. Die zusätzliche Elektronenenergie, die mit der Resonanz verknüpft ist, erfordert natürlich eine geänderte Wellenfunktion, aber die Gründe, weshalb wir diese Energiedifferenz nicht mit einer bestimmten Frequenz entlang einer bestimmten Bahn verknüpfen, ist den Gründen völlig analog, aus denen wir bei der Beschreibung von Molekülstrukturen allgemein nicht zu den Bohrschen Kreisbahnen zurückkehren.

(Ingold, Christopher K.: Mesomerism and Tautomerism. Nature 133 (1934), 946 – 947. – Eigene Übersetzung)

### Kommentar:

Einleitend deutet Ingold in seinem Aufsatz an, wie die quantenmechanische Berechnung von mesomeren Zuständen zustande kommt: Man wählt zunächst als „ungestörte Strukturen“ geeignete Strukturformeln, die jedoch in Wirklichkeit nicht vorkommen, und führt rein rechnerisch „Störungen“ ein, bis man dem mesomeren Zustand nahe kommt. Er führt dann den Begriff der Mesomerie ein und unterscheidet ihn klar von der Tautomerie. Bei der Tautomerie liegen zwei Molekülformen mit zugehörigen Strukturformeln vor, und ein Übergangszustand wird nur kurzzeitig durchlaufen. Bei der Mesomerie dagegen liegt der tatsächliche Bindungszustand zwischen zwei Strukturformeln, die nur gedankliche Hilfskonstruktionen sind – man denke etwa an die beiden Kekulé-Formeln des Benzols mit den drei alternierenden Doppelbindungen im Sechsring. Ingold plädiert dann dafür, den bisher für derartige Bindungszustände verwendeten Begriff „Resonanz“ durch „Mesomerie“ zu ersetzen, da ersteres Wort den Gedanken einer Resonanz zwischen tatsächlich existierenden Elektronenzuständen nahe legte.

## 6 Organische Chemie

### Text 1. Berzelius: Einführung des Begriffs „organische Chemie“

Die Natur lässt sich in zwei große, recht verschiedene Hauptklassen einteilen: in die organische und anorganische. Beide haben die gleichen Bestandteile, gehorchen den gleichen Verwandtschaften und gehen durch diese unaufhörlich ineinander über. Die anorganische Natur ist aus einer größeren Zahl von Grundstoffen zusammengesetzt, die auf unzählige Weisen vereinigt sind, aber selten viele zusammen. Die Urstoffe der organischen Natur sind dagegen weniger zahlreich, aber sie gehen fast alle oder wenigstens die meisten von ihnen in jeden organischen Körper ein, und ihre verschiedenen Verbindungsweisen sind unendlich. ...

Der Teil der Physiologie, der die Zusammensetzung der lebenden Körper mit den in ihnen ablaufenden chemischen Prozessen beschreibt, wird organische Chemie genannt. ... Die Physiologie umfasst beide Klassen von organischen Körpern, Pflanzen und Tiere, und wird danach in Pflanzenphysiologie und Tierphysiologie eingeteilt. Der chemische Teil der Tierphysiologie heißt Tierchemie und behandelt die Zusammensetzung der tierischen Körper mit den in ihnen ablaufenden chemischen Prozessen.

(Berzelius, J. Jacob: Föreläsningar i Djurkemien (Vorlesungen über die Tierchemie). Tl. 1. Stockholm 1806. – Dtsch.: Walden, Paul: Von der Iatrochemie zur „Organischen Chemie“. Historisches über Entstehung und Namenbildung der „organischen Chemie.“ Zeitschrift für angewandte Chemie 40 (1927), 1 – 16, hier S. 8 – 9. – Leicht überarbeitete Übersetzung von Walden)

Kommentar:

In der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts wurde es üblich, bei den Stoffen aus den drei Naturreichen (Mineral-, Pflanzen- und Tierreich) die mineralischen Stoffe als „unorganisierte“ oder „unorganische Körper“ zu bezeichnen und die pflanzlichen und tierischen Stoffe zusammenzufassen und in die Klasse der „organisierten“ oder „organischen Körper“ einzuordnen. Berzelius war der erste Chemiker, der statt von der Chemie der „organischen Körper“ kurz von „organischer Chemie“ (schwed. *organisk kemi*) sprach. Wenige Jahre vorher hatte der Dichter Novalis diesen Begriff benutzt. Im ersten Absatz des Textes geht Berzelius auf die beiden Hauptklassen der Natur, die organische (*organisk*) und die anorganische (*oorganisk*) ein und vermittelt dabei, was die stoffliche Seite betrifft, den Eindruck, dass er von der Einheit der Chemie überzeugt ist.

### Text 2. Gmelin: Aufgabenbereich der organischen Chemie; Charakteristika organischer Verbindungen

Die organische Chemie beschäftigt sich vor allem mit den chemischen Verhältnissen der einzelnen näheren Bestandteile des organischen Reiches; außerdem betrachtet sie auch die Zusammensetzung der aus diesen und den unorganischen Stoffen bestehenden Pflanzen und Tiere und ihrer Teile (chemische Botanik und Zoologie) und endlich die chemischen Veränderungen,

welche in diesen Körpern, solange sie unter dem Einfluss der Lebenskraft stehen, vor sich gehen (chemische Physiologie). ...

Die organischen Verbindungen unterscheiden sich von den unorganischen durch Folgendes:

1. Alle unorganischen Verbindungen lassen sich als binäre ansehen, nämlich als solche, die entweder nur aus einfachen Stoffen oder aus binären Verbindungen einfacher Stoffe oder binären Verbindungen paarweise zusammengesetzt sind. ... Alle organischen Verbindungen müssen als ternäre, quaternäre usw. angesehen werden, d.h. als solche, in denen wenigstens 3 Stoffe unmittelbar vereinigt sind, ohne zuvor binäre Verbindungen eingegangen zu sein.

...

2. Es kommen in den organischen Verbindungen gewöhnlich größere Zahlen von Mischungsgewichten vor als in den unorganischen, und häufig gehen sämtliche Bestandteile in die organische Verbindung zu mehr als einem Mischungsgewicht ein, während die unorganischen Verbindungen wenigstens einen Bestandteil zu enthalten pflegen, der nur nach einem Mischungsgewicht verbunden ist.

3. Während sich die unorganischen Verbindungen größtenteils künstlich erzeugen lassen, scheinen die organischen nur ein Produkte der die Affinität leitenden Lebenskraft zu sein und nicht künstlich aus einfachen Stoffen und unorganischen Verbindungen hervorgebracht werden zu können, obwohl die Kunst eine organische Verbindung in eine andere umwandeln kann.

(Gmelin, Leopold: Handbuch der theoretischen Chemie. Bd. 3. Frankfurt am Main 1819, S. 935 – 938. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Gmelin gibt hier eine sehr weitgefasste Definition des Aufgabenbereichs der organischen Chemie, die jedoch den Auffassungen seiner Zeit entsprach. Sie untersucht zum einen die einfachen Substanzen in den Pflanzen und Tieren, zum andern die Zusammensetzung der Pflanzen, Tiere und ihrer Teile und als drittes die chemischen Veränderungen in diesen Körpern unter dem Einfluss der Lebenskraft. Der erste Bereich ist für ihn die organische Chemie im engeren Sinne, den zweiten nennt er auch chemische Botanik und Zoologie, den dritten chemische Physiologie.

Zu beachten ist, dass Gmelin den vieldeutigen Begriff „organischer Körper“ durch den präzisen Ausdruck „organische Verbindung“ ersetzte. Die „Mischungsgewichte“ sind Äquivalentgewichte. Seine Vorstellungen über den Aufbau der anorganischen Verbindungen stimmen mit der Korpuskulartheorie von Berzelius überein. Bei seinen Aussagen über die Synthese organischer Verbindungen ist Gmelin sehr vorsichtig. Es scheint so, wie er sagt, dass die organischen Verbindungen nicht künstlich, sondern nur unter dem Einfluss der Lebenskraft aus einfachen Bausteinen synthetisiert werden können, während die künstliche Umwandlung bereits existierender organischer Verbindungen selbstverständlich möglich ist.

### **Text 3. Berzelius: Lebenskraft als Kennzeichen der „organischen Körper“**

In der lebenden Natur scheinen die Elemente ganz anderen Gesetzen zu gehorchen als in der toten, die Produkte ihrer gegenseitigen Einwirkungen werden daher ganz anders [sein] als in dem Gebiet der unorganischen Natur. Die Ursache dieser Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der Elemente in der toten Natur und den lebenden Körpern zu entdecken, würde der Schlüssel zur Theorie der organischen Chemie sein. Sie ist indessen auf eine solche Weise verborgen, dass wir, wenigstens gegenwärtig, ohne alle Hoffnung sind, sie zu ermitteln. Dessen ungeachtet müssen wir streben, dieser Kenntnis näher zu kommen; denn einmal wird es uns glücken, entweder sie ganz zu erreichen oder bis an einer bestimmten Grenze stehenzubleiben, über welche hinaus sich das menschliche Forschungsvermögen nicht weiter erstrecken kann. Ein lebender Körper, als Gegenstand einer chemischen Untersuchung betrachtet, ist eine Werkstätte, in welcher eine Menge chemischer Prozesse ablaufen, deren Endresultat ist, alle die Erscheinungen hervorzubringen, deren Gesamtheit wir Leben nennen, und diese Werkstätte auf eine solche Art zu betreiben, dass sie sich sozusagen von einem Atom allmählich bis zur höchsten erreichbaren Vollkommenheit entwickelt, worauf sie wieder zurückgeht. ...

Ein jeder organische Körper unterscheidet sich folglich von einem unorganischen darin, dass der erstere einen für uns bemerkbaren Anfang hat, sich entwickelt, abnimmt, aufhört und zerstört wird, während der unorganische vor uns da war und beständig fortfährt, so dazusein, dass, in welche Verhältnisse er auch kommen mag, sein Wesen nicht vernichtet werden kann.

... Das Wesen des lebenden Körpers ist folglich nicht in seinen unorganischen Elementen begründet, sondern in etwas anderem, welches die unorganischen, für alle lebenden Körper gemeinsamen Elemente zur Hervorbringung eines gewissen, für jede besondere Art bestimmten und eigenen Resultates disponiert.

Dieses Etwas, welches wir Lebenskraft nennen, liegt gänzlich außerhalb der unorganischen Elemente und ist nicht eine ihrer ursprünglichen Eigenschaften wie Schwere, Undurchdringlichkeit, elektrische Polarität und anderes mehr, aber was es ist, wie es entsteht und endet, begreifen wir nicht. ...

Die Kunst vermag nicht, die Elemente der unorganischen Natur nach Art der lebenden Natur zu vereinigen; bei unseren Versuchen bringen wir nur binäre Vereinigungen und Zusammensetzungen derselben hervor. Sogar die lebenden Körper selbst können einen großen Teil von Materien nicht aus rein unorganischen Stoffen hervorbringen, sondern bedürfen dazu der Produkte anderer lebender Körper als Material zu ihren Prozessen. ...

Wenn wir aber auch in Zukunft mehrere solche Produkte aus rein unorganischen Materien und von einer mit den organischen Produkten analogen Zusammensetzung entdecken sollten, ist doch diese unvollständige Nachahmung immer zu unbedeutend, als dass wir jemals hoffen könnten, es zu wagen, organische Stoffe künstlich hervorzubringen und, wie es in den meisten Fällen in der unorganischen Natur glückt, die Analyse durch die Synthese zu bestätigen.

(Berzelius, J. Jacob: Lehrbuch der Chemie. Bd. 3, Abt. 1. Dresden 1827, S. 135 – 137, 145, 147. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

In diesem Abschnitt aus seinem Lehrbuch vertritt Berzelius die im 19. Jahrhundert weit verbreitete Auffassung, dass in der belebten Natur andere Gesetze gültig seien als in der unbelebten. Die ist Ausdruck einer als Vitalismus bezeichneten Lehre, wonach die Lebenserscheinungen von einer besonderen Kraft, der Lebenskraft, abhängen und nicht ausschließlich durch mechanische und chemische Vorgänge erklärbar sind. In diesem Sinne sagt Berzelius, dass sich das Wesen eines organischen oder lebenden Körpers nicht ausschließlich aus den Eigenschaften der zugrunde liegenden anorganischen Elemente erklären lasse, sondern dass noch eine weitere, bisher nicht erforschte Kraft hinzukomme, die Lebenskraft. Wie aus seinen weiteren Ausführungen hierzu hervorgeht, bezweifelte Berzelius nicht, dass man organische Verbindungen ohne die Lebenskraft darstellen könne, sondern es ging hier um „organisierte Körper“, d.h. um die Entstehung lebender, organisierter Substanz. Identische Formulierungen findet man in der 3. Auflage seines Lehrbuchs von 1837.

#### **Text 4. Wöhler: Synthese des Harnstoffs**

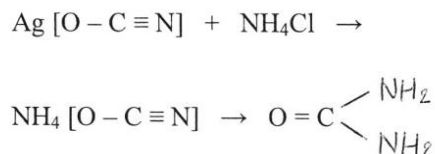
In einer früheren kleinen Notiz, die in dem 3. Band dieser Annalen abgedruckt ist, habe ich angegeben, dass beim Einwirken von Cyan auf flüssiges Ammoniak außer mehreren anderen Produkten auch Oxalsäure und eine kristallisierbare weiße Substanz entstehe, wobei letztere bestimmt kein cyansaures Ammoniak sei, welche man aber dessen ungeachtet immer erhalte, so oft man versuche, z.B. durch so genannte doppelte Zersetzung Cyansäure mit Ammoniak zu verbinden. Der Umstand, dass bei der Vereinigung dieser Stoffe dieselben ihre Natur zu verändern schienen und dadurch ein neuer Körper entstände, lenkte von neuem meine Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand, und diese Untersuchung hat das unerwartete Resultat gegeben, dass bei der Vereinigung von Cyansäure mit Ammoniak Harnstoff entsteht, eine auch insofern merkwürdige Tatsache, als sie ein Beispiel für die künstliche Erzeugung eines organischen, und zwar so genannten animalischen Stoffes aus unorganischen Stoffen darbietet. ...

Ich enthalte mich aller der Betrachtungen, die sich infolge dieser Tatsache so natürlich darbieten, besonders in Beziehung auf die Zusammensetzungsverhältnisse organischer Stoffe, in Beziehung auf gleiche elementare und quantitative Zusammensetzung bei Verbindungen von sehr verschiedenen Eigenschaften, wie es unter anderem von der Knallsäure und Cyansäure, von einem flüssigen Kohlenwasserstoff und dem ölbildenden Gas angenommen wird, und es muss erweiterten Erfahrungen über mehrere ähnliche Fälle überlassen bleiben, welche allgemeinen Gesetze sich davon ableiten lassen.

(Wöhler, Friedrich: Ueber künstliche Bildung des Harnstoffs. Annalen der Physik und Chemie, 2. F., 12 (1828), 253 – 256, hier S. 253, 256. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Wöhlers Harnstoffsynthese gehört zu den bekannten und legendären Synthesen – legendär, weil die Nachwelt eine Legende daraus gemacht hat. Wöhler hatte schon früher bei der Umsetzung von Cyan (Blausäure) mit flüssigem Ammoniak unter anderem eine kristalline weiße Substanz erhalten, die auf jeden Fall kein Ammoniumcyanat war. Diese Beobachtung griff er jetzt wieder auf. Um diese Substanz darzustellen, setzte er unter anderem Silbercyanat mit Ammoniumchlorid in wässriger Lösung um. Dabei erhielt er aber nicht das erwartete Ammoniumcyanat, sondern Harnstoff. Die heutige Reaktionsgleichung hierfür lautet:



Dieser Harnstoff war völlig identisch mit demjenigen, den man aus dem Urin von Tieren isoliert hatte. Wöhler merkte dazu an, dass dies ein Beispiel für die Darstellung eines organischen aus einem anorganischen Stoff sei (Cyansäure galt als anorganische Substanz), ging jedoch in seinem Aufsatz auf dieses Thema nicht weiter ein. Am Ende seiner Veröffentlichung deutete er an, dass dies ein weiterer Fall sei, bei dem zwei organische Stoffe dieselbe qualitative und quantitative Zusammensetzung hatten, aber dennoch chemisch unterschiedlich waren. Als weitere Beispiele nannte er die Knallsäure und Cyansäure (Bruttoformel HCON), das Butylen („ein flüssiger Kohlenwasserstoff“) und Äthylen („ölbildendes Gas“), wobei sich später herausstellte, dass das Butylen ein doppelt so großes Molekulargewicht ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ) wie das Äthylen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) hat. Berzelius prägte aufgrund dieser und anderer Beispiele den Begriff der Isomerie.

### Text 5. Kolbe: Totalsynthese der Essigsäure

Fasst man die im Vorhergehenden mitgeteilten Beobachtungen über die Bildung der Chlorkohlenoxalsäure und Essigsäure zusammen, so ergibt sich daraus die interessante Tatsache, dass die Essigsäure, welche bisher nur als Oxydationsprodukt organischer Materien bekannt gewesen ist, auch durch Synthese aus ihren Elementen fast unmittelbar zusammengesetzt werden kann. Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Chlorkohlenoxalsäure sind die Glieder, welche in Verbindung mit Wasser den Übergang des Kohlenstoffs in Essigsäure vermitteln. Gelänge es einmal, die Essigsäure in Alkohol zurückzuführen und aus letzterem Zucker und Amylum wieder zu gewinnen, so wären wir offenbar imstande, diese allgemeinen Bestandteile des Pflanzenreichs auf so genanntem künstlichem Weg aus ihren entferntesten Bestandteilen zusammenzusetzen.

(Kolbe, Hermann: Beiträge zur Kenntniß der gepaarten Verbindungen. Annalen der Chemie und Pharmacie 54 (1845), 145 – 188, hier S. 186. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Kolbe führte eine so genannte Totalsynthese der Essigsäure durch, d.h. eine Synthese direkt aus den Elementen. Die Zwischenstationen waren Schwefelkohlenstoff (aus Kohlenstoff und Schwefel), Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen und Trichloressigsäure („Chlorkohlenoxalsäure“). Derartige Totalsynthesen hatten damals eine große theoretische Bedeutung, da sie den vermeintlichen Gegensatz zwischen anorganischer und organischer Chemie aufhoben. Kolbe spekulierte darüber, ob man in Zukunft die Synthese noch fortsetzen könne, und zwar in umgekehrter Richtung wie bei den bekannten Verfahren: von der Essigsäure über den Alkohol und Zucker bis zur Stärke (Amylum).

### **Text 6. Kolbe: Organische Chemie als Chemie der Kohlenstoffverbindungen; Abgrenzung zur physiologischen Chemie**

Wenn man übrigens die Erfahrung zu Hilfe nimmt, dass alle Verbindungen organischen Ursprungs Kohlenstoff enthalten, kann man die organische Chemie als die Chemie der kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radikale definieren, wodurch die genannten kohlenstofffreien zusammengesetzten Radikale der unorganischen Chemie, der sie angehören, wieder anheimfallen.

Gmelin bezeichnet in seinem Handbuch als Gegenstand der organischen Chemie die Kohlenstoffverbindungen, welche mehr als ein Äquivalent Kohlenstoff enthalten. Da jedoch eine natürliche Grenze zwischen organischen und unorganischen Verbindungen überhaupt nicht existiert und nicht mehr angenommen werden kann, seitdem man weiß, dass beide denselben Verbindungsgesetzen unterworfen sind, und da demnach, wenn man sie scheiden will, eine künstliche und willkürliche Grenzlinie gezogen werden muss, erscheint es am einfachsten, die organische Chemie geradezu die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu nennen und nur einige wenige, nämlich die einfachsten Kohlenstoffverbindungen: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Chlorkohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff und Carbaminsäure, aus Gründen der Zweckmäßigkeit der unorganischen Chemie zu überweisen.

Es hat demnach, wie man auch die organische Chemie gegenwärtig definieren möge,

das Wort „organisch“ seine ursprüngliche Bedeutung verloren und würde gewiss schon längst nicht mehr gebräuchlich sein, wenn es sich nicht in der Wissenschaft eingebürgert hätte. Man mag deshalb immerhin die Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder der kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radikale organische Chemie nennen, wenn man sich nur von dem Vorurteil frei macht, als stände das eigentliche organische Leben mit dem Gegenstand der organischen Chemie in notwendiger Beziehung. Was man früher als die Aufgabe der organischen Chemie betrachtete, ist gegenwärtig die der physiologischen Chemie geworden. Man hat deshalb streng zu unterscheiden zwischen organischen Körpern im obigen chemischen Sinne und denen, welche den Gegenstand der Physiologie ausmachen. Dem Physiologen haben diese Wort nur insofern eine Bedeutung, als damit ein Produkt, erzeugt durch den Organismus der lebendigen Wesen, bezeichnet wird; dem Chemiker kommt es auf den Ursprung weniger an als auf deren chemische Natur. Die Frage nach der Konstitution der chemischen Verbindungen, gleichgültig, welchen



Ursprungs sie sind oder welche Verwendung sie finden, steht für diese zunächst im Vordergrund.

(Kolbe, Hermann, in: Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. Hrsg. von J. Liebig, J. C. Poggendorff und F. Wöhler. Bd. 5. Braunschweig 1851, S. 736 – 737. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Nachdem die Chemiker in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts jedenfalls spekulativ mit der Möglichkeit gerechnet hatten, dass es in der organischen Chemie andere Gesetze als in der anorganischen Chemie gebe, setzte sich seit der Jahrhundertmitte immer mehr die Ansicht durch, dass ein solcher Gegensatz nicht existierte. Eine Zweiteilung der Chemie gab es nur aus praktischen Erwägungen, nämlich wegen der Vielzahl der organischen Verbindungen. Da letztere ausnahmslos Kohlenstoff enthielten, wurden sie der Definition nach identisch mit den Kohlenstoffverbindungen. Ausführlicher diskutiert wurde diese Thematik von Gmelin, Kolbe und Kekulé.

Gmelin hatte 1848 in seinem *Handbuch der theoretischen Chemie* die organischen Verbindungen als die Verbindungen des Kohlenstoffs definiert, vorausgesetzt, dass sie im Molekül mehr als ein Atom Kohlenstoff enthielten. Kolbe zitiert diese Stelle im vorliegenden Text und distanziert sich vorsichtig von der Einschränkung auf mehr als ein Äquivalent Kohlenstoff, aber auch er rechnet einige einfache Kohlenstoffverbindungen zum Bereich der anorganischen Chemie. Er geht in der Formulierung noch einen kleinen Schritt weiter als Gmelin, indem er die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen definiert. Wenn Kolbe im Zusammenhang damit auch von der Chemie der kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radikale spricht, dann hängt dies mit seiner Theorie der chemischen Bindung zusammen, die er 1850 veröffentlichte und die auch als „neue Radikaltheorie“ bezeichnet wird (siehe Kap. 5, Text 5). Er grenzt den Aufgabenbereich der organischen Chemie als Chemie der Kohlenstoffverbindungen von dem der Physiologie ab, spricht aber in beiden Fällen noch von „organischen Körpern“ und macht nicht deutlich, ob es sich im zweiten Fall um chemische Stoffe oder organisierte Materie handelt.

#### **Text 7. Gerhardt: Einbeziehung der Synthese in die Definition der organischen Chemie; Unterscheidung zwischen „organischen Substanzen“ und „organisierten Substanzen“**

Die organische Chemie beschäftigt sich mit dem Studium der Gesetze, nach denen die Stoffe umgewandelt werden, aus denen die Pflanzen und die Tiere bestehen; ihr Ziel ist die Kenntnis geeigneter Methoden, um die organischen Substanzen außerhalb des lebenden Organismus zusammenzusetzen. ...

Der Chemiker beschränkt sich nicht darauf, nur diejenigen organischen Verbindungen zu untersuchen, die direkt aus den Pflanzen- oder Tierteilen extrahiert werden; er zieht zu seiner Hilfe die Agentien heran, deren Gebrauch ihm vertraut ist: die starken Säuren, die Alkalien, das Chlor, das Feuer und sogar die Elektrizität, er wandelt auf tausend Weisen die Produkte der Vegetation und des Tierlebens um, er führt in sie neue Elemente ein und gelangt so dazu, zahlreiche verschiedene Verbindungen selbst zu schaffen, von denen es oft in

der Natur kein Beispiel gibt. Das Chlor, das Brom, das Jod, die meisten Metalle, das Arsen, das Antimon, das Zinn lassen, indem sie sich mit den organischen Elementen verbinden, äußerst merkwürdige Verbindungen entstehen. ... Die natürlichen Verbindungen und die künstlichen Produkte unserer Laboratorien sind die Glieder ein und derselben Kette, welche durch dieselben Gesetze aneinander gefesselt sind, wie es überreichlich durch die zahlreichen Nachahmungen [von Naturprodukten] in der neueren Zeit bewiesen wurde. ...

Sicherlich zeigen diese Beispiele, welche sich noch leicht vermehren ließen, dass die Attraktionsgesetze identisch sind, denen die künstlichen und die natürlichen Produkte unterworfen sind; einen Unterschied gibt es nur in den Mitteln, die zu ihrer Realisierung angewandt werden, und in den Bedingungen, die durch die Kunst und durch die Natur zur Bestätigung der chemischen Affinitäten geschaffen werden. Darf man nun aber sagen, dass der Organismus der Pflanzen und Tiere eine Art Laboratorium sei, in dem sich auf Grund einfacher chemischer Reaktionen, die wir eines Tages kopieren oder imitieren können, die verschiedenen für die Lebensfunktionen notwendigen Apparate bilden? ...

Niemals wird der Chemiker in seinem Laboratorium einen Muskel, einen Nerv, ein Blatt, eine Blüte oder die kleinste Faser erzeugen; denn angenommen, er könnte sogar alle Materien darstellen, welche die Muskeln, die Nerven, die Blätter, die Blüten, die pflanzlichen Fasern bilden, so hätte er immer noch nicht die freie Verfügung über jenes unbekannte Agens, das diese Materien zu Organen zusammenfügt, die mit Leben versehen sind, d.h. mit einer Eigenbewegung, verschieden von derjenigen, welche die chemische Anziehung der Materie erteilt.

Man muss daher beim Studium der Lebewesen zwei Kategorien von Substanzen unterscheiden: die organischen Substanzen und die organisierten Substanzen. Die organischen Substanzen weisen ebenso wie die mineralischen Verbindungen eine definierte Zusammensetzung und charakteristische Eigenschaften auf; sie sind meist imstande zu kristallisieren, oder, wenn die Wärme sie verflüchtigt, ohne sie zu verändern, haben sie bei gegebenem Druck einen konstanten Siedepunkt; sie bilden also die chemischen Species, die unmittelbaren Prinzipien. Der Zucker, das Lignin, der Harnstoff und das Chinin zählen zu ihnen; das Studium ihrer Umwandlungen gehört vollständig in das Gebiet der Chemie. Nicht dasselbe gilt von den organisierten Substanzen wie dem Blut, dem Fleisch, den Blüten und den Blättern; es sind einfache Gemische von organischen Substanzen, Gemische, deren Zusammensetzung selten konstant ist und die sich auf die verschiedenste Weise ändern, je nach der Rolle, die sie im lebenden Organismus zu spielen bestimmt sind. Diese Gemische zeigen keine kristalline Form, ebenso wenig wie die meisten chemischen Arten, die man aus ihnen extrahieren kann, sondern sie haben im allgemeinen das Aussehen von Kügelchen, deren Gestalt nichts Regelmäßiges zeigt. ...

In der Umgangssprache verwechselt man oft die organische Chemie, die wir als ursprüngliche Wissenschaft verstehen, mit der physiologischen Chemie, d.h. mit der Gesamtheit der Kenntnisse, welche die Chemie für das Studium

der Phänomene der Vegetation und des Tierlebens anbietet. Das ist so, wie wenn man die Mineralogie oder die Geologie mit der Chemie identifizieren würde, von der sie sich Aufklärung verschaffen, oder die Astronomie mit der Geometrie, die ihr als Instrument dient.

Wir vermeiden eine ähnliche Verwechslung, indem wir den Namen organische Chemie nur auf den Teil der Wissenschaft anwenden, der sich damit beschäftigt, die organischen Substanzen umzuwandeln, d.h. die organischen Substanzen mit anderen Substanzen zu verbinden.

(Gerhardt, Charles: *Traité de chimie organique*. Bd. 1. Paris 1853, S. 1, 3 – 6. – Dtsch.: *Lehrbuch der organischen Chemie*. Bd. 1. Leipzig 1854, S. 1, 5 – 8. – Eigene Übersetzung unter Verwendung der zeitgenössischen deutschen Übersetzung)

Kommentar:

Gerhardt führte einen neuen Gesichtspunkt in die Diskussion über die Aufgaben und Ziele der organischen Chemie ein, indem er die Synthese von Verbindungen in die Definition der organischen Chemie einbezog. Ihr Ziel sei es auch, organische Substanzen außerhalb des lebenden Organismus zu synthetisieren. Er kommt dann auf die auch zu seiner Zeit schon zahlreichen Fälle zu sprechen, in denen organische Verbindungen aus pflanzlichen oder tierischen Materialien isoliert und durch Einführung anderer Elemente in das Molekül in Verbindungen umgewandelt wurden, für die es in der Natur kein Vorbild gab. Mehrfach berührt er das alte Thema von „Natur“ und „Kunst“, wobei er zwischen den natürlichen und künstlichen Stoffen keinen prinzipiellen Unterschied feststellen kann.

Dass in beiden Bereichen dieselben Attraktionsgesetze gültig sind, könnte zu der Auffassung führen, dass der pflanzliche und tierische Organismus nichts anderes als ein Laboratorium ist, in dem auch die kompliziertesten Strukturen durch rein chemische Prozesse gebildet werden und daher eines Tages auch durch den Chemiker erzeugt werden können. Diese Vorstellung lehnt Gerhardt strikt ab – einen Muskel, einen Nerv oder ein Blatt wird man nie synthetisieren, wohl aber Zucker, Lignin, Harnstoff oder Chinin. Der Unterschied besteht darin, dass es sich im ersten Fall um organisierte, lebende Materie handelt, im zweiten Fall um organische Verbindungen. Er präzisiert diesen Unterschied, indem er nicht allgemein von „organischen Körpern“ spricht, sondern einerseits von „organisierten Substanzen“, andererseits von „organischen Substanzen“. Schließlich differenziert er auch zwischen organischer Chemie und physiologischer Chemie. Die organische Chemie befasst sich mit der Umwandlung der organischen Stoffe, die physiologische Chemie mit den chemischen Prozessen im Organismus der Pflanzen und Tiere.

### **Text 8. Kekulé: Klassifikation der organischen Verbindungen**

Wenn in die zahlreichen Tatsachen der organischen Chemie etwas Übersichtlichkeit gebracht werden soll, ist es nötig, diese in systematischer Ordnung abzuhandeln. Der Hauptzweck einer jeden Klassifikation ist stets die Übersichtlichkeit. Aber das System muss gleichzeitig die schon bekannten Gesetzmäßigkeiten oder die Regelmäßigkeiten und Analogien, in welchen später vielleicht Gesetzmäßigkeiten aufgefunden werden können, besonders hervortreten lassen; es muss die zahlreichen Beziehungen, welche die einzelnen

Körper und Körpergruppen untereinander verknüpfen, genügend hervorheben; es muss, mit einem Wort, schon durch die Stellung der Körper im System ein gewisses Bild von ihrer Natur geben. Macht das System dabei noch auf Lücken in der jetzigen Erkenntnis der Tatsachen aufmerksam, deutet es durch die Art der Klassifikation die Existenz jetzt noch unbekannter Körper an, lässt es durch den Platz, den es diesen Körpern anweist, ihre Eigenschaften, ihre Beziehungen und ihre etwaigen Bildungsweisen bis zu einem gewissen Grad voraussehen, so leistet es alles, was man billigerweise von einem System verlangen kann. ...

Man kann nun bei einer Klassifikation der organischen Verbindungen nach den rationellen typischen Formeln entweder nach den Radikalen ordnen, also diejenigen Körper zusammenstellen, die dasselbe Radikal enthalten, aber verschiedenen Typen angehören, dann wird wesentlich den genetischen Beziehungen Rechnung getragen; oder man kann die Körper zu Gruppen zusammenfassen, welche demselben Typus angehören, aber verschiedene Radikale enthalten, man berücksichtigt dann wesentlich die chemische Funktion. Um die organischen Verbindungen vollständig zu charakterisieren und eine möglichst allseitige Kenntnis ihrer zahllosen Beziehungen zu vermitteln, ist es notwendig, sie nach beiden Methoden zusammenzustellen. ...

In dem speziellen Teil dieses Lehrbuchs werden also die organischen Verbindungen in methodischer Reihenfolge abgehandelt. Bei dieser Klassifikation benutzen wir:

1. Das Verhältnis der Anzahl der Kohlenstoffatome zu der Summe der übrigen Atome einer Verbindung. Wir teilen danach die organischen Verbindungen in drei große Klassen, von welchen die erste die nach der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}$  zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe und alle mit diesen in genetischer Beziehung stehender Körper umfasst. Die zweite Klasse umfasst die kohlenstoffreicheren Substanzen, also die nach der Formel  $C_{n+3}H_{2n}$  zusammengesetzter Körper nebst allen ihren Verwandten. Die dritte endlich den Kohlenwasserstoff  $C_{n+6}H_{2n}$  nebst seinen zahlreichen Abkömmlingen.
2. Die Basizität der Radikale. Wir machen also innerhalb jeder der drei Hauptklassen Unterabteilungen, von welchen die erste die Verbindungen einbasischer Radikale, die zweite die zweibasischen Radikale und ihre Verbindungen, die dritte die Verbindungen der dreibasischen Radikale enthält etc.
3. Innerhalb der so erhaltenen Gruppen werden zunächst die Verbindungen derjenigen Radikale zusammengestellt, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Die weiteren Gruppen umfassen dann die Verbindungen derjenigen Radikale, welche sich aus den ersteren durch Eintritt von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff herleiten lassen; und zwar enthält die erste die Verbindungen der Radikale, die aus den nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenen durch Eintritt von 1 Atom  $O$  an die Stelle von 2 Atomen  $H$  entstehen; die folgende die Verbindungen derjenigen Radikale, bei welchen 4 Atome  $H$  des Kohlenwasserstoffradikals durch 2 Atome  $O$  vertreten sind etc.
4. In jeder dieser Gruppen, die nur noch die Verbindungen homologer Radikale enthält, werden dann zunächst die Verbindungen der einfachsten Radika-

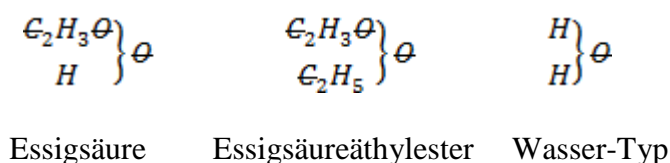
le abgehandelt, an diese reihen sich dann die Verbindungen der um  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $2\text{C}_2\text{H}_2 \dots n\text{C}_2\text{H}_2$  reicher Radikale an.

(Kekulé, August: Lehrbuch der Organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Bd. 1. Erlangen 1861 (1. Lieferung 1859), S. 220, 222 – 223. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Kekulé gab 1858 im letzten Teil seines Aufsatzes über die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs zum ersten Mal einen Entwurf seiner Klassifikation der organischen Verbindungen und arbeitete ihn im ersten Band seines *Lehrbuchs der organischen Chemie* weiter aus, dessen erste Lieferung 1859 erschien. Seine allgemeinen Überlegungen zur Klassifikation erinnern in manchen Punkten an das Periodensystem der chemischen Elemente, das in den Jahren 1862 bis 1871 Gestalt gewann.

Er geht dann im Zusammenhang mit der Klassifikation auf die Formeln organischer Verbindungen ein. Kekulé verwendete in seinem Lehrbuch Formeln, die der Typentheorie der chemischen Bindung von Gerhardt entsprechen, z.B.:



Essigsäure und ihr Äthylester gehören also dem Wasser-Typ an. Die Gruppen  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$  bezeichnet er als Radikale. Die durchstrichenen Elementsymbole kommen dadurch zustande, dass Kekulé für Kohlenstoff und Sauerstoff das halbe Atomgewicht annahm ( $\text{C} = 6$ ,  $\text{O} = 8$ ) und sie als Doppelatome formulierte. Als „rationelle Formeln“ wurden alle Formeln bezeichnet, die über die reinen Bruttoformeln („empirische Formeln“) hinausgingen und durch theoretische Überlegungen (*ratio*) zustande kamen. Das Radikal  $\text{C}_2\text{H}_3\Theta$  der Essigsäure entsprach der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\Theta$ . Setzte man Zahlenwerte ein, dann erhielt man mit  $\text{CH}\Theta$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\Theta$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5\Theta$  usw. die homologe Reihe der Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure usw.). Wenn man die organischen Verbindungen nach den Radikalen ordnet, wird dadurch nach Kekulé die genetische Beziehung betont, wenn man sie nach dem Typ ordnet, die chemische Funktion.

Für die Gliederung des Stoffs in seinem Lehrbuch teilte er die organischen Verbindungen zunächst nach dem Zahlenverhältnis der Kohlenstoffatome zu den übrigen Atomen in drei große Klassen ein: das Äthylens  $\text{C}_2\text{H}_4$  und seine Derivate  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , das Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und seine Derivate  $\text{C}_{n+3}\text{H}_{2n}$  und das Naphthalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  und seine Derivate  $\text{C}_{n+6}\text{H}_{2n}$ . Die Formel für die erste Klasse ist insofern irreführend, als er in ihr nicht nur die Derivate des Äthylens, sondern alle aliphatischen Verbindungen zusammenfasste. Diese Klassen zerfielen je nach ihrer „Basizität“ (Wertigkeit), d.h. der Fähigkeit ihrer Radikale, ein oder mehrere Elemente zu binden, in Unterklassen. Die Unterklassen teilte er in Gruppen ein, wobei er zunächst die reinen Kohlenwasserstoff-Radikale behandelte, dann die auch Sauerstoff enthaltenden Radikale. Innerhalb dieser Gruppen waren die einzelnen Verbindungen nach dem Prinzip der homo-

logen Reihen geordnet. Insgesamt betrachtet beruht die Klassifikation von Kekulé auf den Kohlenwasserstoffen als Basis, von denen alle organischen Verbindungen durch Substitution abgeleitet wurden.

**Text 9. Tiemann: Benennung organischer Verbindungen nach der Genfer Nomenklatur**

1. Neben den gebräuchlichen Bezeichnungen soll für jede organische Verbindung ein offizieller Name eingeführt werden, welcher gestattet, die betreffende Verbindung an einer bestimmten Stelle der Register und chemischen Handwörterbücher aufzufinden. Um eine derartige Registrierung zu erleichtern, werden die Verfasser chemischer Abhandlungen gebeten, in Zukunft neben den von ihnen gewählten Bezeichnungsweisen die offiziellen Namen in Parenthese anzuführen. ...

3. Die Endsilbe „an“ dient zur Bezeichnung der gesättigten Kohlenwasserstoffe. ...

5. Die Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette werden als Abkömmlinge der normalen Kohlenwasserstoffe betrachtet. Die Namenbildung geschieht in diesem Fall, indem man dem Namen des längsten normalen Kohlenwasserstoffs, welcher sich in dem Kohlenwasserstoff mit verzweigter Kette annehmen lässt, die Bezeichnung des in der Seitenkette vorhandenen Kohlenwasserstoffrestes voranstellt. ...

7. Die Stellung der Seitenketten wird durch Zahlen bezeichnet, welche angeben, mit welchen Kohlenstoffatomen der Hauptkette die Seitenketten verbunden sind. ...

18. Die Namen der Alkohole und Phenole werden gebildet, indem man an den Namen der Kohlenwasserstoffe, von welchen sie sich ableiten, die Endung „ol“ anhängt. ...

23. Die Namen der Aldehyde werden gebildet, indem man den Kohlenwasserstoffen die Endung „al“ hinzufügt. Die Thioaldehyde werden als Thiale bezeichnet. ...

24. Die Ketone erhalten die Endung „on“, die Polyketone werden als „di-“, „tri-“ und „tetrone“ usw. und die Thioketone als „Thione“ bezeichnet. ...

26. Die Namen der einbasischen Säuren der aliphatischen Reihe werden gebildet, indem man dem Namen der Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ableiten, die Endung „säure“ anhängt. Die mehrbasischen Säuren sind als Di-, Tri-, Tetrasäuren usw. zu bezeichnen. ...

55. In den aromatischen Verbindungen wie in allen Körpern, welche Atomringe enthalten, werden die Seitenketten als substituierende Gruppen betrachtet. ...

56. Die Kohlenstoffatome des Benzolkerns werden von links nach rechts von 1 bis 6 numeriert. ...

62. Der Kongress ersucht zum Schluss die Redaktionen der größeren chemischen Journale, sich über die Anwendung der in Genf beschlossenen Grundsätze der neuen chemischen Nomenklatur zu verständigen.

(Tiemann, Ferdinand: Ueber die Beschlüsse des internationalen, in Genf vom 19. bis 22. April 1892 versammelten Congresses zur Regelung der chemischen Nomenclatur. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 26, Tl. 2 (1893), 1595 – 1631, hier S. 1598 – 1599, 1601, 1609 – 1612, 1624, 1628. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Tiemann war Professor für Chemie in Berlin und als Redakteur der „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft“ offizieller Teilnehmer des internationalen Chemiker-Kongresses in Genf, auf dem Beschlüsse zur Nomenklatur organischer Verbindungen verabschiedet wurden. Die neue Nomenklatur sollte die bisher gebräuchlichen Bezeichnungen nicht ersetzen, sondern es sollte daneben einen offiziellen Namen geben, um das Auffinden dieser Substanzen z.B. in den Registern von Zeitschriften zu erleichtern. Deshalb richteten die Teilnehmer des Kongresses an die Redaktionen der chemischen Zeitschriften die Bitte, sich untereinander über die Anwendung der neuen Nomenklatur zu verständigen. Das Prinzip dieser Klassifikation beruhte darauf, für die Benennung den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff zu wählen und die damit verbundenen Atome oder Atomgruppen als Substituenten aufzufassen und durch Präfixe oder Suffixe zu kennzeichnen. Von den etwa sechzig Vorschlägen wurden einige für diesen Quellentext ausgewählt. Sie sind in der Veröffentlichung näher erläutert und durch Formelbeispiele illustriert.

## 7 Stereochemie

### Text 1. Wollaston: Spekulationen über die räumliche Anordnung der Atome

Ferner neige ich zu der Annahme, dass, wenn unsere Anschauungen genügend entwickelt sind, um mit Bestimmtheit über die Mengenverhältnisse der elementaren Atome urteilen zu können, dass wir dann feststellen werden, dass die arithmetische Beziehung allein nicht ausreichen wird, um ihre Wechselwirkung zu erklären, und dass wir gezwungen sein werden, uns eine geometrische Vorstellung von ihrer relativen Anordnung in allen drei Dimensionen des körperlichen Raumes zu bilden.

Wenn wir z.B. annehmen, dass die Grenze der Annäherung der Teilchen in allen Richtungen dieselbe ist und daher ihre virtuelle Ausdehnung kugelförmig ist (was die einfachste Hypothese ist), dann gibt es, wenn sich verschiedene Arten im Verhältnis 1 : 1 vereinigen, nur eine Art und Weise der Vereinigung. Wenn sie sich im Verhältnis 2 : 1 vereinigen, werden sich die beiden Teilchen naturgemäß an den beiden entgegengesetzten Polen jenes Teilchens anordnen, mit dem sie sich verbinden. Wenn drei vorhanden sind, dann können sie sich regelmäßig an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks in einem Großkreis anordnen, der die einzelne Kugelsphäre umfasst; aber bei dieser Anordnung würde das Gleichgewicht wegen des Fehlens von Materie an den Polen des Kreises instabil sein und würde durch die geringste Krafteinwirkung angrenzender Verbindungen gestört werden können. Wenn aber die Zahl der einen Teilchenart das Verhältnis 4 : 1 überschreitet, dann kann sich dagegen ein stabiles Gleichgewicht wieder einstellen, wenn die vier Teilchen in den Ecken der vier gleichseitigen Dreiecke angeordnet sind, die ein reguläres Tetraeder bilden.

(Wollaston, William Hyde: On Super-acid and Sub-acid Salts. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 98 (1808), 96 – 102, hier S. 101 – 102. – Dtsch.: Ueber übersaure und untersaure Salze. In: Die Grundlagen der Atomtheorie. Abhandlungen von J. Dalton und W. H. Wollaston. Hrsg. von Wilhelm Ostwald (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 3). Leipzig 1889. S. 21 – 26, hier S. 25 – 26. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Wollaston vermutet, dass die stöchiometrischen Angaben nicht ausreichen, um die Verhältnisse bei der Zusammenlagerung von Atomen zu beschreiben, sondern dass man auch ihre räumliche Orientierung berücksichtigen muss. Rein spekulativ leitet er ab, dass bei der Vereinigung eines Atoms mit vier anderen eine tetraedrische Anordnung der vier Atome am wahrscheinlichsten ist.

### Text 2. Kekulé: Tetraedrisches Atommodell des Kohlenstoffs

Ich darf wohl bei der Gelegenheit ein paar Worte über graphische Formeln und atomistische Modelle beifügen, zumal da derartige Hilfsmittel der Darstellung schon jetzt sehr allgemein angewandt werden.



... Auch diese Unvollkommenheit lässt sich, im Modell wenigstens, vermeiden, wenn man die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs, statt sie in eine Ebene zu legen, in der Richtung hexaedrischer Achsen so von der Atomkugel auslaufen lässt, dass sie in Tetraederebenen enden. Dabei werden die Längen der Drähte, welche die Verwandtschaftseinheiten ausdrücken, ebenfalls so gewählt, dass die Abstände der Enden stets gleich groß sind. Eine einfache Vorrichtung, deren Beschreibung hier zu weit führen würde, macht es möglich, die Drähte je nach Bedürfnis geradlinig oder in jedem beliebigen Winkel zu verbinden.

(Kekulé, August: Ueber die Constitution des Mesitylens. Zeitschrift für Chemie 10 (1867), 214 – 218, hier S. 217 – 218. – Abgedr. In Anschütz, Richard: August Kekulé. Bd. 2. Berlin 1929. S. 521 – 531, hier S. 529, 531. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Kekulé kommt hier auf gezeichnete Formeln und aus Holz und anderen Materialien angefertigte Atommodelle zu sprechen, wobei letztere im akademischen Unterricht offenbar schon weit verbreitet waren. Im ausgelassenen Textteil erörtert er die Zeichnungen und Modelle einiger seiner Kollegen, auch einen eigenen Vorschlag, mit dem er aber auch nicht ganz zufrieden ist. Hieran schließt sich seine Idee eines tetraedrischen Modells für das Kohlenstoffatom an.

### **Text 3. van't Hoff: Zahl der Isomeren bei Derivaten des Methans, Begriff des asymmetrischen Kohlenstoffatoms**

Es stellt sich mehr und mehr heraus, dass die heutigen Konstitutionsformeln nicht imstande sind, gewisse Isomeriefälle zu erklären; vielleicht ist dies dem Fehlen einer bestimmten Äußerung über die tatsächliche Lagerung der Atome zuzuschreiben. Nimmt man an, dass diese in einer Ebene ausgebreitet sind, wie z.B. im Isobutylalkohol (Fig. I), wobei man sich die vier Affinitäten eines jeden Kohlenstoffatoms durch vier zueinander senkrechte Richtungen in der Ebene vorstellt, so gelangt man bei Anwendung auf die Derivate des Methans  $\text{CH}_4$  (wenn wir den einfachsten Fall als Ausgangspunkt wählen) zu der folgenden Anzahl von Isomeren (die Wasserstoffatome werden der Reihe nach durch einwertige Gruppen  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  usw. ersetzt):

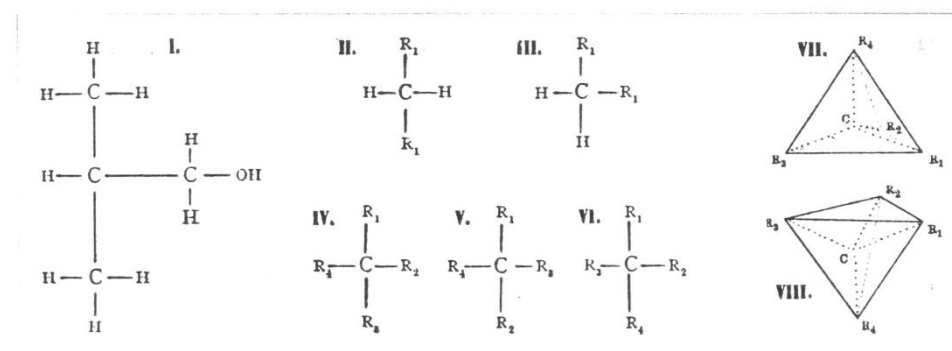
eines für  $\text{CH}_3\text{R}_1$  und für  $\text{CH}(\text{R}_1)_3$   
 zwei für  $\text{CH}_2(\text{R}_1)_2$  (Fig. II und III), für  $\text{CH}_2(\text{R}_1\text{R}_2)$  und für  $\text{CH}(\text{R}_1)_2\text{R}_2$ ,  
 drei für  $\text{CH}(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3)$  und für  $\text{C}(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4)$  (Fig. IV, V und VI),

welche Anzahl offenbar eine viel größere ist als die bis dahin bekannte.

Eine zweite Annahme bringt die Theorie mit den Tatsachen in Übereinstimmung, und zwar die, dass man sich die Affinitäten des Kohlenstoffatoms gegen die Ecken eines Tetraeders gerichtet denkt, dessen Mittelpunkt dieses Atom selbst bildet. Die Anzahl der Isomeren wird dann einfach folgende: eines für  $\text{CH}_3\text{R}_1$ ,  $\text{CH}_2(\text{R}_1)_2$ ,  $\text{CH}(\text{R}_1)_3$  und  $\text{CH}(\text{R}_1)_2\text{R}_2$ ; jedoch zwei für  $\text{CH}(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3)$  oder allgemeiner für  $\text{C}(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4)$ ; denn, denkt man sich in der Linie  $\text{R}_1\text{R}_3$  (Fig. VII und VIII) das Auge in  $\text{R}_1$ , während man nach der Linie

$R_2R_4$  hinblickt, so kann  $R_2$  rechts (Fig. VII) oder links (Fig. VIII) vom Beobachter liegen; mit anderen Worten: Für den Fall, dass die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms durch vier voneinander verschiedene einwertige Gruppen gesättigt sind, lassen sich zwei und nicht mehr als zwei verschiedene Tetraeder erhalten, die zueinander spiegelbildlich sind, die man sich aber niemals so denken kann, dass sie sich decken, d.h. man hat es mit zwei isomeren Strukturformeln im Raum zu tun. ...

Beim Vergleich dieses ersten Resultats der Hypothese mit den Fakten glaube ich, dass es mir tatsächlich gelungen ist, zu beweisen, dass Verbindungen, die ein derartiges Kohlenstoffatom enthalten (d.h. ein solches, das an vier voneinander verschiedene einwertige Gruppen gebunden ist und das wir künftig ein asymmetrisches nennen wollen) hinsichtlich der Isomerie und anderer Eigenschaften voneinander abweichen und dass diese Abweichungen nicht in die bisher benutzten Konstitutionsformeln einbezogen sind.



(van't Hoff, Jacobus Henricus: Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuur-formules in de ruimte. Utrecht 1874. S. 3 – 5, Zeichnung nach S. 15. – Dtsch. in Cohen, Ernst: Jacobus Henricus van't Hoff. Leipzig 1912. S. 73 – 75. – Überarbeitete Form der Übersetzung von Cohen)

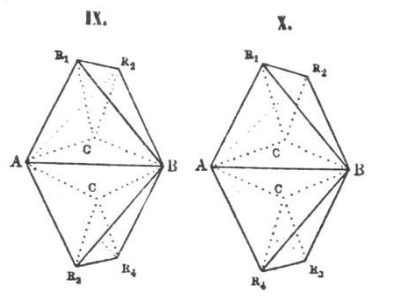
Kommentar:

Van't Hoff diskutiert die Zahl der theoretisch möglichen Isomeren des Kohlenstoffs bei ebener und bei tetraedrischer Anordnung der Bindungen und kommt zu dem Ergebnis, dass nur im zweiten Fall Theorie und Beobachtung übereinstimmen. Ein Kohlenstoffatom mit vier ungleichen Gruppen bezeichnet er als ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

#### Text 4. van't Hoff: Geometrische Isomerie bei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen

Die Vorstellung einer Doppelbindung führt zu zwei mit einer Kante aneinander stoßenden Tetraedern (Fig. IX), wobei A und B die Bindungen der beiden Kohlenstoffatome,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  die einwertigen Gruppen darstellen, durch welche die übrigen, freien Affinitäten der Kohlenstoffatome gesättigt sind. Sind  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  die gleichen Gruppen, so ist nur eine Figur denkbar, ebenso wenn nur  $R_1$  und  $R_2$  oder  $R_3$  und  $R_4$  gleich sind; falls aber gleichzeitig  $R_1$  und  $R_2$  sowie  $R_3$  und  $R_4$  verschieden sind, wobei  $R_1$  und  $R_3$ ,  $R_2$  und  $R_4$  dennoch unter sich gleich sein können, so sind zwei Figuren denk-

bar, die in Fig. IX und X abgebildet sind und deren Unterschied durch die relative Lage der Gruppen  $R_1$  und  $R_2$  zu  $R_3$  und  $R_4$  verursacht wird; die Tatsache, dass diese Figuren, die sich auf die Zahl zwei beschränken, verschieden sind, sagt einen Fall der Isomerie voraus, der in der älteren Vorstellungsweise nicht enthalten ist.



(van't Hoff, Jacobus Henricus: Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuur-formules in de ruimte. Utrecht 1874. S. 11, Zeichnung nach S. 15. – Dtsch. in Cohen, S. 79 - 80. – Überarbeitete Form der Übersetzung von Cohen)

Kommentar:

Van't Hoff verwendet zur Erklärung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ebenfalls das Tetraedermodell, indem er zwei Tetraeder mit den Kanten aneinander stoßen lässt. Heute weiß man, dass die Gruppen in einem solchen Fall eben angeordnet sind und mit den beiden Kohlenstoffatomen einen Winkel von  $120^\circ$  bilden, aber die Isomerieverhältnisse sind dieselben wie bei van't Hoff. Im folgenden Textabschnitt – hier ausgelassen – führt er die Malein- und Fumarsäure als Beispiel für eine derartige Isomerie an.

### Text 5. Le Bel: Begründung der optischen Aktivität durch geometrische Betrachtungen allgemeiner Art

Erstes allgemeines Prinzip: Betrachten wir ein Molekül einer chemischen Verbindung, die die Formel  $MA_4$  hat; M ist ein einfaches oder komplexes Radikal, das mit vier einwertigen Atomen A verbunden ist, die durch Substitution ersetzt werden können. Ersetzen wir drei von ihnen durch einfache oder komplexe einatomige Radikale, die voneinander verschieden und nicht identisch mit M sind: die erhaltene Substanz wird dann dissymmetrisch sein. In der Tat stellt die Gesamtheit der Radikale R, R', R'' und A, die mit voneinander verschiedenen materiellen Punkten gleichgesetzt sind, selbst ein Gebilde dar, das mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden kann; und der Rest M kann die Symmetrie nicht wiederherstellen. Wenn sich daher, allgemein gesagt, eine Substanz von unserem ursprünglichen Typ  $MA_4$  durch Substitution von A durch drei verschiedene Atome oder Radikale ableitet, dann wird ihr Molekül dissymmetrisch sein und Drehvermögen besitzen.

...

Zweites allgemeines Prinzip: Wenn wir in unserem Grundtyp nur zwei Radikale R und R' substituieren würden, könnte es Symmetrie oder Dissymmetrie je nach der Konstitution des Molekültyps  $MA_4$  geben. Wenn dieses Molekül

ursprünglich eine Symmetrieebene besaß, die durch die beiden Atome A geht, welche durch R und R' ersetzt wurden, dann wird diese Ebene auch nach der Substitution eine Symmetrieebene bleiben; die erhaltene Substanz wird also inaktiv sein. Die Kenntnisse, die wir von der Konstitution bestimmter einfacher Typen haben, erlauben uns also zu bestätigen, dass bestimmte Substanzen, die sich davon durch zwei Substitutionen ableiten, inaktiv sind.

Wenn insbesondere der Fall auftritt, dass nicht nur eine Substitution ein einziges Derivat liefert, sondern dass auch zwei und sogar drei Substituenten nur ein und dasselbe chemische Isomere liefern, dann müssen wir zugeben, dass die vier Atome A die Ecken eines regulären Tetraeders einnehmen, dessen Symmetrieebenen mit denen des gesamten Moleküls  $MA_4$  identisch sind. In diesem Fall wird keine disubstituierte Substanz Drehvermögen besitzen.

(Le Bel, Joseph Achille: Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions. Bulletin de la Société Chimique de Paris, 2.F., 22 (1874), 337 – 347, hier S. 338 – 339. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Le Bel geht in seinem Denkansatz von Symmetriebetrachtungen allgemeiner Art aus und spricht von der Dissymmetrie des gesamten Moleküls – ein Begriff, der heute in der Stereochemie zur Kennzeichnung optisch aktiver Verbindungen wieder gebräuchlich ist. Das Tetraedermode mit asymmetrischem Kohlenstoffatom ist für ihn ein Sonderfall der Moleküldissymmetrie.

#### **Text 6. Kolbe: Scharfe Kritik an J. H. van't Hoff's Werk „Die Lagerung der Atome im Raume“**

Ein Dr. J. H. van't Hoff, an der Tierarzneischule zu Utrecht angestellt, findet, wie es scheint, an exakter chemischer Forschung keinen Geschmack. Er hat es bequemer erachtet, den Pegasus zu besteigen (offenbar der Tierarzneischule entlehnt) und in seiner „La chimie dans l'espace“ zu verkünden, wie ihm auf dem durch kühnen Flug erklommenen chemischen Parnass die Atome im Weltenraum gelagert erschienen sind. ... Diese Schrift auch nur halbwegs eingehend zu kritisieren, ist nicht möglich, weil die Phantasie-Spielereien darin ganz und gar des tatsächlichen Bodens entbehren und dem nüchternen Forscher rein unverständlich sind.

Es ist bezeichnend für die heutige kritikarme und Kritik hassende Zeit, dass zwei so gut wie unbekannte Chemiker, der eine von einer Tierarzneischule, der andere von einem landwirtschaftlichen Institut, die höchsten Probleme der Chemie, welche wohl niemals gelöst werden, speziell die Frage nach der räumlichen Lagerung der Atome, mit einer Sicherheit beurteilen und deren Beantwortung mit einer Dreistigkeit unternehmen, welche den wirklichen Naturforscher geradezu in Staunen setzt. Ich würde, wie gesagt, von jener Arbeit keine Notiz genommen haben, wenn nicht unbegreiflicherweise Wislicenus dieselbe mit einem gedruckten Vorwort versehen und, nicht etwa scherzweise, sondern in vollem Ernst, als verdienstliche Leistung warm empfohlen hätte, wodurch sich mancher junge unerfahrene Chemiker verleiten lassen dürfte,

diesen seichten Spekulationen ohne Fundamente einigen Wert beizumessen. ... Wislicenus erklärt hiermit, dass er aus der Reihe der exakten Naturforscher ausgeschieden und in das Lager der Naturphilosophie ominösen Andenkens übergetreten ist, welche ein nur dünnes „Medium“ noch von den Spiritisten trennt.

(Kolbe, Hermann: Zeichen der Zeit II. Journal für praktische Chemie, 2.F., 15 (1877), 473 – 477, hier S. 474 – 477. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Der Pegasus, das der griechischen Sage entlehene geflügelte Pferd, ist Sinnbild für die Phantasie des Dichters, mit dem er sich zum Parnass, der Berg der Musen und Dichter, hinaufbegibt. Mit den „zwei so gut wie unbekannten Chemikern“ sind van't Hoff und F. Herrmann, der Übersetzer des Werkes, gemeint. Die „Naturphilosophie“, deren Wiederaufleben Kolbe befürchtet, ist die romantische Naturphilosophie, deren Anschauungen über die Natur oft sehr spekulativ waren.

### **Text 7. Baeyer: Spannungstheorie für Ringsysteme**

Die Ringschließung ist offenbar diejenige Erscheinung, welche am meisten über die räumliche Anordnung der Atome Auskunft geben kann. Wenn eine Kette von 5 und 6 Gliedern sich leicht, eine von weniger oder mehr Gliedern sich schwierig oder auch gar nicht schließen lässt, so müssen dafür offenbar räumliche Gründe vorhanden sein. Eine die räumliche Anordnung berücksichtigende Theorie der Kohlenstoffverbindungen wird daher naturgemäß von der Ringschließung auszugehen haben. ...

VII. Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden und welche miteinander einen Winkel von  $109^{\circ}28'$  machen. Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Größe des letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.

Eine Vorstellung von der Bedeutung dieses Satzes kann man sich leicht machen, wenn man von dem Kekulé'schen Kugelmodell ausgeht und annimmt, dass die Drähte, einer elastischen Feder ähnlich, nach allen Richtungen hin beweglich sind. Verbindet man nun damit die Vorstellung, dass die Richtung der Anziehung immer mit der Richtung der Drähte zusammenfällt, so hat man ein getreues Bild von der im siebten Satz aufgestellten Hypothese.

(Baeyer, Adolf: Ueber Polyacetylenverbindungen. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 18 (1885), 2269 – 2281, hier S. 2277 – 2278. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Baeyer erweiterte die Tetraederhypothese, indem er sie auf ringförmige Verbindungen übertrug. Je nach der Größe des Rings sollte es eine „Spannung“ und damit eine Abweichung vom idealen Tetraederwinkel geben, wobei er bei seinen Berechnungen

von der stillschweigenden Voraussetzung ausging, dass alle Ringe eben gebaut seien. So fand er beim Dreiring eine Abweichung von  $+24^{\circ} 44'$ , beim Vierring  $+9^{\circ} 34'$ , Fünfring  $+0^{\circ} 44'$  und Sechsring  $-5^{\circ} 16'$ . Wie Sachse wenige Jahre später zeigte, trifft Baeyers Annahme einer ebenen Anordnung und einer „Ringspannung“ für den Sechsring nicht zu (siehe Text 8).

### **Text 8. Sachse: „Sessel-“ und „Bootform“ des Cyclohexan-Rings**

Die mathematische Behandlung dieser Frage, welche an anderer Stelle der Öffentlichkeit übergeben werden soll, ergibt, dass für das Tri-, Tetra- und Pentamethylen A.v. Baeyers Annahme der Lagerung in einer Ebene berechtigt, dagegen für alle Ringe mit höherer Anzahl der Kohlenstoffatome nicht zulässig ist und dass nicht nur der fünfgliedrige, sondern auch der sechsgliedrige Methylenring derjenige ist, dessen Bildung am leichtesten erfolgen muss. Denn man findet die Abweichung der Atome in der normalen Konfiguration des Hexamethylens gleich  $0^{\circ}$ .

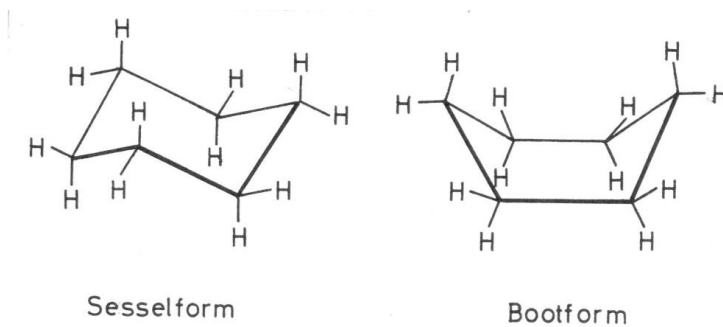
Der sechsgliedrige Methylenring ist aber noch durch eine andere Eigentümlichkeit von denen mit niederer Atomzahl ausgezeichnet. Während nämlich jene nur eine normale Konfiguration besitzen, gibt es für den Hexamethylenring deren zwei. ... Man kann diese beiden Normalkonfigurationen als die symmetrische und unsymmetrische unterscheiden. ...

Man kommt also zu dem Resultat, dass das Hexamethylen in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten könnte. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, dass möglicherweise die richtende Kraft der Wasserstoffatome nur die symmetrische Konfiguration zulässt. ... Es ist zweitens unmittelbar zu erkennen, dass es nur gewisser Drehungen der Tetraeder bedarf, um von der symmetrischen Normalkonfiguration zur unsymmetrischen oder umgekehrt zu gelangen.

(Sachse, Hermann: Ueber die geometrischen Isomerien der Hexamethylenderivate. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 23 (1890), 1363 – 1370, hier S. 1365 – 1367. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

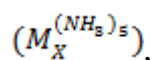
Sachse bezieht sich in seiner Arbeit auf Baeyers Spannungstheorie (siehe Text 7). Aufgrund von Modellbetrachtungen und mathematischen Überlegungen kam er zu dem Ergebnis, dass sich entgegen Baeyers Annahme beim Cyclohexan (Hexamethylen, ringförmiger Kohlenwasserstoff mit sechs Gliedern) ein spannungsfreies Modell konstruieren lässt. Ferner stellte er fest, dass noch ein zweites derartiges Modell konstruierbar ist, das durch Drehung in das erste übergehen kann. Er spricht von einer symmetrischen und einer unsymmetrischen Konfiguration, die man heute als Sessel- und Bootform bezeichnet (siehe Abbildung).



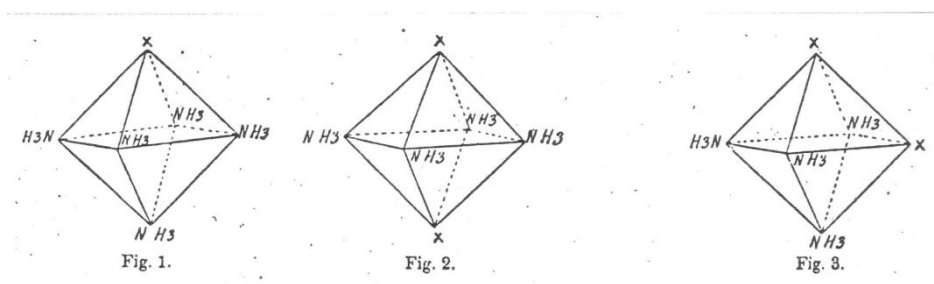
### Text 9. Werner: Geometrische Isomerie bei Kobalt-Komplexen mit oktaedrischer Anordnung

Haben wir in den Hydraten, den Metallammoniumsalsen usw. Radikale anzunehmen, welche in der Weise entstanden sind, dass sechs Wassermoleküle, sechs Ammoniakmoleküle, sechs einwertige Gruppen sich um das Metallatom gruppiert haben, so ist die Frage erlaubt, unter welcher räumlichen Gestaltung wir uns den ganzen Molekülkomplex vorstellen können. Denken wir uns das Metallatom als Zentrum des ganzen Systems, so können wir sechs mit demselben verbundene Moleküle am einfachsten in die Ecken eines Oktaeders verlegen. Es fragt sich aber, zu welchen Folgerungen diese Annahme führt und ob diese Folgerungen in den Tatsachen eine Stütze finden.

Denken wir uns zunächst ein Molekül



also in fünf Ecken des Oktaeders Ammoniakmoleküle, im sechsten einen Säurerest. Substituieren wir in demselben ein zweites Ammoniakmolekül durch einen Säurerest, so können wir dies auf zwei verschiedene Arten tun. Entweder können wir das zum Säureradikal axial gelegene Ammoniakmolekül substituieren, oder wir können eines der vier mit ihm an gleichen Kanten des Oktaeders befindlichen Ammoniakmoleküle substituieren, wie folgende Figuren zeigen werden.



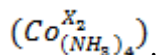
Wir müssen also zu zwei isomeren Molekülkomplexen



gelangen. Der Molekülkomplex

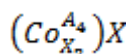


findet sich aber in den schon früher erwähnten Praseosalzen von der allgemeinen Formel



Die Praseosalze müssen also in zwei isomeren Modifikationen auftreten.

Dieser Schluss findet in den Tatsachen Bestätigung. Wie wir durch die schönen Arbeiten von Jørgensen wissen, bestehen zwei isomere Reihen



wobei jedes  $A_2$  durch ein Äthylendiaminmolekül repräsentiert wird. Diese isomeren Reihen verhalten sich chemisch vollständig gleich, von den drei Säureresten verhält sich nur eines als Ion. Durch ihre Farbe unterscheiden sich die beiden Reihen jedoch in sehr charakteristischer Weise. Die einen sind grün, die so genannten Praseosalze, die anderen sind violett und werden Violeosalze genannt. Diese interessante Isomerie ist eine erste Bestätigung der aus der Oktaederformel sich ergebenden Schlussfolgerungen.

(Werner, Alfred: Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen, Zeitschrift für anorganische Chemie 3 (1893), 267 – 330, hier S. 297 – 299)

Kommentar:

Werner geht von der Hypothese aus, dass die von ihm untersuchten Kobalt-Komplexe oktaedrisch aufgebaut sind, wobei sich das Kobaltatom im Zentrum, die sechs Atomgruppen (Liganden) an den Ecken des Oktaeders befinden. In dem Kobalt-Komplex  $[Co(NH_3)_4X_2]X$ , die von Jørgensen dargestellt wurden, werden jeweils zwei Ammoniak-Moleküle  $NH_3$  durch je ein Äthylendiamin-Molekül  $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$  ersetzt. Der dänische Chemiker Sophus Mads Jørgensen (1837 – 1914) stellte viele der von Werner theoretisch untersuchten Komplexe dar und war dessen wissenschaftlicher Kontrahent, da er den Aufbau der Komplexverbindungen anders interpretierte.

#### **Text 10. Wislicenus: Spekulationen über die Struktur von Atomen und räumlich gerichtete Valenzen**

Ich halte es also für wahrscheinlicher, dass die Atome räumliche, aus Atomen von Urelementen zusammengesetzte Gebilde sind als punktartige Träger der Energie. Daher erscheint es mir wahrscheinlicher als irgendeine andere Annahme, dass die Atome mit den zusammengesetzten Radikalen zu vergleichen seien und dass wie bei letzteren die „Affinitätseinheiten“ in gewissen Teilen derselben ihren Sitz haben und aus ihnen wirken...

Ich halte es nicht für unmöglich, dass das Kohlenwasserstoffatom ein Gebilde ist, welches in seiner Gestalt einem regulären Tetraeder mehr oder weniger, vielleicht recht sehr ähnelt; nicht für unmöglich ferner, dass die Ursachen je-



ner Wirkungen, welche in den „Affinitätseinheiten“ zur tatsächlichen Erscheinung kommen, sich in den Ecken dieses tetraedrischen Gebildes konzentrieren.

(Wislicenus, Johannes: Ueber die Lage der Atome im Raume – Antwort auf W. Lossen's Frage. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 21 (1888), 581 – 585, hier S. 584)

Kommentar:

Wislicenus sagt im folgenden Absatz von seinen Spekulationen, dass sie für ihn keine wissenschaftliche Überzeugung seien und er nicht auf ihnen „festgenagelt“ werden möchte.

### **Text 11. Pauling: Quantenmechanische Bestätigung der stereochemischen Postulate**

Das tetraedrische Kohlenstoffatom: Wir haben so das Ergebnis abgeleitet, dass ein Atom, in dem nur s- und p-Eigenfunktionen zur Bindungsbildung beitragen und in dem die Quantelung in Polarkoordinaten aufgehoben ist, eine, zwei, drei oder vier gleichwertige Bindungen bilden kann, die gegen die Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet sind. ... Diese Berechnung liefert die quantenmechanische Rechtfertigung für das tetraedrische Kohlenstoffatom des Chemikers, das im Diamant und allen aliphatischen Kohlenstoffverbindungen vorliegt, für das tetraedrische vierwertige Stickstoffatom, das tetraedrische Phosphoratom z.B. in Phosphoniumverbindungen, das tetraedrische Boratom in  $B_2H_6$  (mit Ein-Elektron-Bindung) und für viele andere derartige Atome.

Freie oder eingeschränkte Drehbarkeit: Jede dieser tetraedrischen Bindungseigenfunktionen ist zylindersymmetrisch um ihre Bindungsrichtung. Folglich ist die Bindungsenergie unabhängig von der Orientierung um diese Richtung, so dass es freie Drehbarkeit um eine Einfachbindung geben wird, es sei denn, dass die Drehbarkeit durch sterische Effekte behindert wird, die durch die Wechselwirkungen der substituierenden Atome oder Gruppen entstehen.

Eine Doppelbindung verhält sich jedoch anders. ... Folglich wird die Energie der Doppelbindung von der relativen Orientierung der beiden tetraedrischen Kohlenstoffatome abhängen, und sie wird ein Maximum erreichen, wenn die beiden Sätze von Eigenfunktionen maximale Überlappung zeigen. Dies wird der Fall sein, wenn die beiden tetraedrischen Atome eine Kante gemeinsam haben. ... So leiten wir das Ergebnis ab, das von den Chemikern schon vor langem gefunden wurde, dass es nämlich für eine einfache Verbindung mit einer Doppelbindung zwei stabile Zustände gibt, einen cis- und einen trans-Zustand, die sich in ihrer Orientierung um  $180^\circ$  voneinander unterscheiden. Es gibt also keine freie Drehbarkeit um eine Doppelbindung.

(Pauling, Linus: The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules. Journal of the American Chemical Society 53 (1931), 1367 – 1400, hier S. 1378 – 1379. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Auf im Text erwähnte Details bei der Ableitung der Bindungsverhältnisse kann hier nicht eingegangen werden. Nur so viel sei gesagt, dass beim tetraedrischen Kohlenstoffatom ein s-Orbital und drei p-Orbitale zu vier gleichwertigen  $sp^3$ -Orbitalen verschmelzen, bei der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ein s-Orbital und zwei p-Orbitale zu drei gleichwertigen  $sp^2$ -Orbitalen. Damit bestätigte Pauling die stereochemischen Hypothesen, dass die vier Bindungen des Kohlenstoffatoms tetraedrisch angeordnet und um ihre Achse frei drehbar sind, dass es bei Kohlenstoffatomen mit Doppelbindungen keine freie Drehbarkeit und die Möglichkeit einer cis- und trans-Orientierung der Gruppen gibt. Interessant ist, dass Pauling in seinem Aufsatz auf die alte Modellvorstellung van't Hoff's zurückgreift, dass bei der Doppelbindung beide Kohlenstofftetraeder eine Kante gemeinsam haben, obwohl gerade Pauling definitiv bewiesen hatte, dass das Tetraedermodell auf Kohlenstoffatome mit Doppelbindung nicht anwendbar ist.

### **Text 12. Bijvoet: Ermittlung der absoluten Konfiguration der Weinsäure**

Optisch aktive Verbindungen lassen sich nicht zur Deckung bringen und verhalten sich spiegelbildlich zueinander. Nun ist es eine bemerkenswerte Tatsache, dass, während alle Details solcher Konfigurationen bestimmt werden können, bisher die Frage ungelöst blieb, ob das Modell oder aber dessen Spiegelbild einer gegebenen Verbindung – sagen wir einer rechtsdrehenden – entspricht. Unsere vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dieser Frage. Es ist nicht möglich, absolute Konfigurationen mit chemischen Mitteln zu bestimmen, die nur die Beziehungen zwischen verschiedenen Strukturen aufzeigen. Diese Beziehungen würden sich in keiner Hinsicht ändern, wenn jede optisch aktive Verbindung ihre spiegelbildliche Konfiguration einnehmen würde. Absolute Konfigurationen – eingeführt, um Beziehungen untereinander ausdrücken zu können – basierten auf bloßer Vereinbarung. Emil Fischer ordnete die Konfiguration von Fig. 2 b der natürlichen rechtsdrehenden Weinsäure zu – mit einer 1 : 1-Chance, dass diese Wahl mit der tatsächlichen Situation übereinstimmen würde.

... Was die Röntgenstrahlenmethode betrifft, so wird die Meinung vertreten, dass man mit Röntgenstrahlen nicht die absolute Konfiguration bestimmen kann, da sie die interatomaren Abstände messen, die sich für Modell und Spiegelbild nicht voneinander unterscheiden. Diese Sachlage kann durch die einfachen schematischen Beugungsexperimente illustriert werden, wie sie in Fig. 1 dargestellt sind. Verglichen mit (a) ist das Beugungsobjekt in (b) umgekehrt worden. Die Weg- (Phasen-)differenzen für jedes Paar der daran beteiligten Atome bleibt in derselben Richtung der Beugung (p) unverändert (außer für das Vorzeichen); folglich wird der sich ergebende Interferenzeffekt für beide Bedingungen derselbe sein. Die Beseitigung dieses Gleichgewichts ist der wesentliche Punkt bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration durch Röntgenstrahlen.

Eine Phasenverzögerung kann in den primären Streuprozess durch eines der Atome, sagen wir durch das Atom A, eingeführt werden. Dies wird erreicht, wenn man Röntgenstrahlen von einer Wellenlänge verwendet, die gerade das

Atom A anregt. Man vergleiche jetzt wieder für die Bedingungen (a) und (b) die Phasendifferenzen, die bei der Beugung p wirksam sind. Man betrachte die Phasendifferenzen zwischen den Wellen, die von den Atomen A und B gestreut wurden. Man sieht, dass bei (a) die charakteristische Phasenverzögerung bei der Streuung des Atoms A mit dem längeren Weg des Lichtes verbunden ist, im Fall (b) mit dem kürzeren. Folglich wird die gesamte Phasendifferenz, die bei der Interferenz der durch A und B gestreuten Wellen wirksam ist, nicht mehr der der anderen entgegengesetzt sein, und die Beugungsintensitäten werden sich für diese beiden Bedingungen unterscheiden.  
...

Diese Differenz einander entsprechender Beugungen, die für Röntgenstrahlen willkürlicher Wellenlängen verschwindet, wurde im Fall des Natriumrubidium-tartrats beobachtet, wobei Zirkonium- $K_{\alpha}$ -Strahlen benutzt wurden, welche gerade das Rubidiumatom anregen. Es ermöglichte uns, analog zu dem oben diskutierten Fall, zwischen dem Beugungsmodell und seiner Inversion zu unterscheiden. Das Ergebnis ist, dass Emil Fischers Konvention, welche der Konfiguration von Fig. 2 die rechtsdrehende Säure zuordnete, der Realität zu entsprechen scheint.

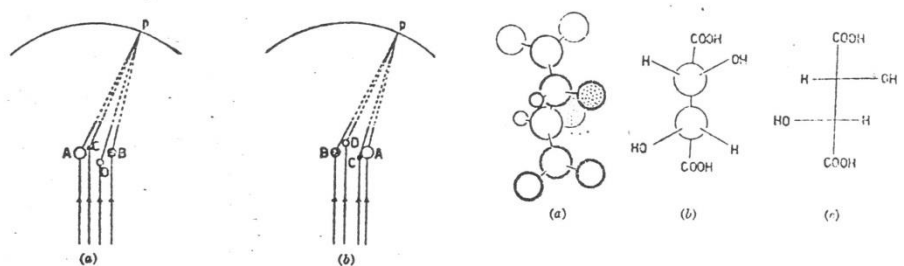


Fig. 2

Fig. 1

(Bijvoet, J. M., Peerdeman, A.F. und van Bommel, A.J.: Determination of the Absolute Configuration of Optically Active Compounds by Means of X-Rays. *Nature* **168** (1951), 271 – 272. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Bijvoet zeigt hier, wie man durch Erzeugung einer "Asymmetrie" die absolute Konfiguration der Weinsäure durch Röntgenstrukturanalyse bestimmen kann. Da man bisher alle optisch aktiven Verbindungen auf die von Emil Fischer vorgeschlagene relative Konfiguration der Weinsäure bezogen hatte, war nun mit einem Schlag auch deren absolute Konfiguration bekannt.

## 8 Chemische Industrie

### Text 1. Leblanc: Herstellung von Soda nach dem Leblanc-Verfahren

Mit Hilfe einer gusseisernen Walze, die in der Art einer Presse eingerichtet ist, die zum Zerquetschen von Früchten dient, pulverisiert man die einzelnen Substanzen sehr fein und mischt sie gut in den folgenden Mengenverhältnissen:

100 Pfund wasserfreies Glaubersalz  
 100 Pfund reine Kalkerde (d.h. die Kreide, die man in Mendon herstellt)  
 50 Pfund pulverisierte Kohle

Man breitet diese Mischung in einem Flammofen aus, dessen Beschreibung ich gleich geben werde, verschließt die Arbeitsöffnungen und erhitzt. Die Substanz gerät in ein breiförmiges Schmelzen, schäumt auf und wandelt sich in Soda um, die sich von der Soda des Handels nur durch einen weitaus größeren Gehalt unterscheidet. Die Substanz muss während der Schmelzung häufig umgerührt werden, wozu man sich eiserner Rechen, Kratzen, Krücken usw. bedient. Auf der Oberfläche der schmelzenden Substanz lässt sich eine Menge Flammen nieder, die der Flamme einer Kerze ähnlich sind. Man zieht dann die Substanz mit eisernen Kratzen [aus dem Ofen] heraus, und man kann sie z.B. in Gefäßen aus Eisenblech aufnehmen oder in jedem anderen Gefäß, wenn man ihm die Form der im Handel üblichen Sodablöcke gibt.

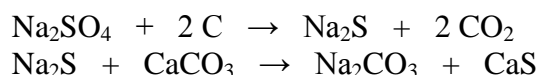
Diese Operation kann auch in geschlossenen Gefäßen durchgeführt werden, aber sie wird dann kostspieliger. Man kann auch die Mengen variieren, indem man z.B. den Anteil an Kalk und Kohle verringert, aber die oben beschriebenen Mengen sind jene, die mir am geeignetsten erschienen, um noch mehr den Erfolg der Operation zu gewährleisten. Die Mengen, die ich eben in dem Beispiel angegeben habe, liefern über 150 Pfund Soda, die mehr als 75 [Pfund] je Zentner einer Soda von ausgezeichneter Qualität ergeben.

Die Flammöfen müssen dauerhaft aus feuerfesten Burgunder Steinen gebaut und mit eisernen Ankern versehen sein. Die Länge des Herdes, den ich verwende, beträgt 6 Fuß vom Feuerraum bis zum Schornstein, die Breite 4 Fuß 2 Zoll. Das Gewölbe ist fast flach und hat eine maximale Höhe von 19 Zoll, der Herd entspricht [in der Höhe] seiner Breite usw. Im Übrigen sind diese Öfen allgemein bekannt.

(Leblanc, Nicolas: Procédé de conversion du sel de Glauber en soude (Patent). Paris 1791. – Abgedr. in: Procédé de Nicolas Leblanc pour la conversion du sel marin en soude, et les Notes qui ont rapport à cette opération; le tout rédigé pour être déposé entre les mains de Maître Brichard, notaire à Paris, ... Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences 42 (1856), 559 – 578, hier S. 564 – 565. – Dtsch.: M. Bloch: Nicolas Leblanc. In: Günther Bugge (Hrsg.): Das Buch der großen Chemiker. Bd. 1. Berlin 1929, S. 291 – 303, hier S. 296. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Bloch)

Kommentar:

Leblanc erfand zum ersten Mal einen im technischen Maßstab durchführbaren und wirtschaftlich lohnenden Prozess zur „künstlichen“ Herstellung von Soda, um den steigenden Bedarf an diesem Stoff zu decken. Das Verfahren gliedert sich in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird Kochsalz (Natriumchlorid) mit konzentrierter Schwefelsäure zu Glaubersalz umgesetzt. In der zweiten Stufe, die Leblanc hier beschreibt, wird dieses Glaubersalz (französ. *sel de Glauber*, Natriumsulfat) zusammen mit Kalkerde (*terre calcaire*, Calciumcarbonat) und Kohle (*charbon*) im Flammofen erhitzt und ergibt dann Soda (*soude*, Natriumcarbonat). Dies entspricht folgenden Reaktionsgleichungen:



Er gibt die Mengen und Mengenverhältnisse der Ausgangsprodukte an, die sich als optimal erwiesen, beschreibt den Reaktionsverlauf und nennt die Ausbeute an roher und reiner Soda. Leblanc gibt auch die Maße für den Flammofen an, dessen Aussehen er als bekannt voraussetzt. Dieser Ofen heißt eigentlich Reverberierofen (französ. *fourneau de réverbère*), eine Bezeichnung, die schon im Mittelalter gebräuchlich war, und zwar für einen Ofen, bei dem die Flammen von den Ofenwänden zurückschlugen (latein. *reverberare*) und die Substanz direkt mit den Flammen in Berührung kam. Was mit „Substanz“ übersetzt wurde, lautet im Originaltext *matière* (wörtl. Materie).

1 Pfund (*livre*) entspricht 489,5 g, 1 Zentner (*quintal*) = 100 Pfund (*livres*) entspricht 48,95 kg. 1 Zoll (*pouce*, wörtl. Daumen) beträgt etwa 3 cm, 1 Fuß (*pied*) das Zehnfache davon, also etwa 30 cm. Die Relation 1 Zoll = 1/10 Fuß = 3 cm galt jedenfalls für die Schweiz, und für Frankreich dürften die entsprechenden Werte nicht weit davon abweichen.

## Text 2. Graebe, Liebermann: Synthese des Alizarins aus Anthracen

Vor fast einem Jahr teilten wir der Chemischen Gesellschaft die ersten Resultate einer Untersuchung mit, die wir unternommen hatten, um die Konstitution des Alizarins aufzuklären. Wir fanden damals, dass das Alizarin ein Derivat des Anthracens ist. Die Frage nach der Zusammensetzung dieses Farbstoffes war dadurch entschieden und wir in den Stand gesetzt, auf Grund theoretischer Betrachtungen eine rationelle Formel für denselben aufzustellen. Gleichzeitig war damit der erste Schritt getan, um zur künstlichen Darstellung des Alizarins zu gelangen.

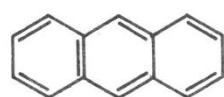
Jetzt ist es uns geglückt, dieses zweite Problem zu lösen; wir haben aus dem Anthracen künstlich Alizarin dargestellt. Die Eigenschaften des von uns gewonnenen Produkts sowie die Farben, die wir mit demselben auf gebeizter Baumwolle erhielten, beweisen vollkommen die Identität des künstlichen Alizarins mit dem aus der Krappwurzel. Wir legen Proben des sublimierten künstlichen Farbstoffs sowie Muster damit gefärbten Kattuns der Gesellschaft vor. – Die Methoden, die zu obigem Resultat geführt haben und die wir später beschreiben werden, bestätigen die Richtigkeit der von uns früher für Alizarin aufgestellten rationellen Formel.

Von welcher Wichtigkeit unsere Entdeckung für die Krappindustrie sein wird, wenn es gelingt, dieselbe technisch verwendbar zu machen, brauchen wir nicht ausführlich hervorzuheben. Der enorme Verbrauch von Krapp in der Kattundruckerei, die großen Strecken fruchtbaren Bodens, die zu dessen Anbau nötig sind, sprechen hinreichend klar für die Bedeutung, welche ein neuer Industriezweig erlangen würde, der auf der künstlichen Darstellung des Alizarins aus einem Bestandteil des Steinkohlenteeröls beruht.

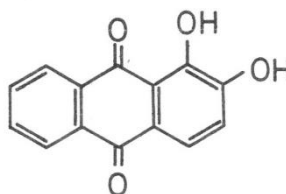
(Graebe, Carl und Liebermann, Carl: Ueber künstliche Bildung von Alizarin. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2 (1869), 14. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Der rote Farbstoff Alizarin kommt in der Wurzel der Krapp-Pflanze vor und wurde schon im Altertum daraus gewonnen. Graebe und Liebermann ermittelten durch Zinkstaubdestillation von natürlichem Alizarin, dass der Grundkörper des Alizarins das Anthracen mit drei kondensierten Sechsringen ist. Sie charakterisierten das Alizarin als ein Dihydroxychinon des Anthracens mit der Formel  $C_{14}H_6(OH)_2(O_2)$ . Sie bezeichneten dies als eine rationelle Formel, womit alle Formeln gemeint waren, die über die reinen Bruttoformeln hinausgingen, d.h. auf irgendeiner chemischen Theorie basierten oder, mit anderen Worten, mit der Vernunft (*ratio*) ausgedacht werden konnten. Die damaligen rationellen Formeln waren die Strukturformeln, die seit der Entdeckung der Sechseckformel für das Benzol durch Kekulé im Jahr 1865 auch cyclische Strukturformeln einschlossen. Die Strukturformeln für das Anthracen und Alizarin werden heute wie folgt dargestellt:



Anthracen



Alizarin

Einige Monate nach der Strukturermittlung gelang Liebermann und Graebe die Synthese des Alizarins. Die Synthese ging vom Anthracen aus und führte über Anthrachinon und Dibromanthrachinon zum Alizarin. Das Anthracen als Ausgangsprodukt wurde durch fraktionierte Destillation aus dem Steinkohlenteer gewonnen. Sie ließen das Verfahren patentieren und teilten Anfang des folgenden Jahres auf einer Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft mit, dass ihnen die Synthese des Alizarins gelungen sei. Sie gaben keinerlei Auskunft darüber, auf welchem Weg sie das Alizarin erhalten hatten. Stattdessen wiesen die Autoren auf die große wirtschaftliche Bedeutung hin, wenn es gelingen würde, die Alizarin-Synthese zu einem technisch brauchbaren Verfahren zu entwickeln. Den zu erwartenden Rückgang des Krappanbaus beurteilten sie positiv, da dann der Ackerboden wieder für landwirtschaftliche Produkte freiwerde. Die kurze Veröffentlichung umfasst den gesamten hier wiedergegebenen Text.

### **Text 3. Eingabe der Deutschen Chemischen Gesellschaft an Bismarck betreffs eines einheitlichen Patentgesetzes**

An den Kanzler des Norddeutschen Bundes, Herrn Grafen von Bismarck-Schönhausen

Exzellenz,

dem Vernehmen nach liegt die Absicht vor, für die Staaten des Norddeutschen Bundes ein allgemeines Gesetz zu erlassen, nach welchem Erfindungspatente nicht mehr erteilt werden sollen.

Diese Nachricht hat die Deutsche Chemische Gesellschaft in Berlin veranlasst, über das Patentwesen in Beratung zu treten, und sie hat den unterzeichneten Vorstand beauftragt, Euer Exzellenz ihre Auffassung dieser Frage zur hochgeneigten Kenntnisnahme und Berücksichtigung gehorsamst zu unterbreiten.

Die Gesellschaft fühlt sich zu einem solchen Schritt berechtigt, ja verpflichtet, weil die Regelung des Patentwesens in den Staaten des Norddeutschen Bundes die Interessen ihrer Mitglieder in hohem Grad berührt, von denen viele unter den mannigfachsten Verhältnissen, als Naturforscher oder Techniker, als Industrielle oder Kaufleute, im In- und Ausland Gelegenheit gehabt haben, Erfahrungen über die Wirkung verschiedener Patentgesetzgebungen zu sammeln.

Auf Grund dieser vielseitigen Erfahrungen erachtet die Gesellschaft die Erteilung von Erfindungspatenten als eine im wohlverstandenen Interesse der Gesamtheit liegende Maßregel, indem sie darin einen mächtigen Hebel für die wissenschaftliche Forschung, die Entwicklung der Industrie, somit für die Förderung des nationalen Wohlstandes erblickt.

In diesem Sinne gibt die Deutsche Chemische Gesellschaft zu Berlin den Ergebnissen ihrer Beratung über die Patentfrage in folgenden Sätzen Ausdruck.

1. Ein einheitliches Patentgesetz und eine einheitliche Patentbehörde sind für das Gesamtgebiet des Deutschen Zollvereins zu erstreben.
2. Das Patent sichere dem Erfinder, eventuell seinem Rechtsnachfolger, das Eigentumsrecht an seiner Erfindung.
3. Jede Vorprüfung bei Anmeldung einer zu patentierenden Erfindung ist unzulässig.
4. Die Erfindung ist alsbald nach der Anmeldung unter provisorischem Schutz zu veröffentlichen.
5. Wird Einspruch gegen Patentierung binnen einer gewissen Frist erhoben, so werde eine Prüfung eingeleitet und Entscheidung vor einem Gerichtshof unter Zuziehung von Sachverständigen herbeigeführt. Gegen dessen Entscheidung stehe den Parteien noch ein Rekurs an eine Appellations-Instanz offen.
6. Einspruch gegen Patentierung einer angemeldeten Erfindung kann erhoben werden,
  - 1) wenn um Patentierung eines allgemeinen Prinzips nachgesucht wird,
  - 2) wenn der Erfindung die nötige Neuheit oder Priorität fehlt.

7. Die Dauer des Patents betrage 15 Jahre.
8. Zur industriellen Ausführung eines Patents verpflichte die Erteilung desselben nicht.
9. Der Patentinhaber sei zu einer mit den Jahren steigenden Steuer verpflichtet; mit dem Aufhören dieser Zahlung erlischt das Patent.
10. Ausländer und Inländer haben dem Patentgesetz gegenüber gleiche Rechte und gleiche Pflichten. ...

Im Namen des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft

Der derzeitige Präsident  
A. W. Hofmann

(Eingabe der Deutschen Chemischen Gesellschaft, unterzeichnet von August Wilhelm Hofmann als Präsident, an Otto von Bismarck, Sitzung vom 8. Febr. 1869. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2 (1869), 49 – 51. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

In den Jahren 1866 – 1867 wurde der Norddeutsche Bund unter Führung von Preußen gegründet, und Otto von Bismarck, der seit 1862 preußischer Ministerpräsident war, wurde Bundeskanzler. Die Deutsche Chemische Gesellschaft zu Berlin wurde 1867 gegründet, und August Wilhelm Hofmann war ihr erster Präsident. In England, Frankreich und den USA war die Patentgesetzgebung bereits im 18. Jahrhundert gut ausgebaut. In Deutschland wurden in einzelnen Territorialstaaten wie Bayern, Württemberg, Sachsen, Preußen und Österreich in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts Patentgesetze erlassen.

Gleichzeitig verbreitete sich in Deutschland eine Patentfeindlichkeit, die bis 1870 noch zunahm und Patente als schädlich für das Gemeinwohl hielt. Bismarck plante in den Staaten des Norddeutschen Bundes ein Gesetz zur Abschaffung von Erfindungspatenten. In dieser Situation griff die Deutsche Chemische Gesellschaft ein. Viele ihrer Mitglieder hatten im In- und Ausland Erfahrungen über die Auswirkungen der jeweiligen Patentgesetzgebung gemacht. Die deutsche chemische Industrie befand sich jetzt in einem Stadium, in dem sie von einem guten Patentgesetz sehr profitierte. Dementsprechend betonte die Eingabe den großen Nutzen von Erfindungspatenten, die ein entscheidender Impuls für die wissenschaftliche Forschung und die Entwicklung der chemischen Industrie seien. Patente waren nicht schädlich für das Gemeinwohl, wie die Gegner behaupteten, sondern sie förderten im Gegenteil den nationalen Wohlstand.

Wie aus dem Protokoll der Sitzung vom 8. Februar hervorgeht, hatte die Gesellschaft auf einer außerordentlichen Versammlung am 23. Januar eine Kommission ernannt, welche einen Entwurf der Eingabe beriet und abfasste. Hofmann verlas den Entwurf, der nach kurzer Diskussion ohne Änderungen angenommen wurde.

Die Mitglieder der Gesellschaft entwickelten dann in zehn Punkten detaillierte Vorstellungen darüber, was in einem Patentgesetz zu berücksichtigen sei. Hiervon soll nur auf einige Punkte kurz eingegangen werden. Der wichtigste Punkt ist wohl die Forderung eines für das Gebiet des Deutschen Zollvereins einheitlichen Patentgesetz-



zes. Das Patent sollte dem Erfinder das Eigentumsrecht an seiner Erfindung sichern, was mit anderen Worten den Schutz des geistigen Eigentums bedeutete. Mit dem Vorschlag einer jährlich steigenden Steuer für den Patentinhaber wurde bezweckt, dass dieser sein Patent nicht für sich behielt, sondern industriell ausnutzen ließ. Im letzten Punkt weitete sich der Blick über die nationalen Grenzen hinaus, indem für Patentinhaber des In- und Auslandes gleiche Rechte und Pflichten gefordert wurden. Die Frage, ob das Verfahren oder der dargestellte Stoff unter Patentschutz gestellt werden sollte, kommt in der Eingabe nicht zur Sprache. Die Bemühungen der Deutschen Chemischen Gesellschaft und anderer Verbände wie des Vereins deutscher Ingenieure (VDI) hatten letztlich Erfolg, denn 1877 – sechs Jahre nach der Reichsgründung – wurde ein Reichspatentgesetz erlassen.

#### **Text 4. Graebe: Fragen der Patentnahme bei der Alizarin-Synthese**

[1. Febr. 1869] Die Schwierigkeiten, die noch zu überwinden sind, haben sich nicht verringert. Bis jetzt haben wir das preußische Patent noch nicht. Die Kommission, welche zu entscheiden hat, ob unser Verfahren neu ist, zankt sich noch immer herum. Erhalten wir es nicht, so ist es für uns kein großer Schaden, da die hiesige Patentgesetzgebung eine sehr, sehr schlechte ist. Im Fall, dass uns das Patent abgeschlagen wird, was aber die Kommission, ... die in großer Opposition gegen unser Laboratorium steht, kaum wagen wird, so werde ich damit natürlich direkt vor die Öffentlichkeit treten. Es wird dies jetzt von Wichtigkeit ein, da im nächsten Reichstag die Patentfrage vorkommen wird. ...

[6. April] Ich bin zu der Ansicht gekommen, dass wir am besten unsere Patente abtreten würden. Ich wurde von Potter u. Co. nach den Bedingungen gefragt, unter denen wir das Patent abtreten wollen. Es war dies eine schwer zu beantwortende Frage; ich hielt mich daher an ein gegebenes Beispiel. Hofmann hat sein Anilinfarbenpatent unter der Bedingung abgetreten, dass er in den ersten 3 Jahren 5 % des Gesamtumsatzes, in den folgenden 12 Jahren 3 % erhalte. Was das preußische Patent betrifft, so haben wir an Brüning gedacht. Er ist zwar ein schlauer Patron, der sehr auf seinen Vorteil bedacht ist, jedoch halte ich ihn für rechtlich. Wir müssen daher vor allem die Bedingungen sehr klar feststellen. Was für Brüning spricht, ist sein großer Unternehmungsgeist und die großen Mittel des Höchster Geschäfts. Ich glaube, dass dasselbe am bereitwilligsten von allen Fabriken geneigt ist, auf das Unsichere des Erfolges kostspielige Versuche zu wagen. ...

[5. Mai] Aus ... Erkundigungen ging hervor, dass das Haus in Manchester, so groß und ehrenswert es ist, doch nicht das richtige ist, um eine so schwierige, noch im Keim befindliche Industrie in die Hand zu nehmen. Brünings Anerbieten waren uns nicht gut genug. ... So haben wir mit ... der Mannheimer Fabrik einen Vertrag entworfen auf 15 Jahre auf 3 % der Verkaufssumme. Liebermann glaubte zuerst, 5 % erlangen zu können, er hat sich aber überzeugt, dass die Summe für eine Fabrikation, die noch nichts ist und die vielleicht lange mit Verlust arbeitet, zu hoch ist. Ich halte den Vertrag für sehr günstig, da die Angelegenheit in die Hand einer sehr großen Fabrik ... kommt. Ich halte sie dort für besser aufgehoben als in Höchst, nachdem ich mir eine Idee von der Mannheimer Fabrik verschafft habe. ... Ich [bin] ... der Ansicht, dass Alizarin gehört nur in die Hand eines großen Etablissements, welches etwas

Tüchtiges schon geleistet hat und in Bezug auf Mittel ganz fest steht. In dieser Beziehung kann zwischen Mannheim und Offenbach kein Vergleich sein.  
...

[30. Dez. 1873] Von Mannheim habe ich vor einiger Zeit für die letzten 1 ½ Jahre 4.800 rtf erhalten, so dass die Fabrikation doch etwas für mich abwirft. Im ganzen habe ich bisher 8.500 rtf erhalten. Da die Fabrikation jetzt in gutem Betrieb ist, so glaube ich noch auf 40.000 – 45.000 rechnen zu dürfen. Ich für meinen Teil bin dann ganz zufrieden.

(Graebe, Carl: Briefe an seine Eltern aus den Jahren 1869 und 1873. Deutsches Museum, München, Urkunden- und Handschriftensammlung Nr. 1933-78/1-14. – Abgedr. in: Eberhard Schmauderer: Leitmodelle im Ringen der Chemiker um eine optimale Ausformung des Patentwesens auf die besonderen Bedürfnisse der Chemie während der Gründerzeit. Chemie-Ingenieur-Technik 43 (1971), 531 – 540, hier S. 532 – 533. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

#### Kommentar:

Carl Graebe und Carl Liebermann entdeckten 1868 die Synthese von Alizarin aus Anthracen auf dem Weg über Anthrachinon und Dibromanthrachinon. Sie erhielten hierfür 1869 ein preußisches Patent. Als Graebe am 1. Februar den Brief an seine Eltern schrieb, war das Patent noch nicht erteilt. Er erwähnt in diesem Brief, dass sich der Reichstag bei seiner nächsten Sitzung mit der Patentfrage befassen werde. Damit ist der Reichstag des Norddeutschen Bundes gemeint, und mit Sicherheit ging es dabei um die zu erwartende Diskussion der Eingabe vom 8. Februar, welche die Deutsche Chemische Gesellschaft an Bismarck richtete (siehe Text 3).

Als Graebe den Brief vom 6. April schrieb, war das Patent erteilt, und er war gewillt, das Patent durch eine Firma nutzen zu lassen. Veranlasst durch die Anfrage der Firma Potter & Co. in Manchester machte er sich Gedanken, unter welchen finanziellen Bedingungen er das Patent abtreten könne. Wie aus seinem Brief vom 5. Mai hervorgeht, traute er der englischen Firma nicht genügend Dynamik für eine derartige Neuentwicklung zu, wie es die Alizarin-Fabrikation darstellte. Stattdessen setzte er sich mit Adolf Brüning, Chemiker und Mitbegründer der Firma Meister, Lucius & Co. (später Farbwerke Hoechst), in Verbindung; dieser wurde später Generaldirektor der Firma. Die Fabrik befand sich in Hoechst, einem Dorf in der Nähe von Frankfurt am Main; auch der Ortsname Offenbach bezieht sich auf dieselbe Firma. Brünings finanzielles Angebot war aber für Graebe und Liebermann zu gering.

Sie nahmen dann Kontakt mit der BASF auf, die sich damals nicht mehr in Mannheim befand, wie Graebe schreibt, sondern in Ludwigshafen. Graebe hielt die BASF nach seinen eigenen Erkundigungen für wesentlich leistungsfähiger als die Farbwerke Hoechst. Sie arbeiteten mit Heinrich Caro zusammen, der kurz vorher als technischer Direktor in die Firma eingetreten war. Das zu bewältigende Problem bestand darin, dass sich die Alizarin-Synthese von Graebe und Liebermann wegen des teuren Broms nicht für eine Produktion im industriellen Maßstab eignete. Caro fand eine brauchbare Methode, die über die Anthrachinonsulfonsäure führte, und es wurde unter den Namen von Caro, Graebe und Liebermann ein neues Patent angemeldet. Dieses erwies sich auch für die Patentinhaber als ein finanzieller Erfolg, wie aus

Graebes Brief vom 30. Dezember 1873 hervorgeht. – Die Abkürzung rtf als Währungseinheit konnte nicht ermittelt werden. Damals basierte die Währung auf dem Taler (siehe Text 5).

### **Text 5. Vertrag der Firma Meister, Lucius & Brüning mit Ferdinand Riese**

Zwischen den Herren Meister, Lucius & Brüning einerseits und Herrn Dr. Riese andererseits ist unter heutigem Datum nachstehender Vertrag abgeschlossen worden.

§ 1. Herr Dr. Riese verbleibt in seiner Stellung als Chemiker im Geschäft der Herren Meister, Lucius & Brüning und verpflichtet sich:

- a) alle in der Fabrik und im Laboratorium vorkommenden Arbeiten gewissenhaft auszuführen, überhaupt seine ganze Tätigkeit im Interesse des Geschäftes zu verwenden,
- b) allen Anordnungen des Chefs willig Folge zu leisten,
- c) in Hoechst zu wohnen, sobald die Herren Meister, Lucius & Brüning es im Interesse des Geschäftes für nötig halten sollten,
- d) bis nach Beendigung dieses Vertrags auf Ehrenwort über alle Fabrikationsmethoden sowie über alle auf das Geschäft bezüglichen Angelegenheiten die strengste Diskretion zu bewahren.

§ 2. Dagegen verpflichten sich die Herren Meister, Lucius & Brüning, dem Herrn Dr. Riese ein jährliches Salair von 800 Taler für 1871, von 900 Taler für 1872 und von 1000 Taler für 1873, 74, 75 & 76 zu zahlen und ihm außerdem einen Anteil am jährlichen Nettogewinn der Alizarinfabrik von 7 % (sieben Prozent) als Maximum einzuräumen. Sollte in irgendeinem Jahr das Einkommen des Herrn Dr. Riese aus dem Nettogewinn zuzüglich seines Gehaltes die Summe von 10.000 Talern übersteigen, so tritt eine Reduktion seines Gewinnanteils von 7 % bis auf 5 % (fünf Prozent) ein, in der Weise jedoch, einen entsprechenden Nettogewinn vorausgesetzt, das oben erwähnte Einkommen die Summe von 10.000 Talern (zehntausend Taler) erreicht. Der Gesamtbetrag dieser Tantieme wird dem Konto des Herrn Dr. Riese alljährlich gutgebracht und mit 3 % pro anno verzinst. Die Geschäftsbilanz wird gezogen und der Nettogewinn festgestellt nach den im Geschäft der Herren Meister, Lucius & Brüning bisher üblichen Prinzipien.

§ 3. Die Dauer des gegenwärtigen Vertrags ist bis 31. Dezember 1876 festgesetzt, und hat man sich mindestens ein halbes Jahr vor Ablauf dieser Zeit über eine Verlängerung der Vertragsperiode zu verständigen. ...

Hoechst a. M., den 1. Januar 1872  
 Meister, Lucius & Brüning  
 Dr. Ferdinand Riese

(Vertrag vom 1. Januar 1872 zwischen der Firma Meister, Lucius & Brüning und Dr. Ferdinand Riese. – Abgedr. in: Dokumente aus Hoechster Archiven. Bd. 2. Beginn der Alizarinfabrikation in Hoechst. Hoechst 1965, S. 12 – 14. – Rechtschreibung durch den Herausgeber dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

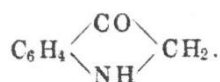
Kommentar:

Die Farbwerke Hoechst wurden 1862 von zwei Chemikern, Eugen Lucius und Adolf Brüning, und zwei Kaufleuten, Wilhelm Meister und August Müller, gegründet. In der Zeit, als der Vertrag aufgesetzt wurde, hieß die Firma Meister, Lucius & Brüning. Carl Graebe und Carl Liebermann entdeckten 1868 die Synthese des Alizarins aus Anthracen, die über das Dibromanthrachinon verlief. Sie nahmen Kontakt mit der BASF auf und arbeiteten mit Heinrich Caro zusammen, der im Mai 1869 eine in den industriellen Maßstab übertragbare Alizarin-Synthese entdeckte, die über die Anthrachinonsulfonsäure führte. Caro, Graebe und Liebermann meldeten diese Synthese im Juni zum Patent an.

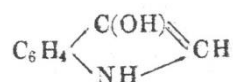
Fast zur selben Zeit wurde diese Methode auch in den Firmen Meister, Lucius & Brüning und Perkin & Son entdeckt. In Hoechst war es der Chemiker Ferdinand Riese, ein früherer Assistent von Johannes Wislicenus, der vor Kurzem in die Firma eingetreten war und der ebenfalls diesen Weg über die Anthrachinonsulfonsäure fand. Im Mai hinterlegte er eine genaue Beschreibung des Prozesses bei Brüning im Verwaltungsbüro. Auch hier wurde dann wie bei der BASF mit der Produktion des Alizarins begonnen. In dem vorliegenden Text wird der Vertrag mit Riese verlängert; auf Details soll nicht eingegangen werden. – Die Währung basierte auf dem Taler, einer Silbermünze mit einem definierten Silbergehalt. Untereinheit des Talers war der Groschen; 30 Groschen ergaben 1 Taler.

#### Text 6. Heumann: Synthese des Indigos aus Phenylglycin

Wie A. von Baeyer fand, ist bei einigen Indigobildungen das Auftreten eines noch nicht isolierten, von ihm Pseudoindoxyl genannten Körpers als Zwischenprodukt anzunehmen. Er gab demselben die Formel

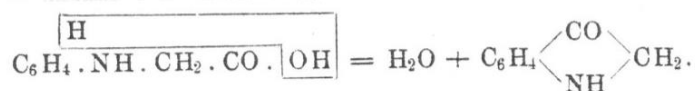


Versucht man, diese Verbindung zu isolieren, so lagert sie sich sofort in Indoxyl



um. Meine Ansicht war, jenes Pseudoindoxyl durch Ringschließung darzustellen, um so von ihm aus zum Indigo zu gelangen.

Als ein Material, welches die Atomgruppen in der erforderlichen Reihenfolge enthält, schien Phenylglykokoll anwendbar zu sein, indem es durch Abspaltung von Wasser in Pseudoindoxyl übergehen konnte:

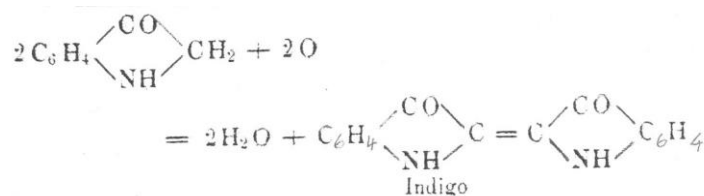


Dabei war es allerdings noch zweifelhaft, ob die Abtrennung des Wasserstoffatoms im Benzolrest auch, wie verlangt, an der Orthostelle erfolgte. Verschiedene Versuche, Phenylglykokoll durch Wasser entziehende Mittel wie Chlorzink, konz. Schwefelsäure usw. in Pseudoindoxyl bzw. Indoxyl umzuwandeln, ergaben negative Resultate, dagegen lieferte Erhitzen mit Ätzalkalien einen überraschenden Erfolg.

Wenn 1 Teil Phenylglykokoll mit etwa 2 Teilen Ätzkali in einer Retorte bei möglichstem Luftabschluss zusammengeschmolzen wird, so färbt sich bei etwa 260°, rascher noch bei höherer Temperatur, die stark aufschäumende Masse gelb und dann tief bräunlich orange. Bringt man nun mit einem Glasstab Proben der Schmelze in Wasser, so bildet sich augenblicklich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine dunkelblaue, bald kupferrot schimmernde Haut, welche aus reinem Indigo besteht. War jener Punkt erreicht, so ist das Erhitzen rasch zu unterbrechen; andernfalls wird der Indigo liefernde Körper in der Schmelze bald zerstört.

Nach dem Erkalten löst man Letztere in Wasser und leitet einen Luftstrom hindurch oder setzt die Flüssigkeit in flachen Gefäßen der Luft aus. In kurzer Zeit ist eine sehr voluminöse Ausscheidung pulvrigen Indigos erfolgt. Der Versuch gelingt so leicht, dass man ihn als Vorlesungsversuch im Reagenzröhrchen in wenigen Minuten ausführen kann.

Nimmt man die Auflösung der Schmelze bei vollkommenem Luftabschluss vor, so wird eine gelbe Küpe erhalten, welche beim Aussetzen an die Luft augenblicklich Indigo abscheidet. Im Fall, dass die Schmelze wirklich Pseudoindoxyl (bzw. das Natriumsalz des Indoxyls) enthält, was noch nicht festgestellt ist, so lässt sich die Oxidation durch die Gleichung



erklären. ...

Das beschriebene Verfahren der Indigogewinnung aus Phenylglykokoll ist in den ersten Tagen des Mai und im Juni 1890 in verschiedenen Ländern zum Patent angemeldet worden. Diese Patentanmeldungen sowie einige andere, welche sich auf damit verwandte weitere Methoden der Darstellung des Indigos und ähnlicher Farbstoffe beziehen, hat die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a./Rh. übernommen.

Die wissenschaftliche Untersuchung des erschlossenen, ziemlich umfangreichen Gebietes möchte ich mir und meinen Schülern vorbehalten.

(Heumann, Karl: Neue Synthesen des Indigos und verwandter Farbstoffe. 1. Ueberführung des Phenylglycocolle in Indigoblau. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 23 (1890), 3043 – 3045. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)



bildete sich eine gelbliche Lösung, die Küpe, die durch Oxidation an der Luft den blauen Indigo abschied. Die von Heumann vorgeschlagene Reaktionsgleichung für die Umwandlung von Indoxyl in Indigo erwies sich als zutreffend.

Heumann hatte die Synthese zum Patent angemeldet, das von der BASF übernommen wurde. Es folgte die vorliegende wissenschaftliche Veröffentlichung, in der er Details der Synthese mitteilte. Die weitere wissenschaftliche Bearbeitung der Thematik behielt er sich und seinem Schülerkreis vor.

### **Text 7. Haber: Synthese des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff**

Die Darstellung des Ammoniaks aus seinen Elementen Stickstoff und Wasserstoff hat eine große technische Bedeutung, da der Bedarf an gebundenem Stickstoff in raschem Steigen begriffen ist und die Ergiebigkeit der chilenischen Salpeterlager zurückgeht, während die Verarbeitung der Kohle unter Nebenproduktgewinn nur ein durch die Absatzfähigkeit von Koks und Gas begrenztes Ammoniakquantum dem Markt zuführen kann. Wirtschaftlich betrachtet, liegen die Bedingungen darum günstig, weil Stickstoff und Wasserstoff für einen Bruchteil des Betrages herzustellen sind, welchen das aus ihrer Verbindung hervorgehende Ammoniak auf dem Markt bringt.

Für die Herstellung des Stickstoffs und Wasserstoffs sind billige Wasserkräfte nicht erforderlich. Im Gegensatz zur Luftsalpeterfabrikation lässt sich also die Ammoniaksynthese im Inland ausführen, wenn der Prozess der Verbindung der Elemente zu Ammoniak ebenfalls ohne besonderen Kraftaufwand durchführbar ist. Bei dem Mangel großer billiger Wasserkräfte in Deutschland und anderen westeuropäischen, dicht besiedelten Staaten ist ein Verfahren, welches den für die Landwirtschaft unentbehrlichen, gebundenen Stickstoff in beliebiger Menge ohne erheblichen Kraftaufwand aus dem Luftstickstoff zu erzeugen gestatten, von volkswirtschaftlicher Bedeutung.

Die Darstellung des Ammoniaks aus seinen Elementen gilt bisher, vom technischen Standpunkt aus beurteilt, für unmöglich. Die Reaktionsträgheit des Stickstoffs bei tiefen Temperaturen, die geringe Verwandtschaft des Stickstoffs und Wasserstoffs bei hohen Temperaturen scheinen einen praktischen Erfolg auszuschließen. Der Vortragende hat in einer gemeinsam mit Robert Le Rossignol durchgeführten Arbeit dieses Vorurteil widerlegt und dargetan, dass mit Hilfe von Drucken, welche den bisher bei Gasreaktionen in der Technik zur Anwendung gebrachten Betrag außerordentlich übersteigen, das Verfahren in technisch brauchbarer Art verwirklicht werden kann.

Die gegen die Verwendung eines Arbeitsdruckes von etwa 200 Atmosphären bestehenden Bedenken und die zu Beginn der Untersuchung nicht weniger ernsthaften Zweifel, ob bei einem solchen Druck eine für praktische Verhältnisse in Betracht kommende Umsatzgeschwindigkeit – in den aus Festigkeitsgründen im Umfang beschränkten Reaktionsgefäßen – erzielbar sein würde, ferner, ob die für den Prozess erforderlichen Überträger sich dauernd leistungsfähig erweisen würden, konnten überwunden werden.

Auch unter 200 Atmosphären Druck ist die Vereinigung der Elemente unter den praktisch in Betracht kommenden Verhältnissen stets so weit unvollstän-

dig, dass man das Ammoniak schrittweise bilden und entfernen muss. Dies lässt sich z.B. durch eine Zirkulation unter dauerndem Hochdruck gut erreichen, bei welcher das Bildungsgefäß, das Abscheidungsgefäß und eine Umlaufpumpe in einen Kreis geschlossen sind. Das Ammoniak lässt sich in dem Abscheidungsgefäß durch mäßige Kühlung zur Verflüssigung bringen und kann in reiner flüssiger oder gasförmiger Form abgeblasen werden. Die unverbrauchten Anteile an Stickstoff und Wasserstoff bleiben im Kreislauf. ...

Daneben einhergehende Versuche über die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Überträger unter Drucken in der Nähe von 200 Atmosphären führten zu der Erkenntnis, dass das Osmium eine ausgezeichnete katalytische Wirksamkeit entfaltet.

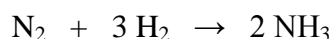
(Haber, Fritz: Über die Darstellung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff. Zeitschrift für Elektrochemie 16 (1910), 244 – 246, hier S. 244 – 245. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Um 1900 zeichnete sich ab, dass der steigende Bedarf an gebundenem Stickstoff sich bald zu einem gravierenden Problem entwickeln würde. Bisher standen als Stickstoffquellen der Chilesalpeter (Natriumnitrat) zur Verfügung, der aus Chile importiert wurde, und das Ammoniumsulfat, das in den Gaswerken und Koksöfen anfiel – beides würde in Zukunft nicht mehr ausreichen. Auf diese Situation spielt Haber im ersten Textabschnitt an. Stickstoff lag als Bestandteil der Luft in reichem Maß vor, aber er war reaktionsträge.

Kurz nach 1900 wurden zwei Verfahren entwickelt, um den Luftstickstoff dennoch chemisch zu binden. Nach dem Verfahren von Kristian Birkeland und Samuel Eyde wurde Luft durch einen elektrischen Lichtbogen geleitet, wobei sich nach dem Abkühlen Stickstoffdioxid bildete, das mit Wasser Salpetersäure ergab. Bei dem Verfahren von Adolf Frank und Nikodem Caro wurde Stickstoff bei 1000° über Calciumcarbid geleitet, wobei Cyanamid entstand. Beide Verfahren wurden zur technischen Reife entwickelt, erforderten aber viel Energie, die nur in Norwegen mit seiner Wasserkraft preiswert zur Verfügung stand. Dies ist der Hintergrund für den zweiten Textabschnitt.

Fritz Haber und Walther Nernst hatten sich seit etwa 1904 unabhängig voneinander mit den thermodynamischen Bedingungen einer Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak entsprechend der Gleichung



befasst und waren zu dem Ergebnis gekommen, dass dem Erfolg dieser Synthese enge Grenzen gesetzt waren. Die Affinität – Haber verwendet noch das alte Wort „Verwandtschaft“ – zwischen Stickstoff und Wasserstoff ist bei hohen Temperaturen gering. Haber ließ sich aber nicht entmutigen und setzte die Untersuchungen fort. 1906 erhielt er an der Technischen Hochschule Karlsruhe eine Professur für physikalische Chemie. Zusammen mit seinem Mitarbeiter Robert Le Rossignol, der ein geschickter Experimentator war, arbeitete er 1908 eine Ammoniak-Synthese aus, bei der Drucke von etwa 200 atm angewendet wurden. Hierfür waren Reaktionsgefäße



erforderlich, die diesen Drucken standhielten. Über die Temperatur wird in diesem Text nichts ausgesagt, aber sie betrug später, als die Synthese zur technischen Reife ausgearbeitet war, etwa 600°. Als Katalysator wurde Eisen verwendet. Um die Ausbeute an Ammoniak zu verbessern, entwickelte Haber ein Kreislaufsystem und ließ das Gasgemisch nach Abscheidung des Ammoniaks erneut reagieren. Noch im selben Jahr setzte er sich mit der BASF in Verbindung, die das Projekt förderte.

1909 entdeckte Haber das Osmium als guten Katalysator für die Reaktion. Wie er in einem hier ausgelassenen Textabschnitt schreibt, führte er die Reaktion bei 175 atm und etwa 550° mit fein verteiltem Osmium aus und erhielt Ausbeuten von 8 Vol.-% Ammoniak und mehr. Jetzt war auch die BASF endgültig von dem Erfolg überzeugt. Da das Osmium in der Natur nur zu einem geringen Anteil vorkommt, ermittelte er Uran als einen anderen brauchbaren Katalysator. Dies war der Stand der Dinge, als Haber den Zeitschriftenaufsatz verfasste, aus dem der vorliegende Text entnommen ist. Er ist die verkürzte Wiedergabe eines Experimentalvortrags, den Haber 1910 im Naturwissenschaftlichen Verein in Karlsruhe gehalten hatte.

## 9 Beruf des Chemikers

### Text 1. Liebig: Kritik am Zustand der Chemie in Preußen

Wenn man aber sieht, dass namentlich in Preußen die Chemie und Physik nie die Beachtung wie die[jenigen] Naturwissenschaften gefunden haben, in denen die Kenntnis der Form und Beschaffenheit alles andere und namentlich das Geistige verschlungen hat, dass man keine Opfer gebracht hat, um ihre Kultur zu verbreiten und gründlicher zu machen, so liegt denn doch hierin offenbar ein Missverhältnis [vor].

Die Ursache dieses Zustandes ist, genau erwogen, nicht schwer zu begreifen. Die meisten unserer Staatsmänner haben aus ihrer Jugendzeit keinen Eindruck, keine Einsicht für Naturforschung zurückbehalten. Damals, sowie noch jetzt an vielen Orten, hielt sich jeder hohlköpfige Rechner für fähig, die Lehrsätze der Physik zu erläutern; von diesen rührt die Missachtung, die Verkenntung, der innere Ekel an der eigentlichen Naturforschung her. Die Chemie war Dienerin des Arztes, dem sie Purganzien und Brechmittel bereitete; eingepropft in die medizinischen Fakultäten konnte sie nicht zur Selbstständigkeit gelangen. Nur notdürftig lernte sie der Mediziner kennen, außer ihm und dem Pharmazeuten existierte sie nicht.

Die humanistischen Wissenschaften, die Sprachstudien haben bei uns von jeher das Übergewicht gehabt, sie sind es gewesen, welche einer ganzen Nation Hochmut und Eitelkeit auf Dinge eingeflößt haben, welche mit dem organischen Leben im Staat in keinem Zusammenhang stehen. ...

Die meisten unserer Staatsmänner kennen die Chemie und Physik nur aus dem sichtbaren Vorteil, den beide auf Gewerbe und Fabriken in fremden Ländern ausgeübt haben. Es lag natürlich nahe, sich dieser Vorteile zu bemächtigen; so, wie die Chemie früher dem Arzt untertan war, so benutzte man sie jetzt als Hebel der Industrie. Aber wie unvollkommen sind die Wege gewesen, die man eingeschlagen hat, um diese Zwecke zu erreichen! Als Mittel zur Geistesbildung, als Naturforschung im eigentlichsten Sinne des Wortes ist sie von dem Staat nie in Betracht gezogen worden.

Eine Masse von ganz unterrichteten Leuten betrachten die Chemie als eine in Regeln gebrachte Experimentierkunst, nützlich, um Soda und Seife zu machen, ein besseres Eisen und Stahl zu fabrizieren, um gute, solide Farben auf Seide und Baumwolle zu liefern, als Naturforschung kennen sie sie nicht. Wie sonderbar, dass der Ausdruck „Bildung“ bei einem wahrhaft erleuchteten Volk sich nur auf die Kenntnis der klassischen Sprachen, Geschichte und Literatur erstreckt!

(Liebig, Justus: Der Zustand der Chemie in Preußen. Annalen der Chemie und Pharmacie 34 (1840), 97 – 136, hier S. 102, 104. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

### Kommentar:

Liebig, der 1826 in Gießen mit großem Erfolg ein chemisch-pharmazeutisches Unterrichtslaboratorium eröffnet hatte und ein großer Propagandist der Chemie war, gibt im vorliegenden Zeitschriftenaufsatz einen kritischen Bericht über die Situation der Chemie in Preußen. In den hier ausgewählten Textabschnitten behandelt er allgemeinere Gesichtspunkte. Er beklagt sich darüber, dass in Preußen die klassischen Sprachen Griechisch und Lateinisch, Geschichte und Literatur als Bildungsgut zu sehr im Vordergrund ständen, während er an einer anderen Stelle in dem Aufsatz von dem Wert der humanistischen Bildung für die Jugend durchaus mit Hochachtung spricht. Liebig spielt hier auf den Neuhumanismus an, dessen Grundideen auf Wilhelm von Humboldt zurückgehen, der das preußische Unterrichtswesen reformierte. Nach diesem Leitbild, das sich an der Antike orientierte, sollten besonders die Geisteswissenschaften dazu beitragen, das Individuum in seiner Einmaligkeit zu formen. Erst allmählich setzte sich die Erkenntnis durch, dass auch die Naturwissenschaften einen Bildungsfaktor darstellten.

Liebig hatte nichts dagegen einzuwenden, dass Zoologie, Botanik, Mineralogie und Geologie als Naturwissenschaften gefördert wurden, bei denen es um „die Kenntnis der Form und Beschaffenheit“ ging. Die Chemie dagegen wurde stiefmütterlich behandelt, weil ihr Bildungswert nicht erkannt wurde. Die Chemie war bisher an der Universität eine Hilfswissenschaft der Medizin gewesen und als solche ein Lehrfach in der medizinischen Fakultät. Dem Arzt diene sie nur dazu – so behauptet Liebig –, um Abführmittel („Purganzien“) und Brechmittel herzustellen. Auch der Apotheker profitierte von der Chemie. Dann gab es noch die Chemie, mit deren Hilfe man Soda – nach dem Leblanc-Prozess – und Seife herstellen konnte, gutes Eisen und Stahl, natürliche Farbstoffe für Seide und Baumwolle – synthetische Farbstoffe wurden erst später erfunden. Dies sind alles Beispiele, die in das Gebiet der praktischen Chemie fallen.

Liebig meinte aber eine Chemie, die um der Naturkenntnis willen betrieben wurde. Sie sollte, wie er an anderer Stelle in seinem Aufsatz sagt, „die Erscheinungen studieren, um zu Schlüssen auf ihre Ursachen und Gesetze zu gelangen“. Seine Vorwürfe über den desolaten Zustand der Chemie in Preußen richteten sich aber nicht gegen die Hochschullehrer, sondern gegen die Politiker, die in ihrer Jugend nichts davon mitbekommen hätten, was Naturforschung bedeutete. Für die Ausbildung in einer wissenschaftlich betriebenen Chemie hielt er Universitätslaboratorien für die praktische Arbeit der Studenten für notwendig. In ganz Preußen gebe es kein einziges derartiges chemisches Laboratorium, wie er es in Gießen mit finanzieller Unterstützung des Großherzogtums Hessen betrieb. Vom preußischen Staat forderte er, dass er den Bau und Betrieb chemischer Universitätslaboratorien in seinem Herrschaftsbereich finanzieren solle. Er vergaß in diesem Zusammenhang nicht, darauf hinzuweisen, welchen Nutzen die wissenschaftliche Chemie für die chemischen Gewerbe und die chemische Industrie und allgemein für die Wirtschaft haben könne, obwohl er an einer anderen Stelle sagt, dass er weit davon entfernt sei, den Wert der Wissenschaften nur nach dem materiellen Nutzen für den einzelnen Bürger zu beurteilen.

### Text 2. Liebig: Chemiestudium in Gießen I

Ich kam nach Deutschland zurück, wo durch die Schüler von Berzelius, H. Rose, Mitscherlich, Magnus und Wöhler in der unorganischen Chemie bereits

ein großer Umschwung begonnen hatte, und, getragen durch die warme Empfehlung v. Humboldts wurde mir eine außerordentliche Professur der Chemie in Gießen in meinem einundzwanzigsten Jahr übertragen. Im Mai 1824 begann meine Laufbahn in Gießen.

Ich denke stets mit Freude an die achtundzwanzig Jahre zurück, die ich dort verlebte; es war wie eine höhere Fügung, die mich an die kleine Universität führte. An einer großen Universität oder an einem größeren Ort wären meine Kräfte zerrissen und zersplittert und die Erreichung des Zieles, nach dem ich strebte, sehr viel schwieriger, vielleicht unmöglich geworden; aber in Gießen konzentrierte sich alles auf die Arbeit, und diese war ein leidenschaftliches Genießen.

Das Bedürfnis eines Instituts, in welchem sich der Schüler in der chemischen Kunst unterrichten konnte, worunter ich die Vertrautheit mit den chemischen Operationen der Analyse und Gewandtheit in dem Gebrauch der Apparate verstehe, lag damals in der Luft, und so kam es denn, dass mit der Eröffnung meines Laboratoriums für den Unterricht in der analytischen Chemie und den chemischen Untersuchungsmethoden mir nach und nach Schüler von allen Seiten zuströmten.

Die größte Schwierigkeit hatte ich, als die Anzahl sich vermehrte, mit dem praktischen Unterricht selbst. Um viele auf einmal zu unterrichten, dazu gehörte ein geordneter Plan oder stufenweiser Weg, der erst ausgedacht und erprobt werden musste. Die Anleitungen, welche mehrere meiner Schüler später publizierten (Fresenius und Will), enthalten im Wesentlichen den Gang, der in Gießen befolgt wurde, mit geringen Abweichungen. Er ist jetzt beinahe in allen chemischen Laboratorien heimisch.

Die Darstellung von chemischen Präparaten war ein Gegenstand, dem ich ganz besondere Aufmerksamkeit zuwandte. Sie ist sehr viel wichtiger, als man gewöhnlich glaubt, und man wird häufiger Männer finden, die sehr gute Analysen machen können, als solche, welche imstande sind, auf die zweckmäßigste Weise ein reines Präparat darzustellen. Die Darstellung eines Präparats ist eine Kunst und dabei eine qualitative Analyse, und es gibt gar keinen anderen Weg, um sich mit den mannigfaltigen chemischen Eigenschaften eines Körpers bekanntzumachen, als wenn man denselben aus dem Rohmaterial zuerst darstellen und dann in seine zahlreichen Verbindungen überführen muss und diese damit kennenlernt. Durch die gewöhnliche Analyse erfährt man nicht, was für ein wichtiges Scheidungsmittel in ihrer geschickten Handhabung die Kristallisation ist, ebenso wenig den Wert der Bekanntschaft mit den Eigentümlichkeiten verschiedenartiger Lösungsmittel.

(Liebig, Justus: Eigenhändige biographische Aufzeichnungen. Mitgetheilt von Dr. Georg Frhr. von Liebig. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 23 (1890) (Referate, Patente, Nekrologe), 817 – 828, hier S. 824 – 825. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

### Kommentar:

In diesem Text, der erst Jahre nach Liebig's Tod veröffentlicht wurde, gibt er einen Rückblick auf sein Wirken in Gießen. Er hatte, finanziert durch ein Reisestipendium, in Paris studiert, hatte zusammen mit Gay-Lussac in seinem Privatlaboratorium gearbeitet und Alexander von Humboldt kennengelernt. Durch dessen Fürsprache wurde Liebig 1824 zum außerordentlichen Professor für Chemie in Gießen ernannt und wurde kurz darauf nach dem Tod des Lehrstuhlinhabers ordentlicher Professor. In einem Wachhaus der ehemaligen Gießener Garnison eröffnete er 1826 ein chemisch-pharmazeutisches Unterrichtslaboratorium, wo die Studenten nicht nur Vorlesungen hörten, sondern auch experimentell arbeiteten. Dabei ging es um die Ausführung von Analysen und die Darstellung chemischer Präparate.

In dem vorliegenden Textabschnitt spricht Liebig einleitend von dem Stand der anorganischen Chemie, wobei er hier noch einmal auf die alte Bezeichnung „unorganische Chemie“ zurückgreift. Die erwähnten Analysen beziehen sich auf die anorganischen Stoffe. Liebig deutet die Probleme an, die sich für die Analyse bei zunehmender Studentenzahl ergaben, da es noch keinen systematischen Plan für die Trennung und den Nachweis der chemischen Elemente gab. Carl Remigius Fresenius verfasste 1841 ein Werk *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse*, das sehr erfolgreich war, und aus der Feder von Heinrich Will, Liebig's Nachfolger in Gießen, stammt ein Werk mit ähnlichem Titel. Im übrigen Teil des Textes weist Liebig auf die außerordentliche Bedeutung der Darstellung chemischer Präparate für die Ausbildung hin. Durch die Reindarstellung eines Stoffes („Körpers“) aus seinem Rohmaterial und die Umwandlung in seine verschiedenen Verbindungen könne man seine chemischen Eigenschaften erst richtig kennenlernen.

### Text 3. Liebig: Chemiestudium in Gießen II

Eine organische Chemie, oder was man heute so nennt, bestand damals noch nicht. Thenard und Gay-Lussac, Berzelius, Prout, Döbereiner hatten zwar den Grund zu der organischen Analyse bereits gelegt, aber selbst die großen Untersuchungen von Chevreul über die fetten Körper erregten viele Jahre hindurch nur geringe Aufmerksamkeit. Die unorganische Chemie nahm noch allzu viele und zwar die besten Kräfte in Anspruch.

Meine in Paris gewonnene Richtung war eine andere. Durch die Arbeit, welche Gay-Lussac mit mir über das Knallsilber gemacht hatte, wurde ich mit der organischen Analyse vertraut, und ich sah sehr bald, dass aller Fortschritt in der organischen Chemie wesentlich von ihrer Vereinfachung abhängig sei; denn man hat es in ihrem Gebiet nicht mit verschiedenartigen Elementen, die sich in ihren Eigentümlichkeiten erkennen lassen, sondern immer mit denselben Elementen zu tun, deren Verhältnis und Anordnung die Eigenschaften der organischen Verbindungen bestimmt. Was in der unorganischen Chemie eine Reaktion war, musste in der organischen eine Analyse sein.

Die ersten Jahre meiner Laufbahn in Gießen verwendete ich beinahe ausschließlich auf die Verbesserung der Methoden der organischen Analyse, und mit den ersten Erfolgen begann jetzt an dieser kleinen Universität eine Tätigkeit, wie sie die Welt noch nie gesehen hatte. Für die Lösung unzähliger Fragen, die sich an die Pflanzen und Tiere knüpfen, an ihre Bestandteile und an

die Vorgänge ihrer Umwandlung in den Organismen, führte ein gütiges Geschick in Gießen die talentvollsten jungen Männer aus allen Ländern Europas zusammen, und man kann sich denken, welch eine Fülle von Tatsachen und Erfahrungen durch so viele Tausende von Experimenten und Analysen an mich kam, welche jährlich und viele Jahre lang von zwanzig und mehr unermüdlich tätigen und geschickten jungen Chemikern ausgeführt wurden.

Ein eigentlicher Unterricht im Laboratorium, den geübte Assistenten besorgten, bestand nur für die Anfänger. Meine speziellen Schüler lernten nur im Verhältnis, als sie mitbrachten, ich gab die Aufgaben und überwachte die Ausführung; wie die Radien eines Kreises hatten alle ihren gemeinschaftlichen Mittelpunkt. Eine eigentliche Anleitung gab es nicht; ich empfing von jedem einzelnen jeden Morgen einen Bericht über das, was er am vorhergehenden Tag getan hatte, sowie seine Ansichten über das, was er vorhatte; ich stimmte bei oder machte meine Einwendungen, jeder war genötigt, seinen eigenen Weg selbst zu suchen. In dem Zusammenleben und steten Verkehr miteinander, und indem jeder teilnahm an den Arbeiten aller, lernte jeder von dem andern. Im Winter gab ich wöchentlich zweimal eine Art von Übersicht über die wichtigsten Fragen des Tages. Es war zum großen Teil ein Bericht über meine und ihre eigenen Arbeiten, in Verbindung gebracht mit den Untersuchungen anderer Chemiker.

Wir arbeiteten, wenn der Tag begann, bis zur sinkenden Nacht; Zerstreuungen und Vergnügungen gab es in Gießen nicht. Die einzigen Klagen, die sich stets wiederholten, waren die des Dieners (Aubel), welcher am Abend, wenn er reinigen sollte, die Arbeitenden nicht aus dem Laboratorium bringen konnte. Die Erinnerung an ihren Aufenthalt in Gießen erweckt, wie ich häufig hörte, bei den meisten meiner Schüler das wohlthuende Gefühl der Befriedigung über ein wohl angewendete Zeit.

(Liebig, Justus: Eigenhändige biographische Aufzeichnungen. Mitgeteilt von Dr. Georg Frhr. von Liebig. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 23 (1890) (Referate, Patente, Nekrologe), 817 – 828, hier S. 826 – 827. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

In den ersten drei Abschnitten des Textes befasst sich Liebig mit der organischen Chemie, die noch nicht die dominierende Rolle wie in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts hatte, sondern zu Beginn der Gießener Zeit noch in ihren Anfängen stand. Die Definition der organischen Chemie umfasste damals nicht nur die organischen Verbindungen im heutigen Sinne, sondern auch die Untersuchung der Teile der Pflanzen und Tiere und die chemischen Prozesse in den Organismen. Bei den erwähnten Untersuchungen von Chevreul über die „fetten Körper“ handelte es sich um die Aufklärung des chemischen Aufbaus der Fette.

Liebig kommt dann auf den besonderen Charakter der organischen Chemie zu sprechen. Hier handelt es sich nicht, wie in der anorganischen Chemie, um eine Vielzahl von Elementen, sondern immer um dieselben (Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff), die sich in den Verbindungen durch Mengenverhältnis und Anordnung voneinander unterscheiden. Um das Mengenverhältnis zu bestimmen und dar-

aus eine Bruttoformel abzuleiten, war eine Analyse, und zwar eine quantitative Analyse, erforderlich. Für diese quantitative Analyse entwickelte er 1831 den sogenannten „Kaliapparat“, mit dessen Hilfe man den Gehalt organischer Verbindungen an Kohlenstoff und Wasserstoff relativ schnell und einfach bestimmen konnte.

In den letzten beiden Abschnitten erfährt man etwas über den Verlauf des Chemiestudiums in Gießen. Die Anfänger wurden im Laboratorium von einem Assistenten betreut, während die fortgeschrittenen Studenten unter der Obhut von Liebig selbst standen. Sie erhielten von ihm ein Thema aus seinem Forschungsbereich, das sie weitgehend selbständig bearbeiteten. Liebig ließ sich täglich berichten und gab Anregungen für den weiteren Verlauf der Forschungsarbeiten. Außerdem veranstaltete er im Wintersemester zweimal wöchentlich Kolloquien, wobei er über seine eigenen Arbeiten und die seiner fortgeschrittenen Studenten berichtete und diese mit den Untersuchungen anderer Chemiker in Zusammenhang brachte. In wenigen Sätzen skizziert Liebig ein lebendiges und anschauliches Bild von dem Arbeitseifer und Zusammengehörigkeitsgefühl seiner fortgeschrittenen Studenten.

#### **Text 4. Kolbe: Neubau des chemischen Laboratoriums in Leipzig I**

Von den aufgezählten Universitätsneubauten wurde das chemische Laboratorium zuerst in Angriff genommen, im Herbst 1867, und war schon im Herbst 1868 vollendet. Es liegt gerade der Stelle gegenüber, wo die aus der Johannisvorstadt heraufkommende Thalstraße in die Waisenhausstraße einmündet, und bedeckt dort auf dem 70 Meter breiten und 72 Meter tiefen, also etwa 5040 Quadratmeter großen Grundstück einen Flächenraum von circa 2330 Quadratmetern. Den übrigen Flächenraum nehmen die zwei Höfe und der rings um das Gebäude sich herumziehende Garten ein. ...

Das Vordergebäude. Die westliche Hälfte desselben vom Keller bis zum Dach dient dem Institutsdirektor zur Wohnung. Die andere Hälfte hat im Souterrain die Wohnung des Hausmannes, im Parterre die Wohnzimmer von drei Assistenten nebst einem kleinen Hörsaal für etwa 60 Zuhörer; in der Etage ein großes Zimmer zu eudiometrischen Arbeiten, ein anderes zu Spektral- und photometrischen Versuchen, ein drittes zur Beherbergung physikalisch-chemischer Apparate und das Privatlaboratorium des Direktors mit anstoßendem Sprech- und Waagezimmer.

Der anstoßende lange Flügel enthält in der Etage und dem Parterre zusammen sechs große Arbeitssäle für 130 Praktikanten nebst zwei Glashallen und einem oben offenen freien Raum zum Arbeiten im Sonnenlicht mit Gas- und Wasserleitung, ferner je einen Raum für Arbeiten mit Schwefelwasserstoffgas, zwei Arbeitszimmer für Assistenten und zwei kleine Vorratsräume. Im Souterrain liegen drei den darüber befindlichen Arbeitssälen korrespondierende gewölbte Räume. Der eine von ihnen enthält ein großes Warenlager, aus welchem sowohl das Laboratorium wie auch die Praktikanten ihre chemischen Utensilien entnehmen, der andere beherbergt die großen Säure- und diverse andere Vorräte des Laboratoriums, der dritte ist zu einem Laboratorium eingerichtet mit Glühofen, eingemauertem großen kupfernen Kessel und Kondensationsvorrichtung für Wasserdämpfe zur Gewinnung des destillierten Wassers.

In eben diesem Souterrain befinden sich noch verschiedene andere kleinere Räume. In einem von ihnen steht der Behälter zum Aufbewahren von Eis, in einem zweiten der große Schwefelwasserstoffgasometer, in einem dritten wird das Schwefelwasserstoffgas entwickelt etc.

(Kolbe, Hermann (Hrsg.): Das Chemische Laboratorium der Universität Leipzig und die seit 1866 darin ausgeführten chemischen Untersuchungen. Braunschweig 1872, S. XV – XVII. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Der Neubau des chemischen Instituts in Leipzig fällt in eine Periode, in der aufwendige „Chemiepaläste“ errichtet wurden, die innen nach modernsten Gesichtspunkten eingerichtet wurden, außen mit einer historisierenden Fassade versehen waren. Die chemischen Institute in Bonn, Berlin und Leipzig waren die ersten Bauten dieser Art. Sie hießen damals noch nicht Institute, sondern sowohl das gesamte Gebäude als auch der Arbeitsraum für die Ausführung der Experimente wurde Laboratorium genannt. Der im Text erwähnte „Institutsdirektor“ ist eines der frühen Beispiele für eine Verwendung des Wortes Institut. Die sächsische Regierung hatte ein Gelände mit zahlreichen Kleingärten vorgesehen, wo ein großes Universitätsviertel mit allen naturwissenschaftlichen und medizinischen Instituten entstehen sollte. Das chemische Institut war das erste, das fertiggestellt wurde.

Hermann Kolbe, der 1865 auf den Lehrstuhl für Chemie in Leipzig berufen worden war, war selbstverständlich maßgebend am Bau und der Einrichtung des Instituts beteiligt. Es handelte sich um einen unterkellerten zweistöckigen Bau mit einem Grundriss von etwa 48 x 60 m. Im Vordergebäude befanden sich die Wohnung des Direktors, des Hausmeisters und Wohnräume für die Assistenten. An das Hauptgebäude schloss sich links ein langer Seitenflügel an, der im Erdgeschoss und 1. Stock insgesamt sechs große Praktikumsräume für 130 Studenten enthielt, ferner unter anderem zwei Räume mit Glasdach, einen oben offenen Raum und zwei Arbeitsräume für die Assistenten.

### **Text 5. Kolbe: Neubau des chemischen Laboratoriums in Leipzig II**

Der dem Vordergebäude parallel laufende kürzere Mittelbau umschließt das große Treppenhaus nebst den Zugängen zu den Laboratoriumssälen und zum Auditorium, zwei Waagenzimmer, deren eines zugleich die Bibliothek enthält, Zimmer zur Ausführung organischer Verbrennungsanalysen, eines zum Überhitzen von Flüssigkeiten in hermetisch verschlossenen Röhren, ein anderes für die Luftpumpen, ferner eine Werkstatt, Vorratzzimmer, Waterclosets etc. und im Souterrain zwei Dampfkessel nebst Kohlenkeller und diversen anderen Kellerräumen.

Der mit diesem Mittelbau wiederum parallel laufende dahinter liegende Flügel, welcher nur Parterreräume besitzt, enthält einen langen Saal mit den Sammlungen für die chemischen Vorlesungen, ein Zimmer zur Beherbergung des großen Sauerstoffgasometers, des Wassertrommelgebläses, einer starken galvanischen Batterie etc., sodann das Zimmer zu den Vorbereitungen für die Experimentalvorlesungen. Hieran schließt sich unmittelbar das diesen Flügel



mit dem Mittelbau verbindende große Auditorium mit Garderobezimmer an, welches für etwa 160 Zuhörer bequeme Sitzplätze hat und von zwei Seiten durch acht große Fenster eine Fülle von Licht bekommt. Alle Räume des Laboratoriums, mit Ausnahme der bewohnten Zimmer, werden mit Wasserdampf geheizt. ...

Demnach ist das Leipziger Laboratorium weitaus das größte in Deutschland. Es enthält gerade so viele Arbeitsplätze für die chemischen Praktikanten wie die beiden neuen großen Laboratorien in Berlin und Bonn zusammengenommen, ohne jedoch einen auch nur annähernd zu vergleichenden Kostenaufwand verursacht zu haben.

[Fußnote hierzu:] Das neue Laboratorium in Bonn mit 60 Arbeitsplätzen hat exclusive der innern Ausstattung mit chemischen Apparaten und Utensilien über 120.000 Taler und das Berliner Laboratorium mit 70 Plätzen, ebenfalls ohne innere Einrichtung, 200.000 Taler gekostet. Das Leipziger Laboratorium hat inclusive der innern Ausstattung, auch aller chemischen Apparate und Utensilien, einen Kostenaufwand von nicht ganz 100.000 Talern verursacht.

(Kolbe, Hermann (Hrsg.): Das Chemische Laboratorium der Universität Leipzig und die seit 1866 darin ausgeführten chemischen Untersuchungen. Braunschweig 1872, S. XVII – XIX. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Von dem in vorigen Quellentext erwähnten linken langen Seitenflügel gingen nach rechts ein kleinerer Mittelbau und dahinter ein einstöckiges Gebäudeteil ab, die folglich parallel zum Vordergebäude verliefen. Der Mittelbau enthielt unter anderem ein großes Treppenhaus und Zugänge zu den Praktikumsräumen und zum Hörsaal. Im hinteren Gebäudeteil war der wichtigste Teil der große Hörsaal, der Sitzplätze für 160 Hörer hatte.

Interessant ist, was Kolbe über den finanziellen Aspekt des Neubaus berichtet, den er mit konkreten Zahlen unterlegt. Im Jahr 1868 wurden drei große chemische Institutsneubauten fertiggestellt: in Bonn für August Kekulé, in Berlin für August Wilhelm Hofmann und in Leipzig für Kolbe. Das Leipziger Institut hatte so viele Praktikumsplätze wie Bonn und Berlin zusammen und hatte vergleichsweise weniger Kosten verursacht.

## **Text 6. Gattermann: Darstellung eines organischen Präparats**

6. Reaktion: Darstellung eines Säureesters aus Säure und Alkohol. Beispiel: Essigsäureäthylester aus Essigsäure und Äthylalkohol.

Ein Kolben von ½ Liter Inhalt wird mit einem doppelt durchbohrten Korken versehen, in dessen einer Bohrung sich ein Tropftrichter befindet, während durch die zweite ein Verbindungsrohr führt, welches andererseits mit einem langen absteigenden Kühler verbunden ist. Man füllt in den Kolben eine Mischung von 50 ccm Alkohol und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt im Ölbad auf 140° (Thermometer in das Öl eintauchend) und lässt, sobald

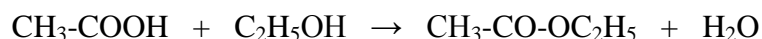
diese Temperatur erreicht ist, durch den Tropftrichter allmählich eine Mischung von 400 ccm Alkohol und 400 ccm Eisessig hinzufließen, und zwar in demselben Maße, wie der sich bildende Essigester überdestilliert. Das Destillat wird zur Entfernung der mit übergerissenen Essigsäure in einem offenen Kolben so lange mit nicht zu verdünnter Sodalösung geschüttelt, bis die obere Schicht blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. Man trennt dann in einem Scheidetrichter die beiden Schichten, filtriert die obere durch ein trockenes Faltenfilter und schüttelt sie zur Entfernung des Alkohols mit einer Lösung von 100 g Chlorcalcium in 100 g Wasser durch. Es werden dann wiederum beide Schichten im Scheidetrichter getrennt, die obere mit gekörntem Chlorcalcium getrocknet und dann auf dem Wasserbad rektifiziert. Siedepunkt 78°. Ausbeute ca. 80 – 90 % der Theorie.

(Gattermann, Ludwig: Die Praxis des organischen Chemikers. Leipzig 1894, S. 123. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Gattermann schuf mit seiner *Praxis des organischen Chemikers* ein Werk, das viele Auflagen erlebte und noch in den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts im Chemiestudium den Studenten als Leitfaden für die Darstellung leichterer bis mittelschwerer organischer Präparate („Gattermann-Präparate“) diente. Im allgemeinen Teil beschreibt Gattermann die chemischen Grundoperationen und Methoden der organisch-chemischen Analyse. Der spezielle Teil enthält, systematisch nach Stoffgruppen geordnet, Rezepte zur Darstellung organischer Verbindungen. Auf jedes Rezept folgt ein Textteil mit allgemeinen Informationen über die betreffende Stoffklasse.

Im vorliegenden Text geht es um die Umsetzung von Essigsäure mit Äthylalkohol zu Essigsäureäthylester. Die entsprechende Reaktionsgleichung lautet:



Der gebildete Essigester wird bei laufender Reaktion überdestilliert. Das Destillat wird durch Ausschütteln mit einer Natriumcarbonat-Lösung von Essigsäure und mit einer Calciumchlorid-Lösung von Alkohol befreit. Schließlich wird das mit granuliertem Calciumchlorid getrocknete Destillat rektifiziert, d.h. vorsichtig destilliert, um etwaige Verunreinigungen von ähnlichem Siedepunkt zu entfernen.

### **Text 7. Fittig: Bedeutung und Erfolge der wissenschaftlichen Chemie**

Die praktische Verwendung der Ergebnisse chemischer Forschung hat aber auch wesentlich dazu beigetragen, unsern Nationalwohlstand zu heben, und dank der rechtzeitigen Fürsorge der deutschen Regierungen für die Pflege der chemischen Wissenschaft hat Deutschland in dieser Hinsicht einen so großen Vorsprung, ein so gewaltiges Übergewicht über alle anderen Nationen gewonnen, dass selbst die eifrigsten Bestrebungen Englands, mit uns den Wettkampf aufzunehmen, bislang erfolglos geblieben sind. Ich brauche nur zu erinnern an die Statistik, welche in der vorjährigen Session des preußischen Abgeordnetenhauses zur Sprache gekommen ist, um die Bedeutung der Chemie als Förderin des nationalen Wohlstands darzutun. 606 Millionen Mark betrug im Jahr 1891 der Wert der durch die chemische Industrie in Deutsch-

land erzeugten Produkte. In 5273 Betrieben wurden mehr als 100.000 Arbeiter von ihr beschäftigt, und sie zahlte an diese allein an Arbeitslohn 83,8 Millionen Mark.

Von dieser gewaltigen Industrie, die heute die ganze Welt mit ihren Produkten versorgt, war vor 50 Jahren in Deutschland so gut wie nichts vorhanden. Sie basiert in letzter Instanz auf dem kleinen chemischen Lehrinstitut, welches Liebig 1828 in Gießen eröffnete, dem anfangs langsam, dann rascher und in immer mehr vervollkommenem Zustand die Pflegestätten wissenschaftlich chemischer Forschung an allen deutschen Hochschulen folgten. ...

Aber sehr viel größer noch als der materielle ist der ideelle Nutzen, denn in diesen unseren deutschen Instituten hat in erster Linie die großartige Entwicklung der chemischen Wissenschaft stattgefunden. Ohne Prahlerei, ohne jede nationale Überhebung können wir behaupten – und jede andere Nation wird uns das willig zugestehen –, dass an der Erweiterung, welche in den letzten 50 Jahren die Kenntnis der chemischen Vorgänge erfahren hat, unserm kleinen Vaterland ein größerer Anteil zusteht als der ganzen übrigen Welt zusammen genommen.

(Fittig, Rudolph: Ziele und Erfolge der wissenschaftlich chemischen Forschung (Rektoratsrede in Straßburg 1895). – In: Das Stiftungsfest der Kaiser-Wilhelms-Universität Straßburg am 1. Mai 1895. Straßburg 1895, S. 19 – 36, hier S. 22 – 24. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Das Stiftungsfest der Universität Straßburg und der damit verbundene Rektoratswechsel war für Fittig, der dort seit 1876 eine Professur für Chemie hatte, eine gute Gelegenheit, um in der Rektoratsrede die Bedeutung seines Faches hervorzuheben. Dabei legte er den Akzent ganz auf die Chemie als Wissenschaft. In dem ersten Textabschnitt geht er auf die große Bedeutung der wissenschaftlichen Chemie für die chemische Industrie und die Förderung des nationalen Wohlstands ein. Im letzten Abschnitt kommt er auf die an den Hochschulen betriebene Chemie als Wissenschaft zu sprechen, deren Methoden und Ziele er im weiteren Verlauf seiner Rede ausführlicher erläutert. Im übrigen Teil der Rektoratsrede skizziert er die Entwicklung der Chemie im 19. Jahrhundert, wobei die Namen von Dalton, Berzelius, Liebig und Wöhler erwähnt werden.

Aus dem Text spricht nationale Überheblichkeit, auch wenn Fittig das Gegenteil behauptet. Bei der chemischen Industrie betont er, dass sie in ihrer Bedeutung alle anderen Nationen, auch England, bei Weitem übertreffe und die ganze Welt mit ihren Produkten versorge. Von der Chemie als Wissenschaft sagt er, dass der Zuwachs an Wissen in Deutschland im letzten halben Jahrhundert größer sei als in der ganzen restlichen Welt. Er weist auf das „kleine Vaterland“ hin, das dies alles zustande gebracht habe, und auf das kleine Liebigsche Institut in Gießen, von dem diese Entwicklung ausgegangen war.

### Text 8. Nobel: Stiftung des Nobelpreises

Mit dem ganzen Rest meines realisierbaren Vermögens ist folgendermaßen zu verfahren: Das von den Nachlasspflegern in sicheren Wertpapieren anzulegende Kapital soll einen Fonds bilden, dessen jährliche Zinsen als Preise denen zuerteilt werden, die im verflossenen Jahr der Menschheit den größten Nutzen gebracht haben. Die Zinsen werden in fünf gleiche Teile geteilt, von denen zufällt: ein Teil dem, der auf dem Gebiet der Physik die wichtigste Entdeckung oder Erfindung gemacht hat; ein Teil dem, der die wichtigste chemische Entdeckung oder Verbesserung gemacht hat; ein Teil dem, der die wichtigste Entdeckung auf dem Gebiet der Physiologie oder der Medizin gemacht hat; ein Teil dem, der in der Literatur das Beste in idealistischer Richtung geschaffen hat; ein Teil dem, der am meisten oder am besten für die Verbrüderung der Völker gewirkt hat, für die Abschaffung der Verminderung der stehenden Heere sowie für die Veranstaltung und Förderung von Friedenskongressen.

Die Preise für Physik und Chemie werden von der Schwedischen Akademie der Wissenschaften verteilt; die für physiologische oder medizinische Arbeiten vom Karolinischen Institut in Stockholm; die für Literatur von der Akademie in Stockholm und die für die Eifrigsten im Kampf um den Frieden von einem Ausschuss von fünf Personen, die vom norwegischen Storting gewählt werden. Es ist mein ausdrücklicher Wille, dass bei der Preisverteilung keinerlei Rücksicht auf die Nationalität genommen werden darf, so dass nur der Würdigste den Preis erhält, ob er nun Skandinavier ist oder nicht.

Paris, den 27. November 1895  
Alfred Bernhard Nobel

(Nobel, Alfred: Testament. – Abgedr. in: Nobel Foundation (Hrsg.): Nobel – The Man and his Prizes. Stockholm 1950, S. 11. – Dtsch.: Hartmann, Hans: Lexikon der Nobelpreisträger. Frankfurt am Main und Berlin 1967, S. 10)

Kommentar:

Der Nobelpreis ist unter den Naturwissenschaftlern nach wie vor die höchste Auszeichnung. Nobel stiftete ihn aus den Zinsen seines Vermögens, das er sich unter anderem durch die Erfindung und Fabrikation von Dynamit erworben hatte. Infolge von Auseinandersetzungen wegen der Ausführung des Testaments nach dem Tod von Nobel im Jahr 1896 wurde der erste Nobelpreis erst 1901 verliehen. Schon im folgenden Jahr wurde einer der Preise unter zwei Naturwissenschaftlern aufgeteilt. Chemisch relevante Themen, die mit dem Nobelpreis honoriert wurden, betrafen nicht nur den Nobelpreis für Chemie, sondern auch für Physik und in späteren Jahren für Physiologie und Medizin.

## 10 Physikalische Chemie

### Text 1. Lavoisier: Unterscheidung zwischen normaler Lösung (solution) und chemischer Reaktion (dissolution)

Man hat in der Chemie lange Zeit die Lösung und die Auflösung miteinander verwechselt, und man bezeichnete mit demselben Namen die Aufspaltung der Teile eines Salzes in einer Flüssigkeit wie dem Wasser und die Aufspaltung eines Metalls in einer Säure. Einige Überlegungen über die Ergebnisse dieser beiden Operationen werden erkennen lassen, dass man sie nicht miteinander verwechseln kann.

Bei der Lösung der Salze sind die Teilchen einfach voneinander entfernt, aber weder das Salz noch das Wasser erleiden irgendeine Zersetzung, und man kann das eine und das andere in derselben Menge wie vor der Operation zurückgewinnen. Man kann sagen, dass dasselbe bei der Auflösung der Harze in Alkohol oder den „geistigen“ Lösungsmitteln der Fall ist. Bei der Auflösung der Metalle dagegen findet immer eine Zersetzung entweder der Säure oder des Wassers statt, das Metall oxidiert sich und geht in den Zustand des Oxids über, eine gasförmige Substanz entwickelt sich, so dass eigentlich keine der Substanzen sich nach der Auflösung noch in demselben Zustand befindet, in dem sie es vorher war.

(Lavoisier, Antoine Laurent: *Traité élémentaire de chimie*. Bd. 2. Paris 1789, S. 423 – 424. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Lavoisier war der erste, der sich in seinem Lehrbuch von dem pauschalen Gebrauch des Begriffs „Lösung“ distanzierte und klar zwischen einer normalen Lösung und einer chemischen Reaktion unterschied. Den ersteren Vorgang nannte er „Lösung“ (französ. *solution*), den zweiten „Auflösung“ (*dissolution*). Die Unterscheidung ist möglich, wenn man auf das Ergebnis dieses Prozesses schaut. Bei der „Lösung“, z.B. eines Salzes in Wasser, werden nur die Teilchen (*molécules*) des Salzes voneinander entfernt, aber weder das Salz noch das Wasser wird zersetzt, und beide können z.B. durch Eindampfen unverändert zurückgewonnen werden, und zwar quantitativ. Bei der „Auflösung“, z. B. eines Metalls in einer Säure, wird die Säure oder das Wasser zersetzt, das Metall wird oxidiert, und es entwickelt sich ein Gas – kurz gesagt bleibt nichts mehr im ursprünglichen Zustand. Im Zusammenhang mit der Auflösung von Harzen in Alkohol vergisst er allerdings seine eigene Nomenklatur, wenn er hier von einer Auflösung spricht. Was er mit den „geistigen“ Lösungsmitteln (*dissolvans spiritueux*) meint, ist nicht ganz klar; jedenfalls muss es sich um leichtflüchtige Flüssigkeiten handeln, in denen Harze löslich sind.

### Text 2. Thomsen: „Wärmetönung“ als Maß für die chemische Affinität

Mit dem Ausdruck „Affinität“ bezeichnet man die Kraft, welche die Bestandteile einer Verbindung zusammenhält. Soll eine Verbindung zersetzt werden, es sei entweder direkt, durch den Einfluss der Wärme, der Elektrizität, des Lichtes usw. oder durch einen hinzugefügten Körper, so muss die Affinität

überwunden werden; es ist ein Kraftaufwand nötig, dessen Größe von der Stärke der Affinität abhängig ist.

Denken wir uns einerseits eine Verbindung zersetzt in ihre Bestandteile, andererseits diese Bestandteile wieder zur ursprünglichen Verbindung vereinigt, so haben wir zwei entgegengesetzte Prozesse, deren Anfang und Ende umgekehrt gleich sind. Es ist also einleuchtend, dass die Größe der Kraft, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Verbindung zu zersetzen, der gleich sein muss, welche entwickelt wird, wenn die fragliche Verbindung sich wieder aus ihren getrennten Bestandteilen bildet.

Die Größe der Kraft, welche sich bei der Bildung einer Verbindung entwickelt, können wir aber nach einem absoluten Maß bestimmen; sie ist gleich der Wärmemenge, welche sich bei der Bildung der Verbindung entwickelt. Um also eine Verbindung zu zersetzen, um die Affinität zu überwinden, ist eine Kraft notwendig, deren Größe durch die Wärmetönung gemessen werden kann, die bei der Bildung der Verbindung aus ihren fraglichen Bestandteilen in Erscheinung tritt.

Die Affinität zweier Körper zeigt sich durch das Vermögen, sich miteinander unmittelbar verbinden zu können; findet die Vereinigung statt, dann entwickelt sich eine der Affinität der Körper entsprechende Wärmemenge. Wenn dagegen keine Affinität oder vielmehr eine Abneigung zwischen den Körpern besteht, ist eine Verbindung direkt nicht darzustellen. Es ist dazu eine Kraft erforderlich, deren Größe der Abneigung der Elemente entspricht. Sind aber einmal solche Verbindungen auf Umwegen dargestellt, so sind sie leicht und direkt zersetzbar; sie ähneln dem Kegel, der auf seiner Spitze steht und der durch den geringsten Stoß aus seiner Stellung fällt. Die Zersetzung geschieht unter Entwicklung einer Kraft, deren Größe der gleich ist, welche bei der Bildung der Verbindung latent wird. ...

Da aber die chemische Kraft, indem sie sich entwickelt, unter gewöhnlichen Umständen sich als eine Wärmeentwicklung zeigt, so folgt, dass jede chemische Zersetzung dieser Art von einer Wärmeentwicklung begleitet sein wird. Fassen wir aber diesen Satz mit dem vorhergehenden zusammen, so erhalten wir folgenden allgemeinen Schluss: Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet.

(Thomsen, Julius: Die Grundzüge eines thermo-chemischen Systems. Annalen der Physik und Chemie 92 (1854), 34 – 57, hier S. 34 – 36. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Thomsen befasst sich in diesem Text mit dem Zusammenhang zwischen der Affinität und der Reaktionswärme. Die Affinität definierte er als die Kraft, welche die Bestandteile einer chemischen Verbindung zusammenhält. Wurde sie in diese Bestandteile zerlegt, dann musste die dafür aufgewendete Kraft gleich derjenigen Kraft sein, die bei der Vereinigung der Bestandteile frei wurde.

Nun machte er einen gedanklichen Sprung, indem er postulierte, dass die Kraft, welche der Affinität entsprach, der abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemenge proportional sei. In einer Veröffentlichung aus dem Jahr davor hatte er Wärmeentwicklung und Wärmeabsorption begrifflich zusammengefasst und als „Wärmetönung“ (dän. *varmetoning*) bezeichnet. Wenn sich zwei Körper – es ist der traditionelle Begriff für Stoff oder Substanz – miteinander verbinden, entwickelt sich eine Wärmemenge, die der Affinität dieser Körper entspricht. Analoges gilt für die Zerlegung einer Verbindung in ihre Bestandteile. Nachdem er in dem ausgelassenen Textabschnitt noch einmal auf Zusammenhänge zwischen Kraft und Affinität eingeht, beschließt er seine Überlegungen mit dem Satz, dass ganz allgemein jede rein chemische Reaktion mit einer Wärmeentwicklung verbunden sei.

Marcellin Berthelot befasste sich seit 1865 mit Zusammenhängen zwischen Reaktionswärme und Affinität und kam dabei zu ähnlichen Ergebnissen wie Thomsen. Die Aussage, dass die Reaktionswärme ein Maß für die Affinität ist, wurde später als Thomsen-Berthelotsches Prinzip bezeichnet. Die Gültigkeit dieses Prinzips wurde bald in Zweifel gezogen. Jacobus Henricus van't Hoff wies aber 1884 nach, dass es unter besonderen Umständen doch gültig ist, und zwar am absoluten Nullpunkt.

### **Text 3. Graham: Eigenschaften kolloider Substanzen; Prägung des Begriffs „Kolloid“**

Die in Bezug auf die Diffusion verhältnismäßig „fixe“ Klasse wird durch eine andere Kategorie chemischer Substanzen repräsentiert, die durch ihre Unfähigkeit zu kristallisieren gekennzeichnet sind und die äußerst langsam [diffundieren]. Zu den Letzteren gehören hydratisierte Kieselsäure, hydratisierte Tonerde und andere metallische Peroxide der Klasse der Tonerden, wenn sie in der löslichen Form existieren, ferner Stärke, Dextrin und die Gummiarten, Karamel, Tannin, Albumin, Leim, Extrakte von pflanzlichen und tierischen Stoffen. Geringeres Diffusionsvermögen ist nicht die einzige Eigenschaft, welche diese eben aufgezählten Körper gemeinsam besitzen. Sie sind [auch] durch den gallertartigen Charakter ihrer Hydrate ausgezeichnet. Obwohl oft weitgehend in Wasser löslich, werden sie durch eine äußerst schwache Kraft in Lösung gehalten.

Sie erweisen sich als Säuren und Basen und bei all den gewöhnlichen chemischen Verwandtschaften als außerordentlich reaktionsträge. Aber andererseits scheint ihr besonderer physikalischer Aggregatzustand mit der erwähnten chemischen Indifferenz bei denjenigen Substanzen erforderlich zu sein, welche bei den organischen Prozessen des Lebens vermitteln können. Die plastischen Elemente des tierischen Körpers gehören zu dieser Klasse. Da Leim von diesem Typ zu sein scheint, schlage ich vor, die Substanzen dieser Klasse als „Kolloide“ zu bezeichnen und von ihrem besonderen Aggregatzustand als dem „kolloiden Zustand der Materie“ zu sprechen. Dem kolloiden ist der kristalline Zustand entgegengesetzt. Substanzen, welche die letztere Form bevorzugen, sollen als „Kristalloide“ klassifiziert werden. Der Unterschied beruht zweifellos auf der innersten Molekülstruktur.

(Graham, Thomas: Liquid Diffusion Applied to Analysis. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Sect. A, 151 (1861), 183 – 224, hier S. 183. – Dtsch.: Anwendung der Diffusion der Flüssigkeiten zur Analyse. Annalen der Che-

mie und Pharmacie 121 (1862), 1 – 77, hier S. 2. - Dtsch. in: Abhandlungen über Dialyse (Kolloide). Drei Abhandlungen. Hrsg. von E. Jordis (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 179). Leipzig 1911, S. 3 – 64, hier S. 4. – Eigene Übersetzung unter Verwendung der Übersetzung von 1862)

Kommentar:

Graham ist der Begründer der Kolloidchemie. Eingangs spricht er in seinem Aufsatz von der Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Substanzen wie Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Zucker und Alkohol. Er vergleicht sie wegen ihres Diffusionsvermögens mit den „flüchtigen“ Stoffen. Hier setzt der vorliegende Quellentext ein. Die Substanzen der Stoffklasse, die er im Folgenden beschreibt, sind wegen ihrer sehr geringen Diffusionsgeschwindigkeit mit den „fixen“, d.h. nicht-flüchtigen Stoffen vergleichbar. Im Gegensatz zur erstgenannten Klasse können sie keine Kristalle bilden. Graham gibt Beispiele für derartige Substanzen an, die er in seinem Aufsatz näher untersucht.

Er nennt weitere charakteristische Eigenschaften dieser Stoffklasse. Ihre Hydrate haben einen gallertartigen Charakter. Die von ihm beobachtete Tatsache, dass sie aus ihren Lösungen durch Salze leicht ausgeflockt werden, erklärte er dadurch, dass diese durch eine äußerst schwache Kraft in Lösung gehalten würden. Sie zeigten bei allen chemischen Reaktionen eine nur sehr geringe Affinität (Das Wort *relation* wurde hier mit Verwandtschaft im Sinne von Affinität übersetzt.). Er nahm an, dass sie bei den Lebensprozessen eine vermittelnde Rolle spielten.

Da er den Leim als typischen Vertreter betrachtete, bezeichnete er die Substanzen dieser Klasse als „Kolloide“ (engl. *colloids*, von griech. *kolla*, Leim) und sprach vom „kolloiden Zustand der Materie“ (*colloidal condition of matter*). Substanzen, die im Gegensatz zu den Kolloiden Kristalle bilden konnten, nannte er „Kristalloide“ (*crystalloids*). Er äußerte die Ansicht, dass der kolloide Zustand auf die Molekülstruktur zurückzuführen sei. Gegen Ende seines Aufsatzes widmete er dieser Thematik einige Seiten und vermutete, dass sich ein kolloides Molekül aus einer Anzahl kleinerer kristalloider Moleküle zusammensetzte.

#### **Text 4. Guldberg, Waage: Gleichung für den Gleichgewichtszustand chemischer Reaktionen (Massenwirkungsgesetz)**

Um die Größe der chemischen Kräfte bestimmen zu können, halten wir es nun für notwendig, die chemischen Prozesse stets unter solchen Bedingungen zu untersuchen, dass deren beide entgegengesetzte Richtungen gleichzeitig zum Vorschein kommen. Hat man zunächst unter diesen Bedingungen einen quantitativen Ausdruck für die Größe dieser Kräfte zwischen den verschiedenen Stoffen gefunden, so ist die nächste Frage, die Gesetze zu finden, nach denen die äußeren Umstände (z.B. Temperatur und Löslichkeit) diese Kräfte modifizieren, und erst dann ist man imstande, das Resultat der Wirkung der chemischen Kräfte unter beliebigen Verhältnissen für beliebige Stoffe vor auszubestimmen.

Halten wir demgemäß fest, dass sich bei einem gegebenen chemischen Prozess zwei entgegengesetzte Kräfte gelten machen, die eine, welche neue Stoffe zu bilden strebt, die andere, welche strebt, die ursprünglichen Verbindun-



gen aus den neuen zurückzubilden, so ist es einleuchtend, dass, wenn diese Kräfte in dem chemischen Prozess gleich groß werden, dann das System im Gleichgewicht ist. Dass unter denselben Bedingungen derselbe Gleichgewichtszustand herauskommt, ob man im Prozess den einen oder anderen Weg geht, liegt in der Natur der Sache.

Nachdem wir nun angedeutet haben, wie die chemischen Prozesse unserer Anschauung nach aufzufassen sind, wollen wir dazu übergehen, die Gesetze zu entwickeln, nach welchen die chemischen Kräfte in der zweiten Art einfacher chemischer Prozesse wirken, die wir oben Substitutionsprozesse genannt haben. Indem wir uns teils auf die früher von anderen Chemikern ausgeführten Versuche, teils auf unsere eigenen stützen, und geleitet von der oben entwickelten Anschauung über den Mechanismus der chemischen Prozesse sprechen wir folgende zwei Gesetze aus, nämlich das Gesetz von der Wirkung der Massen und das Gesetz von der Wirkung des Volumens, aus welchen dann die Gleichgewichtsbedingungen für die im System wirkenden Kräfte hergeleitet werden.

Die Substitutionskraft ist unter im Übrigen gleichen Verhältnissen direkt proportional dem Produkt der Massen, nachdem jede in eine bestimmte Potenz erhoben worden ist. Werden die Mengen der beiden aufeinander wirkenden Stoffe mit M und N bezeichnet, so ist die Substitutionskraft für diese

$$\alpha (M^a N^b).$$

Die Koeffizienten  $\alpha$ , a und b sind Konstanten, die unter im Übrigen gleichen Verhältnissen allein von der Natur der Stoffe abhängen. ...

Geht man von dem allgemeinen System aus, welches die vier wirksamen Stoffe in willkürlichem Verhältnis enthält, und bezeichnet die Mengen dieser Stoffe, nach dem zweiten Gesetz auf das gleiche Volumen reduziert, mit p, q, p' und q', so wird, wenn der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, eine gewisse Menge x der beiden ersten Stoffe umgewandelt sein. Die Mengen, die einander das Gleichgewicht halten, sind folglich p - x, q - x und p' + x, q' + x. Dem Gesetz über die Massenwirkung zufolge ist die Aktionskraft für die beiden ersten Stoffe  $\alpha (p - x)^a (q - x)^b$  und die Reaktionskraft für die zwei letzteren  $\alpha' (p' + x)^{a'} (q' + x)^{b'}$ . Da Gleichgewicht besteht, ist:

$$\alpha (p - x)^a (q - x)^b = \alpha' (p' + x)^{a'} (q' + x)^{b'}.$$

Hieraus wird dann x gefunden, und man kann somit für ein beliebiges System der gegebenen Stoffe die Mengen berechnen, welche umgewandelt werden. Wie man aus der Gleichung sieht, sind von den sechs Koeffizienten nur vier unabhängige; diese sind dann durch Versuch zu bestimmen, indem man bei verschiedenen Mengen der vier Stoffe die umgewandelte Menge x bestimmt, wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist.

(Guldberg, Cato Maximilian und Waage, Peter: Studier over Affiniteten. Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet i Christiania (1864), 35 – 45, hier S. 38 – 40. – Dtsch. teilw in: Untersuchungen über die chemischen Affinitäten. Abhandlungen aus den Jahren 1864, 1867, 1879. Hrsg. von R. Abegg (= Ostwald's Klassiker der exakten

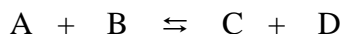
Wissenschaften. Bd. 104). Leipzig 1899, S. 1- 7, hier S. 4 – 6. – Übersetzung von Abegg, die von einem Fachmann für gut befunden wurde. Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Guldberg und Waage sind die Entdecker des Massenwirkungsgesetzes, das Aussagen über das Gleichgewicht chemischer Reaktionen macht. Ihr Untersuchungsgegenstand waren unvollständig verlaufende Reaktionen. Hierbei gab es zwei einander entgegengewirkende Kräfte: eine Kraft, welche die neuen Stoffe bilden wollte, und eine Kraft, welche diese in die ursprünglichen Stoffe zurückführen wollte. Das System befand sich im Gleichgewicht, wenn die beiden Kräfte gleich groß wurden.

Das Gesetz von der Wirkung der Massen besagte, dass die Kraft der von ihnen untersuchten Substitutionsreaktionen dem Produkt der Massen (Mengen) der aufeinander wirkenden Stoffe, nachdem diese potenziert worden waren, direkt proportional ist. Später stellte sich heraus, dass sich diese Potenzen aus der entsprechenden Reaktionsgleichung ergaben. Das Gesetz von der Wirkung des Volumens, das hier ausgelassen wurde, lautete, dass die Wirkung der Massen der reagierenden Stoffe den Volumina umgekehrt proportional sei.

Zur Ableitung der Gleichung für die Gleichgewichtszusammensetzung wurden die Mengen der beteiligten Stoffe auf das gleiche Volumen umgerechnet (bei gasförmigen Reaktionsteilnehmern) und der Bruchteil der umgewandelten Menge mit  $x$  bezeichnet. Untersucht wurden Reaktionen vom Typ



Durch Kombination der Hin- und Rückreaktion formulierten sie die angegebene Gleichung. Die sechs Koeffizienten konnten ermittelt werden, indem man bei verschiedenen Mengen der vier Stoffe die Menge  $x$  im Gleichgewichtszustand experimentell bestimmte.

### **Text 5. Horstmann: Anwendung der Thermodynamik auf die thermische Dissoziation von Ammoniumchlorid**

Bei der Verdampfung des Salmiaks fallen drei Vorgänge zusammen, welche bei anderen Körpern meist bei drei verschiedenen Temperaturen aufeinander folgen: der Übergang aus dem festen in den flüssigen, aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand und eine Zersetzung des chemischen Moleküls. Ich habe es versucht, die Frage zu entscheiden, ob trotz dieser abnormen Umstände die Verdampfung des Salmiaks in derselben Weise vom Druck abhängig ist wie die Verdampfung der Flüssigkeiten.

Meine Beobachtungen, welche, soweit ihre Genauigkeit reicht, diese Frage bejahend beantwortet haben, sind in folgender Weise angestellt. ...

Die Verdampfung des Salmiaks ist also in derselben Weise vom Druck abhängig wie die Verdampfung der Flüssigkeiten, und es ist deshalb erlaubt, auf diesen Vorgang die bekannte Formel der mechanischen Wärmetheorie anzuwenden, welche aus der Spannungskurve die Verdampfungswärme berechnen

lässt. Es ist nach dieser Formel die Verdampfungswärme  $R$  bei der vom absoluten Nullpunkt gezählten Temperatur  $T$ :

$$R = A T (s - \sigma) \frac{dp}{dt},$$

worin  $A$  das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit,  $\sigma$  und  $s$  die Volumina der Gewichtseinheit des verdampfenden Körpers vor und nach der Verdampfung bezeichnen. Vernachlässigt man  $\sigma$ , welches gegen  $s$  sehr klein ist, und nimmt man vorläufig an, dass der Salmiak bei der Verdampfung vollständig in Ammoniak und Chlorwasserstoff zerfällt, so wird:

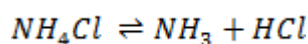
$$s = \frac{1}{0,925 \cdot 1,293} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{760}{P},$$

wenn die Verdampfung bei der absoluten Temperatur  $T$  unter dem Druck  $p$  vor sich geht.

(Horstmann, August: Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2 (1869), 137 – 140, hier S. 137, 139 – 140. – Abgedr. in: Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. Hrsg. von J. H. van't Hoff (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 137). Leipzig 1903, S. 3 – 7, hier S. 3, 5 – 6. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Horstmann war der erste, der die Thermodynamik, genauer gesagt den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, auf chemische Probleme anwandte. Er untersuchte die thermische Spaltung von Salmiak (Ammoniumchlorid) in Ammoniak und Chlorwasserstoff entsprechend der Formel:



Er führte das Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen durch und maß den entsprechenden Dampfdruck. Wenn er die erhaltenen Werte in ein Diagramm eintrug, erhielt er eine stetige Kurve, welche dieselbe Form hatte wie die Dampfdruckkurve von Flüssigkeiten.

Er schloss daraus, dass bei der Verdampfung des Salmiaks der Dampfdruck dieselbe Rolle spiele wie bei der Verdampfung von Flüssigkeiten. Daher verwendete er „die bekannte Formel der mechanischen Wärmetheorie“, um aus den Werten der Dampfdruckkurve die Verdampfungswärme zu berechnen. Bei der „bekannten Formel“ handelte es sich um die Clausius-Clapeyronsche Gleichung, die heute wie folgt formuliert wird:

$$Q = T \cdot \frac{dp}{dT} (v_D - v_{Fl})$$

$Q$  ist die Verdampfungswärme,  $T$  die absolute Temperatur,  $p$  der Dampfdruck,  $v_D$  das Volumen des Dampfes und  $v_{Fl}$  das Volumen der Flüssigkeit. Horstmann benutzte

te, wie ein Vergleich zeigt, zum Teil andere Symbole, aber die Gleichung ist dieselbe.

### **Text 6. van't Hoff: Thermodynamische Formulierung der Affinität; Beispiel hierfür**

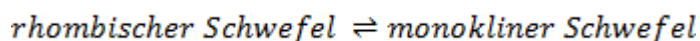
Es handelt sich in diesem Kapitel darum, aus dem Vorangegangenen ohne die Annahme irgendwelcher Hypothesen die Größe der Affinitäten abzuleiten, indem man sie entweder als Kräfte betrachtet und sie dann in Kilogramm oder in Atmosphären ausdrückt, oder indem man die Arbeit bestimmt, welche diese Kräfte leisten können – Arbeit, die man in diesem Fall in Kilogramm-Metern oder in Kalorien ausdrückt. Ich will sogleich bemerken, dass diese letztere Betrachtungsweise zu folgender einfacher und allgemeiner Idee führt:

Die Arbeit der Affinität ( $A$ ) ist gleich der Wärme ( $q$ ), welche die Umwandlung erzeugt, dividiert durch die absolute Temperatur des Übergangspunktes ( $P$ ) und multipliziert mit der Differenz zwischen dieser und der Temperatur ( $T$ ), um die es sich handelt:

$$A = q \cdot \frac{P - T}{P}$$

Wenn man, wie man es allgemein macht, in der Affinität die Kraft sieht, welche eine chemische Umwandlung hervorruft, braucht man nur die Phänomene zu betrachten, welche das Gleichgewicht kondensierter Systeme bietet, um zu einer präzisen Vorstellung zu gelangen, die uns als Ausgangspunkt für die folgenden Ableitungen dienen wird.

Dieses Gleichgewicht ist, so, wie es festgelegt wird, durch die Existenz eines Übergangspunktes charakterisiert. Erinnern wir uns z.B. daran, dass bei den allotropen Modifikationen des Schwefels das Gleichgewicht durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Das Experiment beweist, dass oberhalb einer Temperatur von  $95,6^\circ$  sich das System von rechts auf die andere Seite verschiebt, während unterhalb der genannten Temperatur das Gegenteil eintritt. Diese Temperatur, die durch die mögliche Koexistenz der beiden Systeme im Gleichgewichtszustand charakterisiert ist, ist der Übergangspunkt genannt worden.

(van't Hoff, Jacobus Henricus: *Études de dynamique chimique*. Amsterdam 1884, S. 177 – 178. – Dtsch.: *Studien zur chemischen Dynamik (Etudes de dynamique chimique)* 1884. Hrsg. von Lothar Dunsch (= Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 265). Leipzig 1985, S. 190. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Dunsch)

Kommentar:

Van't Hoff realisierte in diesem Textabschnitt sein Ziel, für die Affinität eine Größe abzuleiten, die von keiner Hypothese abhängig war. Er fand sie in der Arbeit, welche

für die betreffende chemische Umwandlung aufgebracht wird. In der angegebenen Formel, die er für die Affinität ableitete, sollen die durch Buchstaben bezeichneten Begriffe auch in ihrer ursprünglichen Sprache wiedergegeben werden. Die mit der Affinität gleichgesetzte Arbeit  $A$  heißt *le travail de l'affinité* (wörtl. die Arbeit der Affinität), die Wärme  $q$ , welche die Umwandlung erzeugt, heißt *la chaleur que produit la transformation* und die absolute Temperatur des Übergangspunktes  $P$  *la température absolue du point de transition*.

Um zu verdeutlichen, was es mit dieser „Arbeit der Affinität“ auf sich hat, welche die chemische Umwandlung (*transformation chimique*) verursacht, und was der Übergangspunkt bedeutet, greift er auf Gleichgewichtsreaktionen kondensierter – d.h. fester oder flüssiger – Systeme zurück und wählt als Beispiel das Gleichgewicht von rhombischem und monoklinem Schwefel. Der Übergangspunkt liegt in diesem Fall bei  $95,6^\circ$ . Oberhalb dieser Temperatur verschiebt sich das System zum rhombischen Schwefel hin, unterhalb zum monoklinen Schwefel, und beim Übergangspunkt befinden sich beide Systeme im Gleichgewichtszustand.

### **Text 7. van't Hoff: Identische Gesetze für ideale Gase und verdünnte Lösungen**

Wenn man die Materie im gasförmigen Zustand mit der Materie im gelösten Zustand vergleicht, so gibt es außer in der Homogenität keinerlei Ähnlichkeit. Das ist ganz anders, sobald man die gelöste Materie betrachtet, die in ein Gefäß mit semipermeabler Wand eingeschlossen ist, das seinerseits in das Lösungsmittel eingetaucht ist. Dann beginnen die Lösungen einen Druck auf die Wand auszuüben, wodurch sie die charakteristische Eigenschaft des gasförmigen Zustandes annehmen. In der Tat wird die osmotische Kraft, die das Lösungsmittel in das Gefäß eindringen lassen möchte, wenn dieses mit der Lösung angefüllt und verschlossen ist, auf die innere Wand den sogenannten osmotischen Druck ausüben.

Nun findet man unter den beschriebenen Umständen die Ähnlichkeit der Lösungen mit den Gasen bis in die Details wieder, wenn man die beiden in einem Zustand genügend großer Verdünnung vergleicht, so dass man die gegenseitigen Wirkungen und das Volumen der gasförmigen oder gelösten Teilchen vernachlässigen kann – ein Zustand der Verdünnung, den man als idealen gasförmigen oder gelösten Zustand bezeichnen kann. In diesem Fall zeigt es sich, dass der osmotische Druck den beiden fundamentalen Gesetzen unterworfen ist, welche den Druck im gasförmigen Zustand beherrschen, nämlich:

1. Gesetz von Boyle für die Lösungen: Der osmotische Druck ist der Konzentration proportional, wenn die Temperatur konstant bleibt.
2. Gesetz von Gay-Lussac für die Lösungen: Der osmotische Druck ist der absoluten Temperatur proportional, wenn die Konzentration konstant bleibt.

Dies sind die Analogien, die in der zitierten Arbeit im Detail bewiesen und bestätigt worden sind; sie haben Bezug auf die Änderung des Drucks mit den Umständen. Ich möchte jetzt noch einen dritten Satz hinzufügen, der Bezug auf die absolute Größe dieses Drucks hat und in Wirklichkeit nichts anderes als eine Erweiterung des Gesetzes von Avogadro ist:

3. Gesetz von Avogadro für die Lösungen: Der Druck, der von den Gasen bei einer bestimmten Temperatur ausgeübt wird, wenn die gleiche Zahl von Molekülen ein gegebenes Volumen einnimmt, ist gleich dem osmotischen Druck, den die große Mehrheit der Stoffe unter den gleichen Umständen ausübt, wenn sie in beliebigen Flüssigkeiten aufgelöst sind.

Dieser Druck beträgt ungefähr 22,4 Atmosphären, wenn sich bei 0° Celsius die molekulare Menge in Gramm im Liter befindet.

(van't Hoff, Jacobus Henricus: Une propriété générale de la matière diluée. *Kongliga Svenska Vetenskaps-Academiens Handlingar*, Stockholm 21 (1884 – 1885), Nr. 17, S. 42 – 49, hier S. 42 – 43. – Dtsch.: Eine allgemeine Eigenschaft der verdünnten Materie. In: *Die Gesetze der chemischen Gleichgewichte für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand*. Hrsg. von Georg Bredig (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 110). Leipzig 1900, S. 62 – 73, hier S. 63 – 64. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Bredig)

Kommentar:

Van't Hoffs Aussagen über die Analogie zwischen verdünnten Lösungen und idealen Gasen basieren auf dem osmotischen Druck. Er tritt in Erscheinung, wenn eine Lösung vom reinen Lösungsmittel durch eine Wand getrennt ist, die für die gelösten Teilchen undurchlässig, für das Lösungsmittel durchlässig ist (semipermeable, d.h. halbdurchlässige Membran). Das durch die Membran eindringende Lösungsmittel erzeugt einen Druck, der im Endzustand osmotischer Druck genannt wird. Wilhelm Pfeffer hatte einen Apparat zur Messung des osmotischen Drucks entwickelt und damit Messungen ausgeführt. Seine Versuchsergebnisse waren der Ausgangspunkt für van't Hoffs Untersuchungen.

Van't Hoffs Veröffentlichung besteht aus drei Teilen. Im ersten Teil, überschrieben mit „Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous“, untersuchte er die Analogie zu den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac. Das Gesetz von Boyle lautet in seiner bekannten Formulierung, dass das Produkt aus Druck und Volumen konstant ist. Van't Hoff, der es etwas anders formulierte, leitete es aus korpuskular-theoretischen Überlegungen ab.

Gay-Lussac ermittelte 1802, dass sich alle Gase bei konstantem Druck durch Temperaturerhöhung von 1° um 1/267 ihres Volumens bei 0°C ausdehnen. Der Begriff der absoluten Temperatur war damals unbekannt, aber er ist implizit in seiner Aussage enthalten. Durch Umrechnung der entsprechenden Formel gilt das Gesetz in analoger Form auch für die Abhängigkeit des Drucks von der Temperatur bei konstantem Volumen. Van't Hoff ermittelte das Gay-Lussacsche Gesetz für verdünnte Lösungen mit Hilfe eines Kreisprozesses.

Im zweiten Teil, aus dem der vorliegende Textabschnitt entnommen ist, übertrug van't Hoff ein drittes Gasgesetz auf verdünnte Lösung, nämlich das Gesetz von Avogadro. Avogadro hatte 1811 den Satz aufgestellt, dass gleiche Volumina beliebiger Gase die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten – gleichen Druck und gleiche Temperatur vorausgesetzt. Van't Hoff führte den Nachweis auf zweierlei Weise,

wobei er sich in beiden Fällen eines Kreisprozesses mit semipermeabler Membran bediente.

Diese drei Gesetze gelten, worauf van't Hoff ausdrücklich hinweist, nur für hinreichend verdünnte Lösungen. Dann verhalten sie sich wie die sogenannten idealen Gase, und er bezeichnet beide Zustände als „idealen gasförmigen oder gelösten Zustand“ (*état gazeux ou dissous idéal*).

### Text 8. Raoult: Gesetz für die Dampfdruckerniedrigung von Lösungen

Die molare Dampfdruckerniedrigung  $K$  einer Lösung, d.h. die relative Erniedrigung, die von 1 Mol fixer Substanz in 100 g einer flüchtigen Flüssigkeit hervorgerufen wird, kann mit Hilfe der folgenden Formel berechnet werden:

$$K = \frac{f - f'}{f} \cdot \frac{M}{P},$$

in der  $f$  der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels ist,  $f'$  der Dampfdruck der Lösung,  $M$  das Molekulargewicht der gelösten Substanz,  $P$  das Gewicht dieser Substanz, gelöst in 100 g Lösungsmittel, unter der Voraussetzung, dass die relative Druckerniedrigung

$$\frac{f - f'}{f}$$

der Konzentration proportional ist. ...

Die Werte von  $K$  und von  $M'$ , die in dieser Tabelle verzeichnet sind, variieren im Verhältnis 1 zu 9. Trotzdem variieren die Werte von  $K/M'$  sehr viel weniger und bleiben immer in der Nähe des Mittelwerts 0,0105. Man kann daher sagen:

1 Mol einer fixen, nicht salzartigen Substanz, die in 100 Mol irgendeiner flüchtigen Flüssigkeit aufgelöst wird, erniedrigt den Dampfdruck dieser Flüssigkeit um einen Bruchteil, dessen Wert beinahe konstant ist und in der Nähe von 0,0105 liegt.

Dieses Gesetz ist demjenigen völlig analog, das ich 1882 bezüglich der Gefrierpunkterniedrigung der Lösungsmittel ausgesprochen habe. Die Anomalien, die es aufweist, lassen sich größtenteils durch die Annahme erklären, dass in bestimmten Flüssigkeiten die gelösten Moleküle aus zwei chemischen Molekülen gebildet werden können.

(Raoult, François Marie: Loi générale des tensions de vapeur des dissolvants. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, Paris 104 (1887), 1430 – 1433, hier S. 1430 – 1431, 1433. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Auf Raoult gehen zwei Gesetze zurück: das Gesetz der Gefrierpunktniedrigung (*abaissement du point de congélation*), 1882 formuliert, und das Gesetz der Dampfdruckerniedrigung (*diminution de tension de vapeur*), 1887 – in dem vorliegenden Quellentext – ausgesprochen. Die Gesetze besagen, dass die Gefrierpunkt- und Dampfdruckerniedrigung verdünnter Lösungen der molaren Konzentration proportional sind. Raoult bezeichnet beide als ein „allgemeines Gesetz“ (*loi générale*).

Im ersten Teil des Textes entwarf er eine Formel für die molare Dampfdruckerniedrigung. Eine fixe Substanz ist eine nicht-flüchtige Substanz, im Gegensatz zum flüchtigen Lösungsmittel. Es folgen in dem ausgelassenen Textabschnitt eine Aufzählung der verwendeten Substanzen und Lösungsmittel, eine Beschreibung der Versuchsergebnisse und eine Tabelle, in der er die Werte für die molare Dampfdruckerniedrigung  $K$  und das Molekulargewicht des Lösungsmittels  $M'$  zusammenstellte und daraus den Quotienten  $K/M'$  berechnete. Es zeigte sich, dass dieser Quotient, d.h. die Dampfdruckerniedrigung durch 1 Mol Substanz in 100 Mol Lösungsmittel, annähernd konstant war und etwa 0,0105 betrug. Dies formulierte er als ein allgemeines Gesetz.

Bereits bei der Gefrierpunktniedrigung war ihm aufgefallen, dass er bei den Salzen in wässriger Lösung stark abweichende Werte erhielt. Bei der Dampfdruckerniedrigung erhielt er zwei Gruppen von Werten, wovon die abweichenden das Doppelte der normalen betrug. Dies war vor allem bei den Säuren der Fall. Raoult erklärte diese Anomalien durch die Annahme, dass in bestimmten Lösungsmitteln die gelösten Moleküle aus zwei „chemischen Molekülen“ aufgebaut seien. Dieses Rätsel löste sich, als Svante Arrhenius noch im selben Jahr 1887 seine Dissoziationstheorie veröffentlichte, wonach Salze, Säuren und Basen in wässriger Lösung in Ionen aufgespalten sind. Raoult schloss sich 1890 dieser Theorie an.

### **Text 9. Ostwald: Zielsetzung der Zeitschrift für physikalische Chemie**

... glaubt er, dieselbe Aufgabe nicht besser verfolgen zu können, als indem er den Fachgenossen ein eigenes Organ zur Veröffentlichung ihrer Arbeiten darbietet. Unterstützt durch die namhaftesten derselben darf er hoffen, sich dem vorgesteckten Ziel nähern zu können, der physikalischen Chemie durch Vereinigung ihrer Arbeitskräfte ein geschlosseneres und darum wirksameres Fortschreiten zu vermitteln.

Aber nicht nur an die Forscher und Jünger der physikalischen Chemie wendet sich die neue Zeitschrift. Sind doch die Probleme derselben von überallhin reichender Bedeutung, wie sie denn die allgemeine Chemie im Gegensatz zur speziellen Chemie der einzelnen Stoffe darzustellen berufen ist. Sie ist nicht nur ein Zweig, sondern sie ist die Blüte des Baumes. Darum darf kein Chemiker, der es mit seiner Wissenschaft ernst nimmt, insbesondere kein Lehrender, an ihr vorübergehen. Um diesem weiteren Kreis die Zeitschrift möglichst nützlich zu gestalten, sollen über die hierher gehörigen Arbeiten, die an anderen Orten veröffentlicht sind, fortlaufend Bericht gebracht werden, die im Verein mit den Originalabhandlungen ein vollständiges Bild des jeweiligen Standes der physikalischen oder allgemeinen Chemie geben werden.



Auch den Physikern wird die Zeitschrift zu nützen bemüht sein. Wenn auch die Physik jenem Ideal der Naturwissenschaften, überall auf mathematisch-mechanischem Boden zu stehen, unvergleichlich viel näher gekommen ist als die Schwesterwissenschaft, so kann sie doch deren Hilfe nicht entbehren. Ausgedehnte Gebiete, wie die neuerdings mit so großem Erfolg angebaute Molekularphysik, die kinetischen Theorien der Aggregatzustände mit dem ganzen Heer sich hieran anschließender Fragen nach Volumen, Querschnitt, Beweglichkeit der Moleküle, von denen innere Reibung, Wärmeleitung, Diffusion bedingt werden, nicht weniger ganze Kapitel der Wärme- und Elektrizitätslehre, sowie die spezifischen und latenten Wärmen, Siede- und Schmelzpunkte, und andererseits die elektromotorischen und elektrolytischen Vorgänge – alle gehören der Chemie nicht weniger an als der Physik: jene liefert das Material, diese die Methoden. Verdankt doch sogar die Physik die Ein- und Durchführung des so überaus fruchtbaren Atom- und Molekularbegriffs ganz wesentlich der Chemie. Diese Gemeinsamkeit der Aufgaben und Methoden, welche mit dem Fortschreiten beider Wissenschaften immer umfassender wird, den Vertretern beider Gebiete lebendiger zum Bewusstsein bringen, soll eine wesentliche Aufgabe der Zeitschrift sein. ...

Und so sei denn die Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre den Fachgenossen sowie allen, denen die Entwicklung der Chemie am Herzen liegt, freundlich empfohlen.

(Ostwald, Wilhelm: An die Leser. Zeitschrift für physikalische Chemie 1 (1887), 1 – 4, hier S. 3 – 4. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Wilhelm Ostwald gründete 1887 zusammen mit Jacobus Henricus van't Hoff die Zeitschrift für physikalische Chemie – die erste Zeitschrift für dieses neue Fach. Da van't Hoff, wie verabredet, nur seinen Namen als Herausgeber beisteuerte, lag die redaktionelle Arbeit ausschließlich in den Händen von Ostwald. Die Zeitschrift hieß mit vollem Titel Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre – „Verwandtschaft“ gleichbedeutend mit Affinität.

Im Vorwort erläuterte er die Zielsetzung der neuen Zeitschrift. Einleitend zitierte er auf anderthalb Seiten aus einer Rede des Physiologen Emil Du Bois-Reymond, der die physikalische Chemie als die Chemie der Zukunft bezeichnete. Noch sei die Chemie keine Wissenschaft im strengen Sinne, da ihr die mathematisch-mechanistische Basis zur Erklärung der chemischen Prozesse fehle. Hieran anknüpfend entwickelte Ostwald seine eigenen Gedanken, der die von Du Bois-Reymond beschriebene Situation der Chemie nicht ganz so negativ sah.

Die neue Zeitschrift sollte allen, die auf dem Gebiet der physikalischen Chemie arbeiteten, ein eigenes Organ für die Veröffentlichung ihrer Arbeiten bieten und die Aktivitäten auf diesem Gebiet bündeln. Wie aus dem Titelblatt des ersten Bandes hervorgeht, hatten viele namhafte Chemiker und Physiker aus allen Ländern Europas ihre Mitarbeit zugesichert. Einige von den 22 Namen sollen hier genannt werden: Berthelot, Le Chatelier, Guldberg und Waage, Horstmann, Landolt, Mendelejew, Lothar Meyer, Victor Meyer, Ramsay, Raoult und Thomsen.

Auch die Chemie und die Physik sollten davon profitieren, indem die Zeitschrift die Gemeinsamkeit der Aufgaben und Methoden dieser beiden Wissenschaften bewusst machte. Er zählt eine Reihe von Teilgebieten und Themen auf, die sowohl für die Chemie als auch für die Physik von Bedeutung sind. Die Chemie, so sagt er, liefert das Material, die Physik die Methoden. Die Zeitschrift sollte nicht nur Originalarbeiten enthalten, sondern auch Berichte über physikalisch-chemische Arbeiten, die in anderen Zeitschriften erschienen waren.

## 11 Chemische Kinetik

### Text 1. Gay-Lussac: Erstes Gay-Lussacsches Gesetz

Die Experimente, über die ich soeben berichtet habe und die alle mit großer Sorgfalt ausgeführt wurden, beweisen unbestreitbar, dass die atmosphärische Luft und die Gase Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Salpetergas, Ammoniakgas, salzsaures Gas, schwefligsaures Gas und kohlensaures Gas sich durch dieselben Grade von Wärme in derselben Weise ausdehnen und dass folglich ihre mehr oder weniger große Dichte bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, ihre mehr oder weniger große Löslichkeit in Wasser und ihre besondere Natur überhaupt keinen Einfluss auf ihre Ausdehnung haben.

Aus dieser Überlegung folgere ich, dass alle Gase, ganz allgemein, sich durch dieselben Grade von Wärme in derselben Weise ausdehnen, vorausgesetzt, dass man sie alle denselben Bedingungen unterwirft.

(Gay-Lussac, Joseph Louis: Recherches sur la dilatation des gaz et des vapeurs. Annales de Chimie 43 (1802), 137 – 175, hier S. 172. – Dtsch.: Untersuchungen über die Ausdehnung der Gasarten und der Dämpfe durch die Wärme. In.: Das Ausdehnungsgesetz der Gase. Abhandlungen von Gay-Lussac, Dalton, Dulong und Petit, Rudberg, Magnus, Regnault (1802 – 1842). Hrsg. von W. Ostwald (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 44). Leipzig 1894, S. 3 – 25, hier S. 23. – Eigene Übersetzung unter Verwendung der Übersetzung von Ostwald)

Kommentar:

Gay-Lussac untersuchte die Wärmeausdehnung von Gasen, d.h. die Abhängigkeit des Gasvolumens von der Temperatur, und stieß dabei auf einen gesetzmäßigen Zusammenhang, der heute als das erste Gay-Lussacsche Gesetz bezeichnet wird. Er fand, dass alle Gase, unabhängig von ihren spezifischen Eigenschaften, sich um den gleichen Wärmegrad ausdehnten, vorausgesetzt, dass man dieselben Bedingungen wählte. Er ermittelte, dass sich die atmosphärische Luft je Grad Temperaturerhöhung um 1/266,66 ihres Volumens bei 0°C ausdehnte.

Gay-Lussac kleidete seine Aussage nicht in eine Formel. Die heutige Formel für das Gay-Lussacsche Gesetz lautet:

$$v = v_0 (1 + \alpha \cdot t)$$

Hierbei ist  $v$  das Volumen bei  $t^\circ\text{C}$ ,  $v_0$  das Volumen bei  $0^\circ\text{C}$  und  $t$  die Temperatur in  $^\circ\text{C}$ . Der Buchstabe  $\alpha$  wird als Spannungskoeffizient bezeichnet; er beträgt heute 1/273,16. Um die Mitte des 19. Jahrhunderts stellte sich heraus, dass Gay-Lussacs Gesetz mehr als ein empirisch gefundenes Gesetz ist, da es die Definition der absoluten Temperaturskala enthält.

## Text 2. Désormes und Clément: Rolle der Stickstoffoxide beim Bleikammerverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure

Wenn man aufmerksam beobachtet, wie die gewöhnliche Mischung von Schwefel, Kaliumnitrat und angefeuchteter Tonerde verbrennt, stellt man fest, dass die Salpetersäure nicht vollständig zersetzt ist und dass viel von der gasförmigen rötlichen salpetrigen Säure mit der schwefligen Säure in die Bleikammer übergeht. Ihre Farbe macht sie sehr gut sichtbar, und dies ist eine zweifelsfreie Tatsache...

Nach der ersten Produktion von Schwefelsäure bleiben das gasförmige Stickstoffoxid, die schweflige Säure und die weniger sauerstoffhaltige atmosphärische Luft zurück. Das Stickstoffoxid wird sich notwendigerweise in Säure umwandeln, die auf Kosten einer zweiten Menge schwefliger Säure zersetzt wird, und so weiter, bis zu dem Punkt, an dem diese Säure oder der atmosphärische Sauerstoff oder alle beide verbraucht sind. ....

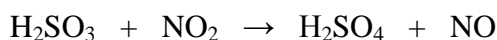
Wichtig zu erwähnen ist die Basis der Salpetersäure, deren Menge man nicht ändern musste und die nach der Herstellung der Schwefelsäure genau so groß sein muss wie bei ihrer Freisetzung aus dem Kaliumnitrat. ...

So ist also die Salpetersäure nichts anderes als ein Instrument für die vollständige Oxidation des Schwefels; d.h. es ist seine Basis, das nitrose Gas, das den Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft nimmt, um ihn der schwefligen Säure in einem Zustand anzubieten, der ihr passend ist.

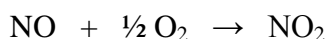
(Désormes, Charles Bernard und Clément, Nicolas: *Théorie de la fabrication de l'acide sulfurique*. Annales de Chimie 59 (1806), 329 – 339, hier S. 332 – 335. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Bei dem Bleikammerverfahren wird ein Gemisch von Schwefel und Kaliumnitrat in Anwesenheit von Wasser verbrannt. Das beim Verbrennen des Schwefels entstehende Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$  bzw. die schweflige Säure  $\text{H}_2\text{SO}_3$  wird durch das aus dem Kaliumnitrat stammende Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  zu Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxidiert, wobei gleichzeitig Stickoxid  $\text{NO}$  entsteht. Diese Umsetzung entspricht der Formel:



Das Stickoxid  $\text{NO}$  wird hierbei durch den Sauerstoff der Luft zu Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  oxidiert, womit der Prozess von neuem beginnen kann:



Das Stickoxid fungiert also als ein Katalysator.

Mit diesem Hintergrundwissen lassen sich die Erkenntnisse von Désormes und Clément besser erklären. Die von ihnen verwendeten Substanznamen lassen sich leicht identifizieren. Salpetersäure (*acide nitrique*) ist  $\text{HNO}_3$ , salpetrige Säure (*acide nitreux*)  $\text{HNO}_2$ , die gasförmige salpetrige Säure (*gaz acide nitreux*) ist  $\text{NO}_2$ , Stick-

stoffoxid (*oxyde nitreux*) und nitroses Gas (*gaz nitreux*) sind NO, Schwefelsäure (*acide sulfurique*) ist  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und schweflige Säure (*acide sulfureux*)  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und zugleich  $\text{SO}_2$ . Die Zuordnungen sind eindeutig, aber die genetischen Zusammenhänge zwischen NO,  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  sind nicht ganz klar.

Désormes und Clément beobachteten, dass nach der ersten Bildung von Schwefelsäure Stickoxid, schweflige Säure und Luft mit vermindertem Sauerstoffgehalt zurückblieben. Das Stickoxid reagierte mit dem Luftsauerstoff zu dem rotbraunen Stickstoffdioxid, und dieses löste sich in Wasser zu Salpetersäure, womit der Prozess von neuem beginnen konnte. Die Menge des Stickoxids nahm bei diesem Verfahren nicht ab, da es jeweils neu gebildet wurde. Sie zogen daraus den Schluss, dass das Stickoxid als „Basis“ der Salpetersäure das „Instrument“ (*instrument*) sei, mit dessen Hilfe eine vollständige Oxidation des Schwefels ermöglicht wurde. Ein derartiges „Instrument“ wurde später als ein Katalysator bezeichnet.

### Text 3. Berzelius: Prägung des Begriffs „Katalyse“

Es ist also erwiesen, dass viele sowohl einfache als auch zusammengesetzte Körper, sowohl in fester als auch in gelöster Form, die Eigenschaft besitzen, auf zusammengesetzte Körper einen von der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft ganz verschiedenen Einfluss auszuüben, indem sie dabei in dem Körper eine Umsetzung der Bestandteile in anderen Verhältnissen bewirken, ohne dass sie dabei mit ihren Bestandteilen notwendigerweise selbst teilnehmen, wenn dies auch mitunter der Fall sein kann.

Es ist dies eine sowohl der unorganischen als auch der organischen Natur angehörende neue Kraft zur Hervorrufung chemischer Tätigkeit, die gewiss mehr, als man bis jetzt dachte, verbreitet sein dürfte, und deren Natur für uns noch verborgen ist. Wenn ich sie eine neue Kraft nenne, ist es keineswegs meine Meinung, sie für eine von den elektrochemischen Beziehungen der Materie unabhängiges Vermögen zu erklären; im Gegenteil, ich kann nur vermuten, dass sie eine eigene Art der Äußerung von jenen sei.

So lange uns indessen ihr gegenseitiger Zusammenhang verborgen bleibt, erleichtert es unsere Forschungen, sie vorläufig noch als eine Kraft für sich zu betrachten, wie es auch unsere Verhandlungen darüber erleichtert, wenn wir einen eigenen Namen dafür haben. Ich werde sie daher, um mich einer in der Chemie wohlbekannten Ableitung zu bedienen, die katalytische Kraft der Körper und die Zersetzung durch dieselbe Katalyse nennen, wie wir mit dem Wort Analyse die Trennung der Bestandteile der Körper durch die gewöhnliche chemische Verwandtschaft verstehen.

Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu wecken vermögen, so dass sich dadurch in einem zusammengesetzten Körper die Elemente in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine größere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird.

(Berzelius, Jöns Jacob: Några idéer om en, vid frambringandet af organiska föreningar, i den lefvande naturen, hittils ej iakktagen medverkande kraft.

Årsberättelse om Framstegen i Fysik och Kemi (1835), 239 – 247; hier S. 244 – 245.  
 – Dtsch.: Einige Ideen über eine bei der Bildung organischer Verbindungen in der lebenden Natur wirksame, aber bisher nicht bemerkte Kraft. Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften 15 (1836), 237 – 245, hier S. 242 – 244.  
 – In der deutschen Übersetzung Rechtschreibung und Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Als Berzelius seinen Bericht verfasste, war schon eine ganze Reihe von chemischen Reaktionen bekannt, die sich dadurch auszeichneten, dass sie in Gegenwart eines Stoffes, der dabei selbst nicht verbraucht wurde, einen Verlauf nahmen, der ohne diesen Stoff nicht stattgefunden hätte. Im ersten Teil des Aufsatzes zählt er einige Beispiele für derartige Reaktionen und ihre Entdecker auf. Die Natur dieser Kraft sei noch unbekannt. Er vermutete aber, dass es keine prinzipiell neue Kraft sei, sondern in irgendeiner Weise mit seiner elektrochemischen Theorie der Bindung zusammenhänge, die sowohl für anorganische als auch für organische Verbindungen gelten sollte. Nach dieser Theorie sind alle Stoffe aus Bestandteilen von entgegengesetzter elektrischer Ladung aufgebaut. Bei der Vereinigung von zwei Stoffen werden die elektrischen Ladungen ihrer Atome weitgehend neutralisiert, und wenn noch etwas Restladung übrig bleibt, können daraus komplexere Verbindungen gebildet werden.

Berzelius schlug für diese neue Kraft den Begriff „katalytische Kraft“ (schwed. *katalytisk kraft*) vor; den Vorgang nannte er „Katalyse“ (*katalys*). Er wählte dieses aus dem Griechischen abgeleitete Wort (*katalysis*, Auflösung Zersetzung) für die Zersetzung durch diese Kraft, in Analogie zum Begriff Analyse als Trennung der stofflichen Bestandteile durch die normalen Affinitätskräfte. Wörtlich genommen war also die katalytische Synthese eigentlich nicht in die Definition einbezogen.

Er kommt dann noch einmal auf die Natur dieser neuen Kraft zu sprechen. Wahrscheinlich wirke die katalytische Kraft, indem die entsprechenden Stoffe – heute Katalysatoren genannt – durch ihre bloße Gegenwart Affinitäten aktivierten, die sonst bei dieser Temperatur ruhten. – Zur Terminologie der damaligen Zeit: „Körper“ ist die übliche Bezeichnung für einen Stoff, „zusammengesetzte Körper“ sind Verbindungen, „Verwandtschaft“ bedeutet Affinität, „unorganisch“ ist gleichbedeutend mit anorganisch, und mit den „anderen Verhältnissen“ ist eine andere Zusammensetzung eines Stoffes gemeint.

#### **Text 4. Wilhelmy: Polarimetrische Messung der Hydrolyse von Rohrzucker in ihrem zeitlichen Ablauf**

Es seien die oben eingeführten Bezeichnungen beibehalten. Dann ist  $dZ$  der Zuckerverlust in dem Zeitelement  $dT$ , und zwar nehme man an, derselbe sei bestimmt durch die Formel:

$$-\frac{dZ}{dT} = M \cdot Z \cdot S,$$

worin  $M$ , wie vorher, den mittleren Wert der unendlich kleinen Quantität der Zuckereinheit bedeutet, welche im Zeitelement durch die Einwirkung jeder vorhandenen Säureeinheit umgewandelt wird.

Obige Gleichung gibt durch Integration:

$$\log Z = - \int_0^T M \cdot S \cdot dT,$$

oder da, wie bereits gezeigt, S konstant ist, andererseits auch M unabhängig von Z und daher zugleich von T ist, was später noch durch Versuche nachgewiesen werden soll:

$$\log Z = -M \cdot S \cdot T + C$$

Für  $T = 0$  ist  $Z = Z_0$ , daher:

$$\log Z_0 - \log Z = M \cdot S \cdot T \quad \text{oder} \quad Z = Z_0 \cdot e^{-M \cdot S \cdot T}$$

Dieser letzteren Formel wird man sich, da darin  $Z_0$ , S und T gegeben sind, Z durch den Versuch bekannt ist, zur Bestimmung von M bedienen können. ...

Wie man sieht, sind die gefundenen Zahlen den abgelaufenen Zeiten sehr nahe proportional, wodurch die Richtigkeit der Formel

$$Z = Z_0 \cdot e^{-M \cdot S \cdot T}$$

in Beziehung auf T bestätigt wird. Die kleine Abweichung ist aus den Temperaturschwankungen zu erklären, worauf ich noch näher zurückkommen werde. Eine notwendige Folge ist übrigens, dass Z erst für  $T = \infty$  Null werden kann, folglich die Umwandlung des Zuckers, streng genommen, niemals beendet ist, obwohl sehr bald wegen der Gleichheit des Restes eine weitere Abnahme unmerklich ist.

(Wilhelmy, Ludwig: Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet. *Annalen der Physik und Chemie* 81 (1850), 413 – 427, 499 – 526, hier S. 418, 426. – Abgedr. in: Ueber das Gesetz... Hrsg. von Wilhelm Ostwald (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 29). Leipzig 1891, S. 7 – 8, 15. – Rechtschreibung und Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Wilhelmy führte die erste systematische Untersuchung des zeitlichen Ablaufs einer chemischen Reaktion durch. Gegenstand seiner Untersuchungen war die Hydrolyse von Rohrzucker (Saccharose), einem Disaccharid, das durch Säuren in seine Komponenten, Glucose und Fructose, aufgespalten wird. Alle drei Zuckerarten sind optisch aktiv, d.h. sie drehen die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht. Da Rohrzucker das polarisierte Licht nach rechts dreht und Fructose stärker nach links als die Glucose nach rechts dreht, kann man die Änderung der Konzentration des Rohrzuckers bei der Hydrolyse durch Messung des jeweiligen Drehwertes verfolgen.

Wilhelmy ging methodisch so vor, dass er zunächst eine Formel für den zeitlichen Ablauf der Konzentrationsänderung des Rohrzuckers entwickelte. Nach einer Ableitung über einige Zwischenstufen gelangte er schließlich zu der Formel:

$$Z = Z_0 \cdot e^{-M \cdot S \cdot T}$$

Z ist die jeweilige Konzentration des Rohrzuckers,  $Z_0$  die Konzentration zu Beginn des Versuchs, M der sogenannte Umwandlungskoeffizient, S die Konzentration der Säure und T die Zeit. Er führte dann Versuche und Messungen durch und prüfte, ob die Ergebnisse mit der Formel übereinstimmten. Z,  $Z_0$ , S und T wurden gemessen, und daraus konnte M berechnet werden. In dem hier ausgewählten Textabschnitt bestätigte Wilhelmy auf Grund seiner Messergebnisse, dass die Konzentrationsabnahme des Rohrzuckers in Abhängigkeit von der Zeit tatsächlich der Formel entspricht.

### **Text 5. Clausius: Translationsbewegung, Rotation und Schwingung der Gasmoleküle**

Krönig nimmt an, dass die Gasmoleküle nicht um bestimmte Gleichgewichtslagen oszillieren, sondern sich in gerader Linie mit konstanter Geschwindigkeit fortbewegen, bis sie gegen andere Gasmoleküle oder gegen eine für sie undurchdringliche Wand stoßen. Diese Ansicht teile ich vollkommen und glaube ebenfalls, dass durch diese Bewegung die Expansionskraft des Gases entsteht. Dagegen halte ich diese Bewegung nicht für die einzig vorhandene.

Zunächst liegt es nahe, neben der fortschreitenden Bewegung auch eine rotierende Bewegung der Moleküle anzunehmen, da bei jedem Stoß zweier Körper gegeneinander, wenn er nicht zufällig zentral und gerade ist, außer der fortschreitenden Bewegung auch eine rotierende entsteht.

Ferner glaube ich, dass innerhalb der einzelnen in fortschreitender Bewegung begriffenen Massen auch eine Vibration stattfindet. Solche Vibrationen sind in verschiedener Weise denkbar. Selbst wenn man sich auf die Betrachtung der Massenatome allein beschränkt und diese als absolut starr ansieht, so bleibt es doch noch möglich, dass ein Molekül, welches aus mehreren Atomen besteht, nicht ebenfalls eine absolut starre Masse bildet, sondern dass in ihm die einzelnen Atome innerhalb gewisser Grenzen beweglich sind und daher gegeneinander schwingen können. ...

Durch eine am Schluss dieser Abhandlung mitgeteilte mathematische Betrachtung lässt sich nachweisen, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung zu gering ist, um allein die ganze in dem Gas vorhandene Wärme darzustellen, so dass man schon dadurch, ohne auf die sonstigen Wahrscheinlichkeitsgründe einzugehen, genötigt ist, noch eine oder mehrere andere Bewegungen anzunehmen. Der Überschuss der gesamten lebendigen Kraft über diejenige der fortschreitenden Bewegung allein ist nach dieser Rechnung besonders bedeutend bei den Gasen von komplizierter chemischer Zusammensetzung, bei denen eine große Anzahl von Atomen zu einem Molekül gehört.



(Clausius, Rudolf: Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen. *Annalen der Physik und Chemie* 100 (1857), 353 – 380, hier S. 354 – 355. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Der eingangs erwähnte Krönig ist der Physiker August Karl Krönig, der in einem ein Jahr vorher veröffentlichten Aufsatz ähnliche Gedanken über eine Translationsbewegung der Gasmoleküle geäußert hatte, wie sie auch Clausius zu Papier bringen wollte. Damals gab es zwei miteinander konkurrierende Theorien zur Erklärung der Eigenschaften der Gase: die Wärmestoff-Theorie und die kinetische Gastheorie. Die Wärmestoff-Theorie, ein statisches Modell, besagte, dass die Gase aus stationären, gleich weit voneinander entfernten Teilchen zusammengesetzt waren, die durch Repulsivkräfte in ihrer Position gehalten wurden. Nach der kinetischen Gastheorie, einem dynamischen Modell, befanden sich Teilchen in ständiger und schneller geradliniger Bewegung und erzeugten durch den Aufprall auf die Gefäßwände den Druck.

Clausius und Krönig waren sich darin einig, dass sie die Wärmestoff-Theorie der Gase ablehnten und stattdessen eine kinetische Gastheorie mit einer Translationsbewegung („fortschreitende Bewegung“) der Gasmoleküle vertraten. Darüber hinaus postulierte Clausius eine rotierende Bewegung der Moleküle und ferner eine Vibration, indem z.B. in einem aus mehreren Atomen zusammengesetzten Molekül die Atome gegeneinander Schwingungen ausführten. Er wies auf mathematische Ableitungen am Schluss des Aufsatzes hin. Diese zeigten, dass die kinetische Energie („lebendige Kraft“) der Translationsbewegung zu gering sei, um alle in dem Gas vorhandene Energie („Wärme“) zu erfassen. Schon aus diesem Grund müssten noch eine oder mehrere Bewegungsarten hinzukommen. Dies gelte insbesondere für gasförmige Moleküle, die aus einer größeren Anzahl von Atomen aufgebaut seien.

#### **Text 6. Berthelot und Péan de Saint-Gilles: Geschwindigkeitsmessung der Bildung von Carbonsäureestern und ihrer Hydrolyse**

Ich habe die Untersuchung der Esterbildung unternommen, weil sie mir ganz andere Bedingungen zu verwirklichen schien, sozusagen den vorigen entgegengesetzt. Hier sind in der Tat die Reaktionen langsam, stetig fortschreitend, und die Produkte bleiben kontinuierlich vorhanden und behalten ihre Fähigkeit, miteinander zu reagieren. Die Langsamkeit der Reaktion verleiht übrigens den Produkten eine relative Stabilität, die es gestattet, sie in demselben Zustand zu isolieren, in dem sie in dem System existieren. Das ist eine außerordentlich günstige Bedingung für die Prüfung des Phänomens, die bei der Untersuchung der Salzlösungen fehlt. Nachdem diese Bedingungen festgestellt sind, kann man in wenigen Worten die Ergebnisse formulieren, die sich daraus ergeben:

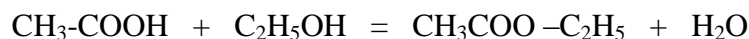
Zwischen der Säure und dem Alkohol einerseits und dem neutralen Ester und dem Wasser andererseits entsteht ein Gleichgewichtszustand. Die beiden ersten Körper streben danach, sich zu verbinden, und die beiden letzten streben danach, eine entgegengesetzte Reaktion einzugehen. Dieses Gleichgewicht, das die Vereinigung von nicht mehr als einem Äquivalent Alkohol mit einem Äquivalent Säure veranlassen kann, ändert sich entsprechend den Massen der vier Komponenten: Jedes Mal, wenn eine von ihnen zunimmt, veranlasst sie

die Zunahme der entsprechenden Reaktion und folglich die Abnahme der entgegengesetzten Reaktion. Die Änderungen finden auf kontinuierliche Weise statt. Jedes Mal, wenn die Masse der einen der beiden Komponenten deutlich kleiner wird als die anderen, wenn nur sie sich verändert, dann streben im Allgemeinen die Reaktionen danach, dieser kleinsten Masse proportional zu werden, was sich dadurch erklärt, dass sie die einzige von den beiden ist, die nach einer vollständigen Verbindung streben kann.

(Berthelot, Marcellin und Péan de Saint-Gilles, Léon: Recherches sur les affinités. De la formation et de la décomposition des éthers. Annales de Chimie et de Physique, 3.F., 65 (1862), 385 – 422 ; 66 (1862), 5 – 110 ; 68 (1863), 225 – 359, hier Bd. 68, S. 358 – 359. – Dtsch.: Untersuchungen über die Affinitäten. Über Bildung und Zersetzung der Äther. Hrsg. von Margarete und Albert Ladenburg (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 173). Leipzig 1910, S. 234. – Eigene Übersetzung unter Verwendung von Ladenburg)

Kommentar:

Berthelot und sein Mitarbeiter untersuchten in einer umfangreichen Arbeit die Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen und den umgekehrten Vorgang, die Hydrolyse der gebildeten Carbonsäureester, in ihrem zeitlichen Verlauf. Ein Beispiel in der heutigen Formelschreibweise ist die Umsetzung von Essigsäure mit Äthylalkohol zu Essigsäureäthylester:



Damals war das Wort „Äther“ (französ. *éther*) die gemeinsame Bezeichnung sowohl für den Äther im heutigen Sinne als auch für den Ester. In Berthelots Text ist mit *éther* immer der Ester gemeint.

Die Veresterung und die Hydrolyse der Ester eignete sich für eine derartige Untersuchung besonders gut, da die Reaktionen langsam verliefen und die beteiligten Stoffe („Körper“, *corps*) stabil waren. Da bei den Messungen nur eine der vier Komponenten bestimmt zu werden brauchte, wählten sie die Carbonsäuren als am leichtesten bestimmbare. Sie führten die Untersuchungen in systematischer Weise mit zahlreichen Carbonsäuren und Alkoholen durch und variierten auch die Parameter wie Temperatur und Menge.

Das Ergebnis war, dass derartige Reaktionen nie vollständig verliefen, sondern einem Gleichgewichtszustand zustrebten. Dieses Gleichgewicht wurde erreicht, gleichgültig ob man von äquivalenten Mengen von Säure und Alkohol oder von Ester und Wasser ausging. Es wechselte je nach den relativen Mengen der vier Komponenten. Wenn eine der Komponenten zunahm, dann nahm die Reaktion zu, an der sie beteiligt war, und verminderte die gegenläufige Reaktion.

#### **Text 7. Ostwald: Präzisere Formulierung des Begriffs „Katalyse“**

Wenn sich der Referent vor die Aufgabe gestellt sähe, die Erscheinungen der Katalyse allgemein zu kennzeichnen, so würde er etwa den folgenden Ausdruck als den entsprechenden ansehen: Katalyse ist die Beschleunigung eines

langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes. Hierzu wären dann noch folgende Erläuterungen zu geben.

Es gibt zahllose Stoffe oder Zusammenstellungen von Stoffen, welche an sich nicht beständig, sondern in langsamer Umwandlung begriffen sind und uns nur deshalb beständig erscheinen, weil ihre Umwandlung so langsam erfolgt, dass sie uns während der im allgemeinen kurzen Beobachtungszeit nicht auffällig wird. Solche Stoffe oder Systeme erlangen nun häufig eine beschleunigte Umsetzungsgeschwindigkeit, wenn gewisse fremde, d.h. für die Reaktion an sich nicht erforderliche Stoffe zugegen sind. Diese Beschleunigung erfolgt ohne Änderung der allgemeinen Energieverhältnisse, da man sich nach abgelaufener Reaktion die fremden Stoffe wieder aus dem Reaktionsgebiet entfernt denken kann, so dass die bei dem Zusatz etwa verbrauchte Energie bei der Entfernung wieder gewonnen wird oder umgekehrt. Immer aber müssen diese Vorgänge, wie alle natürlichen, in dem Sinne erfolgen, dass die freie Energie des ganzen Gebildes abnimmt.

(Ostwald, Wilhelm: Rezension eines Aufsatzes „Über den Wärmewert der Bestandteile der Nahrungsmittel“ von F. Stohmann. Zeitschrift für physikalische Chemie 15 (1894), 705 – 706, hier S. 706. – Unveränderter Originaltext)

Kommentar:

Ostwald gibt hier an einer völlig unscheinbaren Stelle, nämlich im Zusammenhang mit einer Rezension, eine präzisere Definition des Begriffs Katalyse. Sie ist, wie er sagt, die Beschleunigung einer sonst langsam verlaufenden chemischen Reaktion durch die Gegenwart eines fremden Stoffes. Es gebe viele Stoffe und Stoffgemische („Zusammenstellungen von Stoffen“), bei denen eine Umwandlung so langsam ablaufe, dass man sie gar nicht registriere. „Fremd“ nannte er den zugesetzten Stoff, weil er eigentlich nichts mit der Reaktion zu tun habe. Die Energieverhältnisse änderten sich durch die Beschleunigung nicht, aber die freie Energie müsse insgesamt abnehmen.

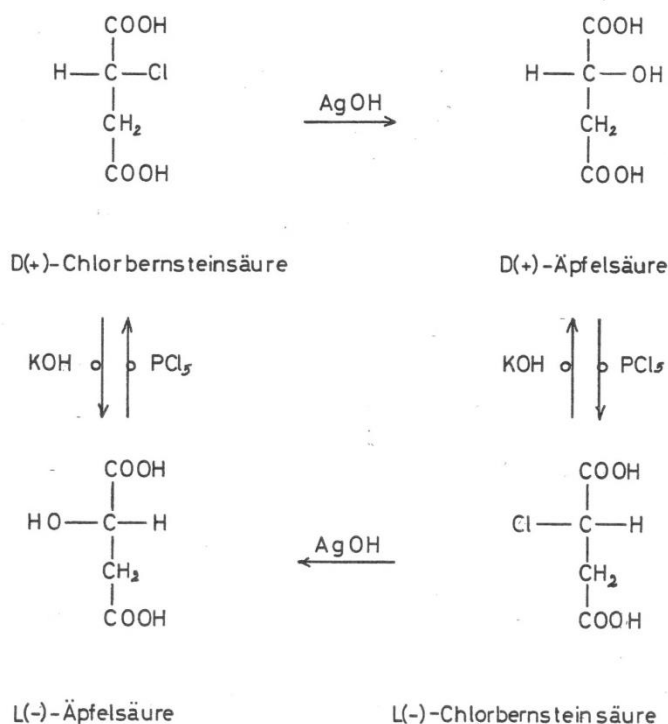
### **Text 8. Walden: Waldensche Umkehrung bei der Äpfelsäure und Chlorbernsteinsäure**

Wir haben daher den folgenden Kreisprozess vor uns: Ausgehend von der Linksäpfelsäure stellen wir (durch  $\text{PCl}_5$ ) eine Chlorbernsteinsäure dar, die rechtsdrehend ist. Ersetzen wir in dieser Rechts-Säure das Chlor durch Hydroxyl, so gelangen wir zu einer Äpfelsäure, die ebenfalls rechtsdrehend ist und den optischen Antipoden zu unserem Ausgangsmaterial darstellt. Behandeln wir nun diese Rechtsäpfelsäure wiederum mit Phosphorpentachlorid, so resultiert eine Linkschlorbernsteinsäure, die der optische Antipode der ersterwähnten Säure ist. Ihrerseits liefert diese Linkshalogenbernsteinsäure (beim Ersatz des Halogens durch Hydroxyl) eine linksdrehende Äpfelsäure, d.h. [sie] verwandelt sich zurück in das ursprünglich angewandte Material.

(Walden, Paul: Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 29 (1896), 133 – 138, hier S. 138. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Der von Walden beschriebene Sachverhalt kann am besten an Hand eines Formelschemas in der heutigen Schreibweise erklärt werden (siehe Zeichnung). Alle von ihm aufgeführten Verbindungen sind optisch aktiv, d.h. sie drehen in Lösung die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht. Optische Antipoden sind Verbindungen mit gleicher Strukturformel, aber entgegengesetzter Konfiguration, so dass die eine Verbindung um denselben Betrag nach links dreht wie die andere nach rechts. Die absolute Konfiguration, gekennzeichnet durch die Buchstaben D und L, war Walden unbekannt. Er konnte nur das Vorzeichen und die Größe der optischen Drehung messen und daraus Rückschlüsse auf die Konfiguration ziehen.



Waldensche Umkehrung

Durch Umwandlung von L(-)-Äpfelsäure mit Phosphorpentachlorid erhielt er D(+)-Chlorbernsteinsäure, die beim Behandeln mit Silberhydroxid in D(+)-Äpfelsäure überging. Diese wurde mit Phosphorpentachlorid in L(-)-Chlorbernsteinsäure umgewandelt, die mit Silberhydroxid L(-)-Äpfelsäure, das Ausgangsprodukt, ergab. Da die L(-)-Äpfelsäure denselben Zahlenwert der optischen Drehung wie die D(+)-Äpfelsäure zeigte, nur mit umgekehrtem Vorzeichen, musste sie in ihren optischen Antipoden übergegangen sein. Diese Umwandlung erfolgte in dem Kreisprozess an der Stelle, wo mit Phosphorpentachlorid gearbeitet wurde (in der Zeichnung durch einen Pfeil mit einem Kreis gekennzeichnet). Diese Umkehrung der Konfiguration wurde später als Waldensche Umkehrung bezeichnet. In einer späteren Veröffentlichung zeigte er, dass bei Verwendung von Kaliumhydroxid eine Umkehrung auch in der Gegenrichtung, von der Chlorbernsteinsäure zur Äpfelsäure, möglich ist.

### Text 9. Ostwald: Seine „Bekehrung“ zur Atomtheorie

Die Durcharbeitung dieser neuen Gebiete für den Zweck, das Grundsätzliche derselben kurz für den *Grundriss* zusammenzufassen, hat auch nicht verfehlt, auf meine eigene wissenschaftliche Entwicklung einen tiefgehenden Einfluss auszuüben. Ich habe mich überzeugt, dass wir seit kurzer Zeit in den Besitz der experimentellen Nachweise für die diskrete oder körnige Natur der Stoffe gelangt sind, welche die Atomhypothese seit Jahrhunderten, ja Jahrtausenden, vergeblich gesucht hatte. Die Isolierung und Zählung der Gasionen einerseits, welche die langen und ausgezeichneten Arbeiten von J. J. Thomson mit vollem Erfolg gekrönt haben, und die Übereinstimmung der Brownschen Bewegung mit den Forderungen der kinetischen Hypothese andererseits, welche durch eine Reihe von Forschern, zuletzt am vollständigsten durch J. Perrin erwiesen worden ist, berechtigen jetzt auch den vorsichtigen Wissenschaftler, von einem experimentellen Beweis der atomistischen Beschaffenheit der raumerfüllenden Stoffe zu sprechen. Damit ist die bisherige atomistische Hypothese zum Rang einer wissenschaftlich wohlbegründeten Theorie aufgestiegen und darf ihre Stelle auch in einem zur Einführung in das Wissensgebiet der allgemeinen Chemie bestimmten Lehrbuch beanspruchen.

(Ostwald, Wilhelm: Grundriß der allgemeinen Chemie. 4. Aufl. Leipzig 1909. S. III – IV (Vorbericht). – Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Noch um 1900 gab es bei manchen Wissenschaftlern Zweifel, ob die Materie tatsächlich aus Atomen zusammengesetzt sei. Der prominenteste Vertreter der Skeptiker war Wilhelm Ostwald, der noch 1906 Atome als hypothetische Dinge bezeichnet hatte. Seine „Bekehrung“ zur Atomtheorie, wie man es nennen könnte, wurde durch einige neue Untersuchungen verursacht, durch welche die Existenz von Atomen auf experimentellem Weg nachgewiesen wurde. Joseph John Thomson führte, wie Ostwald sagt, die Isolierung und Auszählung von Gasionen durch. Jean Baptiste Perrin brachte die Brownsche Bewegung – die Bewegung mikroskopisch sichtbarer Teilchen – in Zusammenhang mit der kinetischen Gastheorie. Perrin folgerte aus seinen Experimenten, dass die kinetische Gastheorie zutrifft und dass Moleküle und Atome tatsächlich existieren.

In der 4. Auflage seines *Grundrisses der allgemeinen Chemie* dokumentierte Ostwald seine grundsätzlich geänderte Einstellung zur Atomtheorie. Er sprach in diesem Zusammenhang von einer „diskreten oder körnigen Natur der Stoffe“, womit eine atomare oder korpuskulare Struktur gemeint war. Was bisher als Atomhypothese bezeichnet worden sei, das sei jetzt in den Rang einer wissenschaftlich gut begründeten Theorie aufgestiegen. Daher habe die Atomtheorie auch ihren berechtigten Platz in einem Lehrbuch der allgemeinen Chemie wie dem von ihm verfassten *Grundriss*.

### Text 10. Ingold und Hughes: Deutung der Waldenschen Umkehrung als bimolekulare nucleophile Substitution ( $S_N2$ -Reaktion)

Hughes und Ingold wenden die Theorien der synchronen Addition und Dissoziation bei der Verbindungsbildung an, und sie machen nicht die Nettoladungen der aufeinander wirkenden Arten zur Hauptgrundlage der Klassifikation

von Substitutionen. Indem sie Substitutionen als bimolekular oder monomolekular und als nucleophil oder elektrophil behandelten ( $S_N2$ ,  $S_E2$ ,  $S_N1$ ,  $S_E1$ ), schlugen sie vor, dass bimolekulare Substitutionen ( $S_N2$  und  $S_E2$ ) ausschließlich von sterischer Inversion begleitet sind, während monomolekulare Substitutionen ( $S_N1$  und  $S_E1$ ) Inversion, Racemisierung oder Retention der Form aufweisen können, was von Umständen abhängt, die im Detail betrachtet werden müssen. ...

Es wird angenommen, dass Inversion der Konfiguration für bimolekulare Substitutionen ( $S_N2$  und  $S_E2$ ) vor allem deshalb die Regel ist, weil der Übergangszustand (I), der zu einer Inversion führt, eine kleinere Energie haben wird als der von (II), der einer Retention der stereochemischen Form entspricht.



(Cowdrey, W. A., Hughes, E. D., Ingold, C. K., Masterman, S. und Scott, A. D.: Reaction Kinetics and the Walden Inversion. Part VI. Relation of Steric Orientation to Mechanism in Substitutions Involving Halogen Atoms and Simple or Substituted Hydroxyl Groups. Journal of the Chemical Society (London) (1937), 1252 – 1271, hier S. 1256. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Christopher K. Ingold und Edward D. Hughes untersuchten in einer Serie von Veröffentlichungen den Reaktionsmechanismus von Substitutionsreaktionen. Auf dem Gebiet der Reaktionsmechanismen wird der Stoff, an dem sich eine Umsetzung vollzieht, als das Substrat bezeichnet, der Stoff, der die Umwandlung verursacht, als das Reagens. Ingold und Hughes unterschieden bei den Substitutionsreaktionen zwischen nucleophilen und elektrophilen sowie zwischen bimolekularen und monomolekularen Reaktionen. Bei den nucleophilen Reaktionen wählt das Reagens im Substratmolekül eine Stelle mit einem Elektronenunterschuss, bei den elektrophilen Reaktionen eine elektronenreiche Stelle. Bei den bimolekularen Reaktionen waren es zwei Moleküle, die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Veränderungen ihrer kovalenten Bindungen erfuhren, bei den monomolekularen Reaktionen nur ein Molekül. Nach diesen drei Kriterien klassifizierten sie die Reaktionen und versahen jeden Reaktionstyp mit einem Symbol. Z.B. ist eine  $S_N1$ -Reaktion eine monomolekulare nucleophile Substitution.

Im Rahmen dieses Generalthemas untersuchten Ingold und Hughes auch die Waldensche Umkehrung, so auch in der vorliegenden Veröffentlichung. Die Waldensche Umkehrung besagt, dass bei optisch aktiven Verbindungen in manchen Fällen bei der Reaktion eine Umkehrung des Vorzeichens der Drehung und damit auch der Konfiguration stattfindet (siehe Text 8). Je nach den Umständen kann eine Inversion (Umkehrung der Konfiguration), Racemisierung (Bildung eines Gemisches von beiden Konfigurationen) oder Retention (Beibehaltung der Konfiguration) eintreten.

Die beiden Autoren kamen zu dem Ergebnis, dass bimolekulare Substitutionen ( $S_N2$  und  $S_E2$ ) in der Regel von einer Inversion begleitet sind. Bei den monomolekularen Substitutionen ( $S_N1$  und  $S_E1$ ) dagegen gab es keine Regelmäßigkeiten; es waren Inversionen, Racemisierung oder Retention möglich. Für die Inversion bei bimolekularen Substitutionen postulierten sie einen Übergangszustand, welcher der Formel (I) entspricht. Hierbei liegen die Substituenten  $R'$ ,  $R''$  und  $R'''$  mit dem zentralen C-Atom in einer Ebene, und das Reagens Y und der alte Substituent X befinden sich auf gegenüberliegenden Seiten. Das Reagens Y war in der Zeichnung von der rechten Seite gekommen, und der alte Substituent X wird zur linken Seite hin abgespalten werden. Dadurch werden die an das zentrale C-Atom gebundenen Gruppen ihre Konfiguration in ähnlicher Weise ändern, wie ein Regenschirm im Sturm umklappt. Der der Formel (II) entsprechende Übergangszustand, bei dem sich X und Y auf derselben Seite befinden und die Abspaltung von X zu einer Retention führen würde, ist energetisch ungünstiger. Mit der Klassifizierung der Waldenschen Umkehrung als  $S_N2$ -Reaktion und der Postulierung eines Übergangszustandes in der angegebenen Form war dieses Phänomen zum ersten Mal befriedigend erklärt worden.

## 12 Analytische Chemie

### Text 1. Bergman: Allgemeines zur Analyse auf nassem Weg

In unserer Zeit beginnt die spagyrische Kunst, mit verschiedenen Lösungsmitteln die Bestandteile der Mineralien zu erforschen. Es muss jedoch zugegeben werden, dass die Dokimasie auf nassem Weg bisher nur fragmentarisch angewandt wird. Eher wird eine Art von gemischter Methode berücksichtigt, mit der die Analyse der Mineralien teils nass, teils trocken ausgeführt wird. Das Metall wird auf nassem Weg extrahiert, aber dann mit Hilfe des Feuers reduziert. Im Folgenden wollen wir versuchen, solche Methoden aufzuzeigen, die ohne Schmelzen und Glühen, allein auf nassem Weg das Erreichen des Ziels ermöglichen. Unsere Absicht geht aber nicht dahin, der trockenen Methode den ihr gebührenden Wert zu verkleinern. In der Praxis müssen die bequemsten und genauesten Prozesse immer den Vorrang haben. ... Es muss jedoch zugegeben werden, dass die Proben auf dem nassen Weg mehr Zeit in Anspruch nehmen, mehr Sorge und Mühe erfordern, aber wenn dadurch sicherere Ergebnisse zu erhalten sind, darf man am wenigsten die Unlust zu Räte ziehen.

(Bergman, Torbern: De minerarum docimasia humida. In: Opuscula Physica et Chemica. Bd. 2. Uppsala 1780, S. 399 – 454, hier S. 403 – 404. – Dtsch.: Ferenc Szabadváry: Geschichte der analytischen Chemie. Braunschweig 1966, S. 93. – Eigene Übersetzung unter Verwendung der Übersetzung von Szabadváry)

Kommentar:

Torbern Bergman ist für die Entwicklung der analytischen Chemie von großer Bedeutung, da er der erste war, der die verstreuten analytischen Methoden zu einem einzigen System zusammenfasste. In dem hier ausgewählten Abschnitt aus seinem Werk über die Analyse der Mineralien auf nassem Weg geht es ganz allgemein um die Bedeutung dieser Methode. Mit „Mineralien“ (latein. *minera*) sind in diesem Fall, wie aus dem Inhalt des Werks hervorgeht, in erster Linie die Erze der Metalle gemeint. Die „spagyrische Kunst“ (*ars spagyrica*), ein Begriff, der auf Paracelsus zurückgeht, ist annähernd mit dem der Chemie gleichzusetzen. Das Wort „Dokimasie“ (*docimasia*) entspricht dem griechischen Wort *dokimasia* (Prüfung, Untersuchung). In der Sprache der Chemiker wurde es damals „Probieren“ genannt, später Analyse.

Bis in die zweite Hälfte des 18. Jahrhunderts wurde das Probieren der Erze und Metalle ausschließlich auf „trockenem Weg“, d.h. nicht in wässrigen Lösungen, ausgeführt. Erhitzen im Feuer, Schmelzen, Glühen, Verkalken, Kupellation, Zementation und andere Verfahren gehören dazu. Mit den Mineralsäuren Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure ergaben sich neue analytische Möglichkeiten, da jetzt auch die Metalle und ihre Erze in Lösung gebracht werden konnten. Diese drei Säuren waren zwar bereits im ausgehenden Mittelalter entdeckt worden, aber ihre analytische Anwendung beschränkte sich vorwiegend auf die Edelmetalle Silber und Gold.

Bergman will mit seinem Werk der Analyse auf nassem Weg Anerkennung und weitere Verbreitung verschaffen. Damit soll die trockene Methode nicht in ihrem Wert



herabgesetzt werden, sondern beide haben ihre Berechtigung. In der Praxis ist immer diejenige Methode, ob trocken oder nass, vorzuziehen, welche am bequemsten durchzuführen und am genauesten ist. Steht die Genauigkeit auf dem Spiel, dann hat diese Vorrang vor der Bequemlichkeit, auch wenn die Methode zeitaufwendiger und mühsamer ist.

## Text 2. Bergman: Analyse von Bleierzen

Ob die Natur jemals ein natürliches Blei aufzuweisen hat, das ist bisher eine Streitfrage vor dem Richter. Es kommt hauptsächlich in Schwefelerzen vor, oft durch Silber und gelegentlich auch durch Eisen oder Antimon verunreinigt. Was allgemein für kalkförmiges Blei gehalten wird, das ist das Metall, das mit Kohlensäure oder Phosphorsäure vereinigt ist. In keinem bleiführenden Mineral haben wir Spuren von Salzsäure gefunden.

A) Wenn das Blei zufällig natürlich vorkommt, kann man seine Reinheit leicht in Lösung mit Hilfe von Salpetersäure ermitteln. Wenn sie von bläulicher Farbe ist, gibt es durch Fällung mit Eisen Kupfer, durch Eintragen von Kupfer Silber.

B) Wenn es mit Schwefel verbunden ist und frei von jedem Begleitstoff, soll man es in ein feines Pulver überführen, das in Salpetersäure oder Salzsäure gekocht wird, bis man reinen Schwefel erhält, der auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet wird. Seine Reinheit wird mit Ätzkali geprüft.

Aus der Lösung [d.h. dem Filtrat] soll es durch Salmiakgeist ausgefällt werden, wenn nur Blei darin ist oder es ausschließlich mit Silber vermischt ist. Wenn das erstere der Fall ist und das Gewicht des Niederschlags  $a$  betrug, wird das metallische Blei  $100/132 a$  wiegen. Wenn das letztere der Fall ist, soll das Silber aus dem Niederschlag mit Salmiakgeist extrahiert werden. Der Rückstand, auf den konstanten Koeffizienten  $100/132$  umgerechnet, wird die Menge des Bleis darstellen. Die Menge des mit Salmiakgeist behandelten Silbers erkennt man aus der Gewichts Differenz. Wenn diese  $b$  war und das Silber in metallischer Form vorliegt, entspricht sie  $100/129 b$ .

(Bergman, Torbern: De minerarum docimasia humida. In: Opuscula Physica et Chémica. Bd. 2. Uppsala 1780, S. 399 – 454, hier S. 424 – 425. – Eigene Übersetzung)

### Kommentar:

Der Abschnitt über die analytische Untersuchung von Bleierzen beginnt mit der ungeklärten Frage, ob „natürliches“ Blei (*plumbum nativum*), also elementares Blei, in der Natur vorkommt. Es liegt fast immer als Schwefelerz vor, das meistens noch Silber und gelegentlich Eisen oder Antimon enthält. Für eine qualitative Analyse wird das Blei in Salpetersäure gelöst. Ist die Lösung farblos, dann ist das Blei rein, ist sie bläulich gefärbt, dann kann es Kupfer oder Silber enthalten. Kupfer wird durch Eintragen von Eisen als Metall ausgefällt, Silber durch Eintragen von Kupfer.

Für eine quantitative Analyse wird das Blei-Schwefel-Erz, wenn es rein ist oder nur Silber als Begleitstoff enthält, fein pulverisiert und mit Salpetersäure oder Salzsäure

gekocht, wobei Blei und Silber in Lösung gehen und Schwefel gebildet wird. Dieser wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrat werden Blei und Silber durch Salmiakgeist (*alkali minerale aëreum*) ausgefällt und das Silber durch weiteres Auswaschen mit Salmiakgeist (*alkali volatile*) wieder in Lösung gebracht. In einem Absatz, der unmittelbar auf den ausgewählten Quellentext folgt, weist Bergman darauf hin, dass sich beim Lösen des Bleierztes in Salzsäure reichlich Niederschlag bildet – Bleichlorid ist relativ schwer löslich –, der vor der nachfolgenden Ausfällung erst in Wasser gelöst werden muss.

### **Text 3. Pfaff: Vorwort zu einem Handbuch der analytischen Chemie**

Das Bedürfnis nach einem vollständigen Werk über die analytische Chemie schien mir schon längst ein dringendes, besonders für den angehenden Chemiker, in diesem Teil der praktischen Chemie zu sein. Wir haben zwar von verdienten Männern Anleitungen, aber sie scheinen mir alle zu kurz und in ihrem Plan zu beschränkt zu sein, um den Nutzen leisten zu können, den man nur von einem ausführlicheren Werk erwarten kann. ...

Eine große Masse von Erfahrungen stand mir bei dem Entwurf dieses Werks zur Verfügung – es kam nur darauf an, sie mit weiser Sparsamkeit und in kritischer Auswahl zu benutzen, um das Bewährte und Brauchbare in einer so konzentrierten Form wie möglich zu bringen.

Kein Teil der praktischen Chemie ist fleißiger bearbeitet worden als die analytische Chemie. Mehrere vortreffliche Chemiker haben beinahe die ganze Tätigkeit ihres Lebens darauf verwendet – ich erinnere nur an den vortrefflichen Klaproth, an Vauquelin, und auch die würdigen Chemiker Berzelius und Stromeyer sind vorwiegend mit analytischen Untersuchungen beschäftigt. Wenn ich mich auch nur darauf beschränkt hätte, aus den Musterarbeiten dieser vortrefflichen Männer, welche alle Teile wenigstens der analytischen Chemie des Mineralreichs umfassen, eine Anleitung zu Analysen zu entwerfen, so würde ich meiner Meinung nach mir einiges Verdienst erworben haben. Doch habe ich mich nicht darauf beschränkt, sondern, da auch die tätigsten Männer immer noch einige Lücken übrig lassen, wo ich diese fand, durch eigene Versuche auszufüllen gesucht. Dies war besonders in der Lehre von den Reagenzien der Fall. ...

Ich halte es besonders für wichtig, den Leser und Kritiker daran zu erinnern, dass dieses Werk kein bloßes Kompendium, sondern zugleich ein Handbuch zum Selbststudium und zum stetigen Leitfaden bei analytischen Arbeiten sein soll. Manches musste also ausführlicher vorgetragen werden, was in einem bloßen Kompendium zu akademischen Lehrvorträgen nur kurz hätte angedeutet werden dürfen. Eben weil ich den weniger Geübten vor Augen hatte, der sich selbst überlassen ist und sich helfen soll, habe ich viele kleine Details mit aufgenommen, deren Nützlichkeit nur derjenige würdigen kann, der selbst in diesem Fach gearbeitet hat.

(Pfaff, Christian Heinrich: Handbuch der analytischen Chemie. Bd. 1. Altona 1821, S. V – VI, VIII. – Rechtschreibung und Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Christian Heinrich Pfaff (1773 – 1852) verfasste das erste Handbuch der analytischen Chemie, dessen zweiter Band 1822 erschien. Er schreibt im Vorwort, dass schon seit längerer Zeit das Bedürfnis nach einer zusammenfassenden Darstellung der analytischen Chemie bestanden habe. Viel sei schon auf diesem Gebiet gearbeitet worden. Er nennt als Beispiele für Chemiker, die sich in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts besonders der chemischen Analyse widmeten, Martin Heinrich Klaproth (1743 – 1817) und Louis Nicolas Vauquelin (1763 – 1829), von seinen Zeitgenossen Jöns Jacob Berzelius (1779 – 1848) und Friedrich Stromeyer (1776 – 1835).

Pfaff wollte nicht nur die analytischen Arbeiten dieser und anderer Forscher in sein Handbuch aufnehmen, sondern er ergänzte sie durch eigene Versuche dort, wo er Lücken feststellte, besonders bei den zur Analyse verwendeten Reagenzien. Im letzten Absatz des Textes hebt er hervor, dass er sein Handbuch nicht nur als geordnete Materialsammlung, sondern auch zum Selbststudium konzipiert habe. Deshalb habe er bei der Beschreibung der Methoden viele Einzelheiten mit aufgenommen, um dem Anfänger entgegenzukommen.

#### **Text 4. Rose: Analytischer Nachweis der mit Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle**

Man macht die konzentrierte Auflösung der zu untersuchenden Substanz in Wasser etwas sauer. Am besten geschieht dies durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Nur wenn Silberoxyd oder Quecksilberoxydul oder auch eine große Menge von Bleioxyd vorhanden ist (was man daran sehen kann, dass dann beim Hineintröpfeln von Chlorwasserstoffsäure ein weißer Niederschlag entsteht), nimmt man Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure. Zu der Auflösung setzt man so viel mit Schwefelwasserstoff so stark wie möglich gesättigtes Wasser hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Entsteht dadurch keine Fällung, so ist die Base eine von Nr. 1 bis Nr. 13, entsteht dagegen eine Fällung, so gehört sie zu den Basen von Nr. 14 bis Nr. 25 und ist entweder Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismutoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxidul, Zinnoxid oder Antimonoxyd.

Ist die durch Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung schwarz, so ist die Base eine von Nr. 16 bis Nr. 22, also entweder Bleioxyd, Wismutoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd oder Goldoxyd. Um diese voneinander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Man setzt zu einem kleinen Teil der aufgelösten Verbindung Ammoniak hinzu. Wird sie davon intensiv blau gefärbt, ohne dass, wenn ein Übermaß von Ammoniak hinzugefügt worden ist, eine bleibende Fällung entsteht, so ist die Base Kupferoxyd.

Man verdünnt einen Teil der sehr konzentrierten Auflösung der Verbindung mit viel Wasser. Entsteht dadurch eine milchige Trübung, so ist die Base Wismutoxyd.

Man setzt zu einem Teil der Auflösung einen oder einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu. Entsteht dadurch ein weißer Niederschlag, der durch Verdünnung mit viel Wasser nicht verschwindet, so ist die Base entweder Silberoxyd oder Quecksilberoxydul. ...

Man setzt zu einem Teil der Auflösung eine Auflösung von kaustischem Kali im Überschuss hinzu. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Base Quecksilberoxyd.

Man setzt zu einem Teil der Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu. Entsteht dadurch ein brauner Niederschlag, der, wenn er sich abgesetzt hat, sich als metallisches Gold zu erkennen gibt, so ist die Base Goldoxyd.

Man setzt zu der aufgelösten Verbindung etwas verdünnte Schwefelsäure oder die Auflösung eines schwefelsauren Salzes hinzu. Entsteht dadurch ein weißer Niederschlag, so ist die Base Bleioxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung milchig weiß, so ist die Base Eisenoxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung gelb, so ist die Base entweder Zinnoxid oder Cadmiumoxyd. ...

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung dunkelbraun, so ist die Base Zinnoxidul.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung oranienrot, so ist die Base Antimonoxyd.

(Rose, Heinrich: Handbuch der analytischen Chemie. Berlin 1829, S. 5 – 7. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

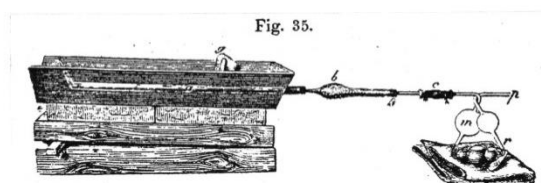
Nur wenige Jahre nach dem *Handbuch der analytischen Chemie* von Pfaff (siehe Text 3) erschien ein Werk mit demselben Titel. Roses Handbuch zeichnet sich dadurch aus, dass er zum ersten Mal einen allgemeinen Analysengang für die metallischen Elemente entwarf. Der hier ausgewählte längere Textabschnitt betrifft den Nachweis der Metalle, die sich mit Schwefelwasserstoff ausfällen lassen. Zunächst wird eine konzentrierte wässrige Lösung der zu untersuchenden Substanz hergestellt. Ein Teil dieser Lösung wird mit einer wässrigen Lösung von Schwefelwasserstoff versetzt. Die Elemente, die dabei als Sulfide ausfallen, werden von Rose aufgezählt, und dann wird ihr Nachweis im Einzelnen beschrieben. Viele der analytischen Nachweise werden mit der ursprünglichen, nicht mit Schwefelwasserstoff versetzten Lösung ausgeführt. Dabei sind die Erzeugung eines Niederschlags, dessen Färbung, eine milchige Trübung oder eine Färbung der Lösung die Kriterien. Bei dem mit Schwefelwasserstoff versetzten Teil geht es ausschließlich um die Färbung des Niederschlags.

Im vorliegenden Quellentext wurden für die chemischen Stoffe die originalen Bezeichnungen beibehalten. Oxyd ist der Name für ein Oxid mit normalem Sauerstoffgehalt, Oxydul mit geringerem Sauerstoffgehalt. Z.B. entspricht Eisenoxyd der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Eisenoxydul der Formel  $\text{FeO}$ . Chlorwasserstoffsäure ist Salzsäure, kaus-tisches Kali ist Ätzkali und schwefelsaures Eisenoxydul Eisen(II)-sulfat  $\text{FeSO}_4$ .

**Text 5. Liebig: Ausführung der organischen Elementaranalyse (Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff)**

Die Mischung wird aus dem Mörser in die Verbrennungsröhre gefüllt, wobei zu beachten ist, dass man zuerst etwa einen halben Zoll reines Kupferoxyd auf deren Boden bringt. Der Mörser wird mit reinem Kupferoxyd nachgerieben und ausgespült, und außerdem wird die Röhre bis 1 Zoll von der Mündung mit reinem Kupferoxyd aufgefüllt. ...

Die Verbrennungsröhre und Calciumröhre müssen genau horizontal oder etwas gegen den Kaliapparat geneigt gelegt werden, damit das in dem engen Teil der letzteren sich sammelnde Wasser von selbst hineinfließt.



Man legt zu diesem Zweck den hinteren Teil des Ofens etwas höher als den vorderen. Fig. 35 zeigt die zur Verbrennung hergerichteten und zusammengesetzten Teile der Vorrichtung. a ist die Verbrennungsröhre, b die Chlorcalciumröhre, welche durch ein Kautschukröhrchen mit m, der größeren Kugel des Kaliapparates, in Verbindung steht, e ist ein Ziegelstein, f ein darunter geschobenes Stück Eisen, um dem Ofen eine nach dem Kaliapparat geneigte Lage zu geben. ...

Man umgibt nun den vorderen Teil der Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen. Man hat, wenn die Röhre nicht feucht ist oder Knoten enthält, nie ein Zerspringen zu befürchten. ...

Man stellt den Schirm hinter dem vorderen Teil der Verbrennungsröhre, der reines Kupferoxyd enthält, auf, und nachdem dieser Teil der Röhre rotglühend ist, wird er um  $\frac{1}{2}$  bis 1 Zoll nach dem hinteren Teil zurückgerückt und dieser Teil mit Feuer umgeben. Wie weit man ihn jedes Mal zurückrücken muss, richtet sich nach der Schnelligkeit der Gasentwicklung. Jedes Mal müssen so viele glühende Kohlen auf einmal angelegt werden, dass die Röhre, ganz davon umgeben, schnell glühend wird. ...

Sobald sich kein Gas mehr entwickelt, steigt die Kalilauge in die Schenkelsröhre der Kugel m. Die Einrichtung dieser Kugel beseitigt jede Gefahr eines Zurücksteigens der Flüssigkeit in die Chlorcalciumröhre und bewirkt, dass man sich bei der jetzt vorzunehmenden Operation nicht zu übereilen braucht.

(Liebig, Justus: *Anleitung zur Analyse organischer Körper*. 2. Aufl. Braunschweig 1853, S. 23 – 28. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Liebig veröffentlichte seine Methode der organischen Elementaranalyse mit Hilfe des von ihm erfundenen Verbrennungsapparates zum ersten Mal 1831 in den *Annalen der Physik und Chemie*. Ausführlich erörterte er diese Methode in dem Werk *Anleitung zur Analyse organischer Körper*, das 1837 erschien – hier wurde die 2. Auflage von 1853 verwendet. Der Aufsatz in den *Annalen* und die *Anleitung* unterscheiden sich grundlegend voneinander. Während die Methode in den *Annalen* mit den wichtigsten Informationen kurz vorgestellt wird, ist sie in der *Anleitung* bis in die kleinsten Details ausgearbeitet. Aus der umfangreichen Beschreibung wurden in diesem Quellentext einige der wichtigsten Stellen ausgewählt, die einen Gesamteindruck von dem Verfahren vermitteln sollen. Im Folgenden soll diese Analysenmethode in ihrem zeitlichen Ablauf kurz beschrieben werden. – 1 Zoll entspricht etwa 2 – 3 cm.

Eine abgewogene Menge der zu analysierenden Substanz wurde mit Kupferoxid als Sauerstofflieferant in einem Mörser fein verrieben und in ein Verbrennungsrohr eingefüllt. Die Verbrennung wurde in einem Glutbehälter ausgeführt, der durch Verschieben eines Schirms aus Eisenblech abschnittsweise mit glühenden Kohlen beschickt wurde. Die Verbrennungsprodukte wurden durch ein Rohr mit Calciumchlorid geleitet, wo das bei der Verbrennung entstandene Wasser absorbiert wurde, anschließend durch ein Glasrohr mit kugelförmigen Ausbuchtungen, die zur Bindung des Kohlendioxids teilweise mit Kalilauge gefüllt waren. Diesen Teil der Apparatur, der durch seine Konstruktion das Rücksteigen von Kalilauge verhinderte, nannte Liebig den „Kaliapparat“. Die Menge des entstandenen Kohlendioxids wurde durch Auswägen des Kaliapparats bestimmt, die Menge des Wassers durch Auswägen des Calciumchloridrohrs, jeweils vor und nach der Verbrennung. Daraus konnte dann der prozentuale Anteil von Kohlenstoff und Wasserstoff in der untersuchten organischen Verbindung berechnet werden.

#### **Text 6. Kirchhoff und Bunsen: Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der chemischen Spektralanalyse**

Bei der Spektralanalyse dagegen erscheinen die farbigen Streifen unberührt von solchen fremden Einflüssen und unverändert durch die Anwesenheit anderer Stoffe. Die Stellen, welche sie im Spektrum einnehmen, bedingen eine chemische Eigenschaft, die von so unwandelbarer und fundamentaler Natur ist wie das Atomgewicht der Stoffe, und sie lassen sich daher mit einer fast astronomischen Genauigkeit bestimmen. Was aber der spektralanalytischen Methode eine ganz besondere Bedeutung verleiht, ist der Umstand, dass sie die Schranken, bis zu welchen bisher die chemischen Kennzeichen der Materie reichten, fast bis ins Unbegrenzte hinausrückt. Sie verspricht uns über die Verbreitung und Anordnung der Stoffe in den geologischen Formationen die wertvollsten Aufschlüsse. Schon die wenigen Versuche, welche diese Abhandlung enthält, führen zu dem unerwarteten Schluss, dass nicht nur Kalium und Natrium, sondern auch Lithium und Strontium zu den zwar nur in gerin-

ger Menge, aber allgemein verbreiteten Stoffen unseres Erdkörpers gezählt werden müssen.

Für die Entdeckung bisher noch nicht aufgefundener Elemente dürfte die Spektralanalyse eine nicht minder wichtige Bedeutung gewinnen. Denn wenn es Stoffe gibt, die so sparsam in der Natur verbreitet sind, dass uns die bisherigen Mittel der Analyse bei ihrer Erkennung und Abscheidung im Stich lassen, so wird man hoffen dürfen, viele solcher Stoffe durch die einfache Betrachtung ihrer Flammenspektren noch in Mengen zu erkennen und zu bestimmen, die sich auf gewöhnlichem Weg jeder chemischen Wahrnehmung entziehen. Dass es wirklich solche bisher unbekannten Elemente gibt, davon haben wir uns bereits zu überzeugen Gelegenheit gehabt. ...

Bietet einerseits die Spektralanalyse, wie wir im Vorstehenden gezeigt zu haben glauben, ein Mittel von bewundernswürdiger Einfachheit dar, die kleinsten Spuren gewisser Elemente in irdischen Körpern zu entdecken, so eröffnet sie andererseits der chemischen Forschung ein bisher völlig verschlossenes Gebiet, das weit über die Grenzen der Erde, ja, selbst unseres Sonnensystems hinausreicht. Da es bei der in Rede stehenden analytischen Methode ausreicht, das glühende Gas, um dessen Analyse es sich handelt, zu sehen, so liegt der Gedanke nahe, dass diese auch anwendbar sei auf die Atmosphäre der Sonne und der helleren Fixsterne.

(Kirchhoff, Gustav und Bunsen, Robert: Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. Annalen der Physik und Chemie 100 (1860), 161 – 189, Taf. V und VI, hier S. 185 – 187. – Abgedr. in: Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. Hrsg. von W. Ostwald (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 72). Leipzig 1895, S. 3 – 28, Taf. I, hier S. 25 – 26. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Kirchhoff und Bunsen untersuchten und registrierten mit Hilfe eines Spektralapparats die Spektren von Natrium, Lithium, Kalium, Strontium, Calcium und Barium. Das zu untersuchende Salz wurde in der Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt, das Licht durch einen Spalt auf ein Prisma im Spektralapparat gelenkt und das zerlegte Licht durch ein Fernrohr beobachtet. Der Anhang enthält eine Farbtabelle der Spektren der genannten Alkali- und Erdalkalimetalle.

In dem hier ausgewählten Textabschnitt werden gegen Ende des Aufsatzes nach Beschreibung der Methode und der einzelnen Untersuchungen die Ergebnisse zusammengefasst. Der erste Gesichtspunkt war die unveränderliche Lage der einzelnen Spektrallinien, ob es sich nun um die Chloride, Bromide oder Jodide dieser Metalle handelte oder ob andere Stoffe dabei waren. Die Lage der Spektrallinien – d.h. ihre Wellenlänge – sei ebenso fundamental und unveränderlich wie das Atomgewicht der elementaren Stoffe. Die experimentell gefundene Aussage wurde später im Rahmen der Bohrschen Atomtheorie auch von der Theorie her bestätigt. Ein zweiter wichtiger Gesichtspunkt war die außerordentlich große Empfindlichkeit der spektralanalytischen Methode, mit der man sogar kleinste Stoffmengen neben anderen Stoffen nachweisen konnte.

Aus den Eigenschaften der Spektrallinien ergaben sich die Anwendungsmöglichkeiten der chemischen Spektralanalyse. Man konnte damit z.B. Gesteine und ganze geologische Formationen auf ihre Zusammensetzung untersuchen. Kirchhoff und Bunsen wandten ihre Methode auf einige Gesteinsproben, Mineralwässer und Pflanzensamen an und stellten fest, dass fast alle in kleinen Mengen Lithium enthielten. Ferner folgerten sie aus ihren Untersuchungen, dass Lithium und Strontium auf der Erde allgemein verbreitet sind, wenn es sich auch um geringe Mengen handelte.

Als besonders fruchtbar erwies sich die Idee, die chemische Spektralanalyse für die Entdeckung neuer Elemente zu verwenden. Kirchhoff und Bunsen selbst machten den Anfang, indem sie 1861 von der Entdeckung des Caesiums und Rubidiums berichteten. Fast alle der etwa zwanzig Elemente, die zwischen 1861 und 1898 entdeckt wurden, wurden mit Hilfe der Spektralanalyse ermittelt.

Noch auf eine andere Besonderheit der Spektralanalyse wiesen Kirchhoff und Bunsen hin. Da man bei dieser Methode nur einen Lichtstrahl, spektroskopisch zerlegt, betrachtete, der von einem glühenden Körper oder Gas ausging, brauchte man den betreffenden Stoff nicht zur Verfügung zu haben. So kamen die beiden Autoren auf die Idee, dass man mit dieser Methode auch die Atmosphäre der Sonne und der helleren Fixsterne untersuchen könne.

### **Text 7. Bragg jr.: Aussagen über den Aufbau des Kristallgitters von Salzen auf Grund der Röntgenstrukturanalyse**

Für eine Reihe von einfachen Kristallen können die Interferenzmuster mit Hilfe eines Satzes von Punkten auf einem Raumgitter der Beugung einer „weißen“ Strahlung zugeschrieben werden. Jeder dieser Punkte ist ein einzelnes Atom; wenn ein Atom in dem Molekül wenigstens doppelt so schwer ist wie irgendeines der anderen, dann ist es nur das von diesen Atomen gebildete Gitter, welches das Beugungsmuster erkennen lässt. Zwei Atome von annähernd demselben Atomgewicht sind als Beugungszentren annähernd äquivalent. Die leichteren Atome des Moleküls gruppieren sich nicht in der Nähe des schweren Atoms, welches das Beugungs-Raumgitter ergibt, sondern besetzen Positionen dazwischen. Beispielsweise hat im Natriumchlorid das Natriumatom benachbarte Chloratome gleichen Abstands, mit denen es sich unter Bildung eines Moleküls NaCl paaren könnte.

Die Reflexionskurven und Interferenzmuster, die von den Alkalihalogeniden gebildet werden, stimmen überein, wenn man den Salzen dieselbe Struktur zuordnet, wobei die Atome in einem einfachen kubischen Raumgitter derart angeordnet sind, dass Reihen parallel zu den kubischen Achsen alternierend Atome beider Arten enthalten. Die Verbindung eines einzelnen schweren Atoms mit jedem Punkt des Raumgitters wird durch die Tatsache angezeigt, dass die Masse jedes Punktes dem Molekulargewicht der Substanz proportional ist, wenn jedes Molekül ein schweres Atom enthält. Diese Beziehung erhält man aus den Reflexionskurven verschiedener Kristalle. Die Kenntnis der Masse des Wasserstoffatoms macht es möglich, die tatsächlichen Dimensionen eines Kristallgitters zu berechnen und auf diese Weise die Wellenlänge in Zentimetern der homogenen Komponenten des Röntgenstrahls zu finden, und dies war der Grund, weshalb die Kristallstrukturanalysen ausgeführt worden waren.



(Bragg, William Lawrence: The Structure of Some Crystals as Indicated by their Diffraction of X-rays. Proceedings of the Royal Society of London, Reihe A, 89 (1913), 248 – 277, hier S. 276. – Abgedr. in: J. M. Bijvoet, W. G. Burgers und G. Hägg (Hrsg.): Early Papers on Diffraction of X-rays by Crystals. [Bd. 1]. Utrecht 1962, S. 59 – 71, hier S. 70 – 71. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

William Lawrence Bragg und sein Vater William Henry Bragg befassten sich mit der Strukturermittlung durch Röntgenstrahlen. In der vorliegenden Veröffentlichung untersuchte Bragg jr. die Struktur von Steinsalz NaCl, Sylvit KCl, Kaliumbromid KBr, Kaliumjodid KJ, Zinkblende ZnS, Flussspat CaF<sub>2</sub> und Calcit CaCO<sub>3</sub>. Er folger- te aus den Beugungsmustern, dass die Alkalihalogenide flächenzentrierte kubische Raumgitter bilden, d.h. Gitter, bei denen außer den Ecken auch die Flächenmitten mit Atomen besetzt sind. Als ein Beispiel nennt er das Gitter des Natriumchlorids, bei dem die Natrium- und Chloratome miteinander alternieren und jedes Atom der einen Sorte von jeweils sechs Atomen der anderen Sorte umgeben ist. Das Kalium- chlorid bildet eine scheinbare Ausnahme, da die Atomgewichte von Kalium und Chlor annähernd gleich sind und dadurch ein einfacheres Interferenzmuster entsteht.

Die Versuche wurden mit „weißen“ Röntgenstrahlen ausgeführt, d.h. mit Strahlen, die ähnlich wie beim sichtbaren weißen Licht ein kontinuierliches Spektrum aufwie- sen. Wenn die Röntgenstrahlen auf die Atome in ihrem Raumgitter auftrafen, wurde der Strahl reflektiert und gab mit dem benachbarten Strahl Interferenzerscheinungen. Dabei traten unter besonderen Bedingungen Helligkeitsmaxima auf, wenn sich die Gangunterschiede der beiden Strahlen addierten. Für diesen Fall hatte Bragg ein Jahr vorher eine Formel abgeleitet:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Hierbei ist  $n$  eine ganze Zahl,  $\lambda$  die Wellenlänge des Röntgenstrahls,  $d$  der Abstand zwischen zwei Gitterebenen und  $\theta$  der sogenannte Glanzwinkel, der dem Hellig- keitsmaximum entspricht. Diesen einfachen mathematischen Zusammenhang zwis- chen der Wellenlänge und dem Abstand der Kristallgitterebenen machte sich Bragg zunutze, wenn er die Wellenlänge des betreffenden Röntgenstrahls berechnen wollte. Da die Raumerfüllung des Wasserstoffatoms bekannt war, konnte man daraus die tatsächliche Dimension eines Kristallgitter berechnen und daraus wieder die Wellen- länge des Röntgenstrahls. Dabei setzte Bragg stillschweigend voraus, dass die Raumerfüllung des Wasserstoffatoms und der von ihm untersuchten Atome bzw. Ionen annähernd gleich groß war.

### **Text 8. Bloch: Allgemeines zur NMR-Spektroskopie**

Es wäre zu erwarten, dass die kernmagnetischen Momente einer Substanz in einem konstanten Magnetfeld eine kleine paramagnetische Polarisierung her- vorrufen, vorausgesetzt, dass das thermische Gleichgewicht hergestellt ist o- der wenigstens annähernd erreicht wird. Indem man über das konstante Feld (z-Richtung) ein oszillierendes magnetisches Feld in der x-Richtung überla- gert, wird die Polarisierung, die ursprünglich parallel zu dem konstanten Feld verlief, gezwungen sein, eine Präzessionsbewegung um jenes Feld auszufüh-

ren mit einer Amplitude, die in dem Maß abnimmt, wie sich die Frequenz des oszillierenden Feldes der Larmor-Frequenz nähert.

Für Frequenzen, die sich in der Nähe dieser magnetischen Resonanzfrequenz befinden, kann man daher eine durch die Oszillation induzierte Spannung in einer Induktionsspule erwarten, deren Achse parallel zur y-Richtung verläuft. Eine einfache Berechnung zeigt, dass bei angemessenen Dimensionen der Apparatur die Signalstärke von der Induktionsspule innerhalb einer praktikablen Frequenzbreite wesentlich größer sein wird als die thermische Geräuschstärke. – Wir haben diesen neuen Effekt nachgewiesen, indem wir Wasser bei Raumtemperatur verwendeten und das Signal beobachteten, das in einer Spule durch die Rotation der Proton-Momente induziert wurde.

(Bloch, F., Hansen, W. W. und Packard, Martin: Nuclear Induction. Physical Review 69 (1946), 127. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Das Phänomen der kernmagnetischen Resonanz (NMR) beruht auf der Tatsache, dass die Atome bestimmter Isotope von Elementen einen Spin haben, sich also um sich selbst drehen. Da diese Atomkerne eine von ihren Kernbausteinen herrührende Ladung tragen, erzeugt der Spin ein magnetisches Moment. Wenn solche Atomkerne in ein starkes äußeres Magnetfeld gebracht werden, führen sie zusätzlich zu der Rotation eine Präzessionsbewegung um die Richtung des äußeren Magnetfeldes aus; sie haben ein magnetisches Moment und einen Drehimpuls. Die Frequenz der Rotation wird als Larmor-Frequenz bezeichnet.

Bloch arbeitete mit flüssigem Wasser als Untersuchungsmaterial, von dem er eine Probe in das starke Magnetfeld brachte. Zusätzlich installierte er ein schwächeres Magnetfeld senkrecht zur Richtung des starken Magnetfeldes mit variabler Frequenz. Bei bestimmten Frequenzen absorbieren oder emittieren die Atomkerne Energie. Wird beim Wasserstoffkern durch Frequenzvariation des schwächeren Magnetfeldes dieser Punkt erreicht, dann erfolgt eine Magnetisierung des Kernes, und man spricht von einer Resonanz. Die Stärke des Effekts reicht aus, um in einer Induktionsspule eine Spannung zu induzieren, die gemessen werden kann.

## 13 Biochemie

### **Text 1. Berzelius: Vermutungen über zahlreiche katalytische Prozesse im pflanzlichen und tierischen Organismus**

... Hier genügt es schon, das Vorhandensein der katalytischen Kraft durch eine hinreichende Anzahl von Beispielen nachgewiesen zu haben. Wenden wir uns nun mit dieser Idee zu den chemischen Prozessen in der lebenden Natur, so geht uns hier ein ganz neues Licht auf. ...

Daraus folgt jedoch nicht, dass dieser katalytische Prozess der einzige im Pflanzenleben sein sollte. Wir bekommen im Gegenteil dadurch begründeten Anlass zu vermuten, dass in den lebenden Pflanzen und Tieren Tausende von katalytischen Prozessen zwischen den Geweben und den Flüssigkeiten vor sich gehen und die Menge ungleichartiger chemischer Zusammensetzungen hervorbringen, von deren Bildung aus dem gemeinschaftlichen rohen Material, dem Pflanzensaft oder dem Blut, wir nie eine annehmbare Ursache einsehen konnten, die wir künftig vielleicht in der katalytischen Kraft des organischen Gewebes, woraus die Organe des lebenden Körpers bestehen, entdecken werden.

(Berzelius, Jöns Jacob: Några idéer om en, vid frambringandet af organiska föreningar, i den lefvande naturen, hittills ej iakttagen medverkande kraft. Årsberättelse om Framstegen i Fysik och Kemi (1835), 239 – 247, hier S. 246 – 247. – Dtsch.: Einige Ideen über eine bei der Bildung organischer Verbindungen in der lebenden Natur wirksame, aber bisher nicht bemerkte Kraft. Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften 15 (1836), 237 – 245, hier S. 244 – 245. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

In einem Abschnitt aus den Jahresberichten, dem auch der vorliegende Text entnommen ist, führt Berzelius den Begriff der Katalyse und der katalytischen Kraft ein. Die katalytische Kraft ist nach seiner Ansicht wirksam, wenn eine chemische Umwandlung in Gegenwart eines Stoffes stattfindet, der dabei selbst nicht umgewandelt wird. Er nennt einige Beispiele aus dem Gebiet der anorganischen und organischen Chemie, darunter auch die von Payen und Persoz entdeckte Diastase, die Stärke in Zucker umwandelte. Im Zusammenhang mit dem letztgenannten Beispiel spricht er rein spekulativ die Vermutung aus, dass in den Geweben und Körperflüssigkeiten Tausende von katalytischen Prozessen ablaufen und dadurch die Vielfalt der chemischen Verbindungen im Körper zustandekommen.

### **Text 2. Pasteur: Deutung der alkoholischen Gärung als mit einem Lebensprozess verbundenes Phänomen**

Ich neige sehr dazu, im Prozess der alkoholischen Gärung ein einfaches und einzigartiges, aber sehr komplexes Phänomen zu sehen, wie es ein Phänomen sein kann, das mit dem Leben zusammenhängt, und das zahlreiche Produkte hervorruft, die alle notwendig sind.

Die Hefekügelchen, die echte lebende Zellen sind, könnten die physiologische Funktion, die mit ihrem Leben zusammenhängt, besitzen, den Zucker umzuwandeln, etwa so, wie die Zellen der Milchdrüsen die Bestandteile des Blutes in die verschiedenen Stoffe der Milch umwandeln – im Zusammenhang mit ihrem Leben und der Umwandlung ihrer Gewebe.

Meine augenblickliche, sicherste Meinung über die Natur der alkoholischen Gärung ist die Folgende: Der Prozess der chemischen Gärung ist seinem Wesen nach ein Phänomen, das mit einem Lebensprozess verbunden ist und das mit Letzterem beginnt und endet. Ich glaube, dass es keine alkoholische Gärung gibt ohne gleichzeitige Organisation, Entwicklung und Vermehrung der Kügelchen oder ohne Weiterleben der bereits gebildeten Kügelchen. Sämtliche Ergebnisse dieser Abhandlung scheinen mir im vollkommenen Gegensatz zu den Ansichten von Liebig und Berzelius zu stehen. Ich vertrete die gleichen Anschauungen bei der Milchgärung und der Buttergärung, der Weinsäuregärung und vielen anderen sogenannten Gärungen, die ich nacheinander untersuchen werde.

Worin besteht nun für mich der chemische Vorgang der Teilung des Zuckers, und was ist sein innerer Grund? Ich gebe zu, dass ich darüber überhaupt nichts weiß. Soll man sagen, dass sich die Hefe vom Zucker ernährt, um ihn insgesamt zu einem Exkrement in Form von Alkohol und Kohlensäure zu machen? Soll man im Gegenteil sagen, dass die Hefe, indem sie sich entwickelt, eine Substanz wie das Pepsin produziert, die auf den Zucker einwirkt und, alsbald verbraucht, wieder verschwindet, denn man findet in den Lösungen keine Substanz dieser Art? Ich kann nichts auf diese Hypothesen antworten. Ich nehme sie weder an noch weise ich sie zurück, und ich will immer danach streben, nicht über die Fakten hinauszugehen. Und die Fakten sagen mir nur, dass alle sogenannten Gärungen mit physiologischen Phänomenen zusammenhängen.

(Pasteur, Louis: *Mémoire sur la fermentation alcoolique*. *Annales de Chimie et de Physique*, 3.F., 58 (1860), 323 – 426, hier S. 359 – 360. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Pasteur setzt sich in diesem Aufsatz mit der Deutung der alkoholischen Gärung auseinander. Ende der dreißiger Jahre hatten Cagniard-Latour, Schwann und Kützing unabhängig voneinander die Entdeckung gemacht, dass die an der alkoholischen Gärung beteiligte Hefe zu den Mikroorganismen gehört. Pasteur selbst hatte nachgewiesen, dass auch an der Milchsäuregärung Mikroorganismen beteiligt sind.

Nach seiner Anschauung ist die alkoholische Gärung in irgendeiner Weise mit einem Lebensprozess verbunden – hier mit dem Lebensprozess der Hefezellen. Die Umwandlung des Zuckers in Alkohol läuft nur dann ab, wenn sich die Hefekügelchen entwickeln und vermehren. Er war überzeugt, dass dies auch bei anderen Gärungsprozessen der Fall sei, was er aber noch genauer untersuchen wollte. Diese Anschauungen unterstützten scheinbar den Vitalismus, wonach sich die Lebenserscheinungen nicht ausschließlich durch mechanische und chemische Vorgänge erklären ließen, sondern von einer besonderen Kraft, der Lebenskraft, abhingen. Liebig, Berthelot und andere Forscher bekämpften daher Pasteurs Interpretation. Dabei bezeichnete er

die Gärung ausdrücklich als einen chemischen Prozess und war mit seiner Deutung so vorsichtig, dass er nur eine Parallelität zwischen alkoholischer Gärung und Lebenserscheinungen der Hefe feststellte, jedoch keine Kausalität zwischen beiden Vorgängen. Zum Abschluss seiner allgemeinen Gedanken hierzu konstatiert er noch einmal, dass die Gärungen mit physiologischen Phänomenen zusammenhängen.

**Text 3. Hoppe-Seyler: Die physiologische Chemie als eine gesonderte Wissenschaft; Notwendigkeit einer physiologisch-chemischen Zeitschrift**

Der Aufschwung, welchen die organische Chemie in den letzten vier Jahrzehnten genommen hat, befähigt sie nicht allein, die biologischen Probleme, wie es schon früher versucht war, in analytischer Richtung zu verfolgen, sondern auch experimentierend am lebenden Organismus die chemischen Lebensvorgänge eingehender Forschung zu unterwerfen. Die synthetischen Resultate sowie die durch sie gewonnenen Einblicke in den Bau der chemischen Körper und seine Umgestaltungen durch chemische Prozesse, deren sich die jüngste Epoche rühmen darf, haben die Mittel und Wege gegeben, die Ursachen der Lebenserscheinungen in der Struktur und Verwandtschaft der in den Organismen tätigen Stoffe mit einer früher nicht geahnten Sicherheit zu erforschen.

Die Biochemie ist hierdurch aus ihren ersten natürlichen und notwendigen analytischen Anfängen zu einer Wissenschaft erwachsen, welche nicht allein der Biophysik sich ebenbürtig an die Seite gestellt hat, sondern an Tätigkeit und Erfolgen ihr den Rang streitig macht; ein Blick in die Jahresberichte über die Leistungen dieser Wissenschaften genügt, um dies außer Zweifel zu stellen. Obwohl nun kaum jemand die hohe Bedeutung der physiologischen Chemie leugnen wird, ist sie doch offenbar noch zu wenig zum Bewusstsein derer gekommen, welche von dieser wissenschaftlichen Tätigkeit und ihren Fortschritten am nächsten berührt und in ihren eigenen Bestrebungen gefördert werden. Noch jetzt wird an den meisten deutschen Universitäten die physiologische Chemie als besondere Wissenschaft praktisch unzureichend oder gar nicht gelehrt und Vorträge über sie nur selten gehalten.

Die hauptsächliche Ursache dieser beklagenswerten Lage scheint in der noch immer festgehaltenen Vereinigung der physiologischen Wissenschaften zu liegen. Von jedem Vertreter einer Wissenschaft an einer Universität verlangt man wohl mit Recht, dass er im Bereich seiner Wissenschaft nicht allein die Kenntnisse besitze, schulmäßig den Studierenden Unterricht zu erteilen, sondern auch die Mittel und Wege kenne, um eigene zuverlässige Untersuchungen auszuführen. Welcher Physiologe möchte nun wohl sich rühmen können, so vollkommen Kenner der Anatomie, Physik und Chemie zu sein, um nach allen den zum großen Teil von Grund aus verschiedenen Methoden dieser Naturwissenschaften auf dem Gebiet der Physiologie vordringen zu können! ...

In nahem und leicht erkennbarem Zusammenhang mit dem geschilderten ungenügenden Zustand steht der Mangel an physiologisch-chemischen Zeitschriften, ein Mangel, der von den physiologischen Chemikern seit längerer Zeit herb empfunden wird. Aus den verschiedenen Zeitschriften der Chemie, Physiologie, praktischen Medizin, Hygiene und Landwirtschaft müssen die Arbeiten mühsam zusammengesucht werden, die der physiologische Chemi-

ker kennen muss, um auf seinem Gebiet weiterzuarbeiten, und ist eine Arbeit zur Publikation fertig ausgeführt, so tritt an den Autor die oft schwer zu entscheidende Frage, wohin er sie senden soll, damit sie zunächst den Fachgenossen allgemein bekannt wird und nicht einen Platz erhält zwischen mikroskopischen, physikalischen oder gar spekulativen Abhandlungen.

In Übereinstimmung mit den auf dem Titel dieses Heftes genannten Männern, deren Namen volle Gewähr geben für streng wissenschaftliche Richtung, habe ich die Herausgabe dieser Zeitschrift für physiologische Chemie übernommen und hoffe, dass dieselbe ihre Aufgabe, eine bessere Vereinigung der auf diesem Gebiet neu ausgeführten Forschungen herbeizuführen und hierdurch der Wissenschaft selbst förderlich sich zu erweisen, erfüllen werde. In dieser Hoffnung bestärkt mich die Zustimmung, die mir von vielen Seiten her sehr entschieden ausgesprochen ist.

(Hoppe-Seyler, Felix: Vorwort. Zeitschrift für physiologische Chemie 1 (1877), I – III. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

Kommentar:

Die physiologische Chemie, die in den ersten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts ein Teilgebiet der organischen Chemie gewesen war, begann sich allmählich zu einem gesonderten Fachgebiet zu entwickeln, nachdem Kolbe und Kekulé zwischen etwa 1850 und 1860 die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen definierten und die Untersuchung der chemischen Vorgänge in den Tieren und Pflanzen in das Gebiet der physiologischen Chemie verwiesen. Derartige Untersuchungen lehnten sich seither mehr an die Physiologie, ein Teilgebiet der Medizin, an.

Hoppe-Seyler, einer der Vorkämpfer der Physiologie als eigenständiges Fach, würdigt in dem ersten Absatz, mit dem sein Vorwort beginnt, die Leistungen der organischen Chemie bei der Erforschung der chemischen Vorgänge in den Organismen. Mit den chemischen „Körpern“ sind die chemischen Stoffe gemeint, mit der „Verwandtschaft“ die Affinität. Zu Beginn des zweiten Absatzes verwendet er das Wort „Biochemie“, kehrt aber dann im weiteren Verlauf des Textes zu der traditionellen Bezeichnung „physiologische Chemie“ zurück. Es ist eines der sehr seltenen Beispiele dafür, dass der Begriff „Biochemie“ schon vor 1900 benutzt wurde.

Hoppe-Seyler stellt nachdrücklich fest, dass sich die physiologische Chemie inzwischen zu einer Wissenschaft von großer Bedeutung entwickelt habe. Trotzdem werde dieses Fach an den meisten deutschen Universitäten nur unzureichend oder überhaupt nicht gelehrt. Er vermutete, dass dies mit der Einordnung der physiologischen Chemie bei der Physiologie zusammenhing. Der Physiologe benötigte für seine wissenschaftlichen Forschungen ausgezeichnete Kenntnisse in der Anatomie, Physik und Chemie und musste deren Arbeitsmethoden beherrschen, die aber hatte er von seiner medizinischen Ausbildung her – abgesehen von der Anatomie – nicht.

Als Hoppe-Seyler das Vorwort veröffentlichte, hatte er seit fünf Jahren einen Lehrstuhl für physiologische Chemie – die erste Professur in diesem Fach, die es je gab. Auch seine Zeitschrift für physiologische Chemie war die erste dieser Art. Die Notwendigkeit einer solchen Zeitschrift begründete er damit, dass die physiologisch-chemischen Untersuchungen kein gemeinsames Forum hätten, sondern in den ver-

schiedenartigsten Zeitschriften veröffentlicht wurden. So musste der physiologische Chemiker die ihn interessierenden Arbeiten mühsam zusammensuchen, und für seine eigenen Veröffentlichungen war es nicht leicht, eine einigermaßen geeignete Zeitschrift zu finden. Seine Hoffnungen wurden nicht enttäuscht – die Zeitschrift für physiologische Chemie existiert noch heute.

#### **Text 4. Fischer: Stereochemische Deutung der Enzymwirkung (Schloss- und Schlüssel-Modell)**

Das verschiedene Verhalten der Hexosen gegen Hefe hat Thierfelder und mich zu der Hypothese geführt, dass die aktiven chemischen Agentien der Hefezelle nur in diejenigen Zucker eingreifen können, mit denen sie eine verwandte Konfiguration besitzen.

... Aber schon genügen die Beobachtungen, um prinzipiell zu beweisen, dass die Enzyme bezüglich der Konfiguration ihrer Angriffsobjekte ebenso wählend sind wie die Hefe und andere Mikroorganismen. Die Analogie beider Phänomene erscheint in diesem Punkt so vollkommen, dass man für sie die gleiche Ursache annehmen darf, und damit kehre ich zu der vorher erwähnten Hypothese von Thierfelder und mir zurück. Invertin und Emulsin haben bekanntlich manche Ähnlichkeit mit den Proteinstoffen und besitzen wie jene unzweifelhaft ein asymmetrisch gebautes Molekül. Ihre beschränkte Wirkung auf die Glucoside ließe sich also auch durch die Annahme erklären, dass nur bei ähnlichem geometrischem Bau diejenige Annäherung der Moleküle stattfinden kann, welche zur Auslösung des chemischen Vorganges erforderlich ist. Um ein Bild zu gebrauchen, will ich sagen, dass Enzym und Glucosid wie Schloss und Schlüssel zueinander passen müssen, um eine chemische Wirkung aufeinander ausüben zu können. Diese Vorstellung hat jedenfalls an Wahrscheinlichkeit und an Wert für die stereochemische Forschung gewonnen, nachdem die Erscheinung selbst aus dem biologischen auf das rein chemische Gebiet verlegt ist.

(Fischer, Emil: Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 27 (1894), 2985 – 2993, hier S. 2985, 2992. – Rechtschreibung dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)

#### **Kommentar:**

Emil Fischer wandte 1891 zum ersten Mal die stereochemischen Prinzipien auf die Bestimmung der Konfiguration der Kohlenhydrate (Zucker) an, wobei unter Konfiguration die räumliche Anordnung der Atome zueinander in einem Molekül zu verstehen ist. 1894 hatte er die Konfiguration der Zucker mit sechs und fünf Kohlenstoffatomen (Hexosen und Pentosen) bestimmt. Im selben Jahr berichtete er in einer Veröffentlichung zusammen mit seinem Berliner Kollegen Hans Thierfelder, Kustos am Hygienischen Museum, davon, dass d-Glucose, d-Mannose, d-Galactose und d-Fructose durch Hefe vergoren wurden, während einige nahe verwandte Hexosen (l-Mannose, Sorbose) nicht angegriffen wurden. Daraus folgerten sie, dass die in der Hefezelle wirksamen Substanzen nur Zucker mit ähnlicher Konfiguration angreifen konnten – der erste Satz des Textes fasst dies noch einmal zusammen.

In der vorliegenden Veröffentlichung dehnte Fischer diese Untersuchungen auf zahlreiche Glucoside (Derivate der Glucose) aus und verwendete als Agentien einen wässrigen Hefeextrakt, den er „Invertin“ nannte, und Emulsin. Er fand beispielsweise, dass  $\alpha$ -Methylglucosid von Invertin hydrolysiert wurde, aber nicht von Emulsin, während  $\beta$ -Methylglucosid von Emulsin gespalten wurde, dagegen nicht von Invertin. Daraus zog er den Schluss, dass Invertin und Emulsin, die er als Enzyme bezeichnete und als den Eiweißstoffen ähnlich betrachtete, ein asymmetrisch gebautes Molekül aufweisen müssten. Wenn die Glucoside einen ähnlichen räumlichen Aufbau hatten, dann passten Enzym und Glucosid zueinander wie Schloss und Schlüssel – so formulierte es Fischer in einem anschaulichen Vergleich.

### **Text 5. Buchner: Folgerungen aus der Entdeckung der zellfreien alkoholischen Gärung**

Für die Theorie der Gärung sind bisher etwa folgende Schlüsse zu ziehen. Zunächst ist bewiesen, dass es zur Einleitung des Gärungsvorganges keines so komplizierten Apparates bedarf, wie ihn die Hefezelle darstellt. Als Träger der Gärwirkung des Presssaftes ist vielmehr eine gelöste Substanz, zweifellos ein Eiweißkörper, zu betrachten; dieser soll als Zymase bezeichnet werden.

Die Anschauung, dass ein den Hefezellen entstammender, besonders gearteter Eiweißkörper die Gärung veranlasse, ist als Enzym- oder Ferment-Theorie bereits 1858 von M. Traube ausgesprochen und später insbesondere von F. Hoppe-Seyler verteidigt worden. Die Abtrennung eines derartigen Enzyms von den Hefezellen war aber bisher nicht geglückt.

Es bleibt auch jetzt noch fraglich, ob die Zymase direkt den schon länger bekannten Enzymen zugezählt werden darf. Wie schon C. v. Nägeli betont hat, bestehen zwischen der Gärwirkung und der Wirkung der gewöhnlichen Enzyme wichtige Unterschiede. Die letzteren sind lediglich Hydrolysen, welche durch einfachste chemische Mittel nachgeahmt werden können. Wenn auch A. v. Baeyer den chemischen Vorgang bei der alkoholischen Gärung unserem Verständnis näher gebracht hat, indem er ihn auf verhältnismäßig einfache Prinzipien zurückführte, so gehört der Zerfall von Zucker in Alkohol und Kohlensäure noch immer zu den komplizierten Reaktionen; es werden dabei Kohlenstoffbindungen gelöst, wie es in dieser Vollständigkeit durch andere Mittel bisher nicht erreicht wird. ...

Die Vergärung des Zuckers durch die Zymase kann nun innerhalb der Hefezellen stattfinden; wahrscheinlicher aber scheiden die Hefezellen diesen Eiweißkörper in die Zuckerlösung aus, wo er die Gärung bewirkt. Der Vorgang bei der alkoholischen Gärung ist dann vielleicht nur insofern als physiologischer Akt aufzufassen, als es die lebenden Hefezellen sind, welche die Zymase ausscheiden.

(Buchner, Eduard: Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 30 (1897), 117 – 124, hier S. 119 – 121. – Rechtschreibung und gelegentlich Ausdruck dem heutigen Sprachgebrauch angeglichen)



Kommentar:

Buchner entdeckte die zellfreie alkoholische Gärung. Er zerrieb Hefe mit Quarzsand und Kieselgur, setzte Wasser zu und filtrierte die Mischung unter Druck. Wenn er dem zellfreien Presssaft eine Rohrzuckerlösung zusetzte, setzte die alkoholische Gärung ein. Er folgerte daraus, dass in dem Presssaft eine Substanz gelöst sei, die er als einen „Eiweißkörper“, d.h. ein Protein betrachtete. Er gab dieser Substanz, die sich später als ein Gemisch verschiedener Enzyme herausstellte, den Namen Zymase.

Buchner rechnete die Zymase zu den Enzymen, zunächst noch zögernd, in späteren Veröffentlichungen bestimmt. Ihm war aufgefallen, dass die bisher bekannten Enzyme nur eine einfache chemische Reaktion, nämlich die Hydrolyse, ausführten. Bei der alkoholischen Gärung dagegen wurden Kohlenstoffketten aufgebrochen, d.h. komplizierte Reaktionen vollzogen. Bald zeigte sich, dass die Zymase das erste, aber nicht das einzige Enzym dieser Art war. Buchner vermutete, dass die Zymase in den Hefezellen gebildet und bei der Gärung ausgeschieden wurde. Insofern war es doch noch ein physiologischer Vorgang, da zur Produktion der Zymase lebende Hefezellen erforderlich waren.

#### **Text 6. Starling: Prägung des Hormonbegriffs**

Ich hoffe, dass ich imstande bin, Ihnen die Annahme zu bestätigen, die der medizinischen Praxis zugrunde liegt, und zu zeigen, dass die Aktivitäten zumindest der großen Mehrheit der Organe des Körpers untereinander durch die Produktion und Zirkulation von chemischen Substanzen koordiniert werden, so dass die Ergebnisse von physiologischen Forschungen uns bis jetzt in dem Glauben rechtfertigen, dass wir innerhalb eines angemessenen Zeitraums im Besitz von chemischen Substanzen sein werden, die normale physiologische Produkte sind und mit deren Hilfe wir in der Lage sein werden, nicht nur die Aktivitäten, sondern auch das Wachstum einer großen Zahl der Organe des Körpers zu kontrollieren. ...

Die chemischen Reaktionen oder Anpassungen des Körpers können wie jene, die durch die Vermittlung des zentralen Nervensystems ausgeführt werden, in zwei Hauptklassen eingeteilt werden: 1. jene, die infolge von Veränderungen hervorgerufen werden, die auf den Organismus als Ganzen von außen geprägt werden, und 2. jene, die, völlig innerhalb des Körpers wirkend, dazu dienen, um die Aktivitäten im weitesten Sinne des Wortes der verschiedenen Teile und Organe des Körpers aufeinander abzustimmen. ...

Diese chemischen Boten jedoch oder „Hormone“ (von *hormao*, ich wecke oder errege), wie wir sie nennen könnten, müssen von dem Organ, wo sie produziert werden, zu dem Organ, auf das sie mit Hilfe des Blutstroms einwirken, transportiert werden, und die ständig wiederkehrenden physiologischen Erfordernisse des Organismus müssen ihre wiederholte Produktion und Zirkulation durch den Körper bestimmen.

(Starling, Ernest Henry: The Chemical Correlation of the Functions of the Body. The Lancet 2 (1905), 339 – 341, 423 – 425, 501 – 503, 579 – 583, hier S. 339 – 340. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Der Textabschnitt ist den sogenannten „Croonian Lectures“ entnommen, einer Reihe von Vorträgen, die Starling an vier Tagen im Juni 1905 vor dem Royal College of Physicians in London hielt. Zu diesem Zeitpunkt war schon einiges über die Hormonwirkung oder, wie man es damals nannte, die „innere Sekretion“ bekannt, ohne dass einer dieser aktiven Stoffe bereits isoliert worden wäre. Er selbst hatte zusammen mit William M. Bayliss die Ausscheidung des Saftes der Bauchspeicheldrüse untersucht und das aktive Prinzip Secretin genannt. So betrachtete Starling es als sinnvoll, das aktive Prinzip zu präzisieren und ihm einen allgemeinen Namen zu geben.

Einleitend sprach er in seinem Vortrag davon, dass man schon seit alten Zeiten stillschweigend angenommen habe, dass man die Funktionen des Körpers mit chemischen Mitteln beeinflussen könne, wofür der Arzneischatz und die Pharmakopöen ein Zeugnis seien. Durch physiologische Arbeiten habe sich nun herausgestellt, dass die Aktivitäten der Organe des Körpers durch chemische Substanzen koordiniert würden, die der Körper selbst produzierte.

Hier setzt der ausgewählte Textabschnitt ein. Starling wiederholt noch einmal seine Aussage über die chemische Kontrolle der Organe und bringt seine Überzeugung zum Ausdruck, dass man in absehbarer Zukunft die entsprechenden chemischen Substanzen gewinnen und in der Therapie einsetzen könne. Bei den chemischen Reaktionen, die im Körper ablaufen, unterschied er zwei Arten: solche, die von außen kommen, und solche, die sich ausschließlich im Körper abspielen. Zur ersten Art rechnete er, wie aus einer anderen Stelle seines Vortrags hervorgeht, die Reaktion des Körpers auf chemische Gifte, die von Bakterien oder höheren Organismen produziert wurden.

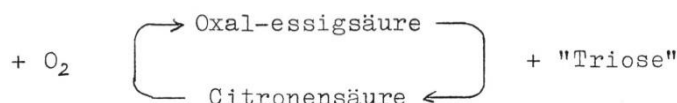
Den „chemischen Boten“ (*chemical messengers*), welche für die zweite Art von Reaktionen verantwortlich waren, gab er den Namen „Hormone“ (*hormones*). Die Wahl dieses Wortes geht letztlich auf den Vorschlag eines Kollegen, Altphilologe in Cambridge, zurück. Als Hormone bezeichnete Starling chemische Botenstoffe, die von dem Organ, wo sie produziert werden, durch das Blut zu dem Organ transportiert werden, wo sie wirken.

### **Text 7. Krebs, Johnson: Entdeckung des Citronensäure-Zyklus; Aussagen über die Umwandlung von Oxalessigsäure in Citronensäure**

Citronensäure-Zyklus. Die wichtigen Fakten bezüglich des Intermediärstoffwechsels können jetzt wie folgt zusammengefasst werden:

1. Citronensäure fördert katalytisch die Oxidationen in Muskelgewebe, insbesondere wenn Kohlenhydrate dem Gewebe zugesetzt worden waren.
2. Ähnliche katalytische Effekte zeigen Succinat, Fumarat, Malat und Oxalessigsäure (Szent-Györgyi; Stare und Baumann).
3. Die Oxidation von Citrat im Muskel durchläuft die folgenden Stufen: Citronensäure  $\rightarrow$   $\alpha$ -Ketoglutaronsäure  $\rightarrow$  Bernsteinsäure  $\rightarrow$  Fumarsäure  $\rightarrow$  L-Äpfelsäure  $\rightarrow$  Oxalessigsäure.
4. Oxalessigsäure reagiert mit einer unbekannten Substanz unter Bildung von Citronensäure.

Die Fakten legen den Gedanken nahe, dass Citronensäure als ein Katalysator bei der Oxidation von Kohlenhydrat in der folgenden Weise wirkt:

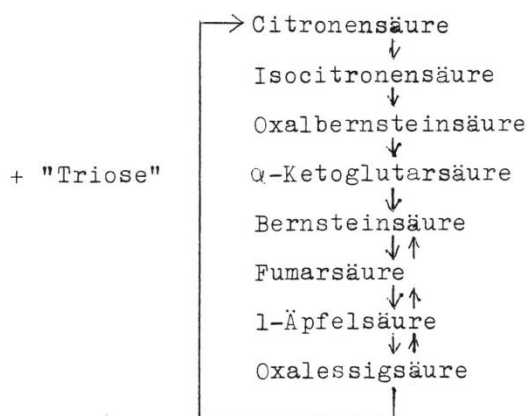


Entsprechend diesem Schema kondensiert Oxalessigsäure mit „Triose“ unter Bildung von Citronensäure, und durch Oxidation von Citronensäure wird Oxalessigsäure regeneriert. Der Nettoeffekt des „Citronensäure-Zyklus“ ist die vollständige Oxidation von „Triose“.

Die Synthese von Citronensäure aus Oxalessigsäure wurde ebenso wie die von Citronensäure zu Oxalessigsäure experimentell verifiziert. Der einzige hypothetische Punkt in dem Schema ist der Begriff „Triose“, obwohl wir es als sicher betrachten können, dass die mit Oxalessigsäure kondensierende Substanz mit Kohlenhydrat verwandt ist.

Das vorgeschlagene Schema zeigt die Umriss eines Weges zur Oxidation von Kohlenhydrat. Viele Details müssen notwendigerweise zur Zeit offen bleiben, aber einige wenige Punkte werden in den folgenden Abschnitten diskutiert werden. ...

Detaillierter Citronensäure-Zyklus. Die zur Zeit verfügbaren Informationen über die Zwischenstufen des Zyklus können wie folgt zusammengefasst werden:

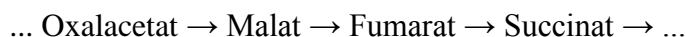


(Krebs, Hans Adolf und Johnson, William Arthur: The Role of Citric Acid in Intermediate Metabolism in Animal Tissues. Enzymologia 4 (1937), 148 – 156, hier S. 152 – 154. – Eigene Übersetzung)

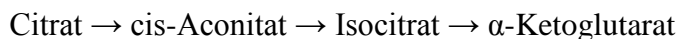
Kommentar:

Der Citronensäure-Zyklus spielt eine entscheidende Rolle beim Intermediärstoffwechsel, der für den Aufbau der körpereigenen Substanzen und die Lieferung der chemischen Energie zuständig ist. Als Krebs und sein Mitarbeiter Johnson über die

Entdeckung des Citronensäure-Zyklus berichteten, hatten andere Forscher unmittelbar vorher Teile der Reaktionskette ermittelt, die sich dann als ein Zyklus erwies. Albert Szent-Györgyi stellte für vier der Zwischenprodukte eine Reaktionsfolge auf:



Carl Martius fand bei vier anderen Zwischenprodukten einen Zusammenhang:



An dieser Stelle setzten die Untersuchungen von Krebs und Johnson ein, denen die Arbeiten ihrer Vorgänger bekannt waren. Methodisch gingen sie dabei so vor, dass sie zu einer Suspension von Taubenbrustmuskel die umzusetzende Substanz zugeben und das Ergebnis registrierten. Krebs gelang es, Citronensäure in Oxalessigsäure und diese wieder in Citronensäure umzuwandeln. Die etwas ungewöhnliche Schreibweise dieser beiden Reaktionen stellt keinen Kreisprozess, sondern eine reversible Reaktion dar. Ferner wandelte Krebs Citronensäure in  $\alpha$ -Ketoglutarinsäure um, womit er das Ergebnis von Martius bestätigte, und in Bernsteinsäure (Succinat).

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse seiner Vorgänger entdeckte Krebs damit einen cyclischen Prozess, den er Citronensäure-Zyklus (*citric acid cycle*) nannte. Er stellte diesen Kreisprozess auch graphisch dar. Die von ihm hypothetisch angegebene „Triose“, also ein kohlenhydratähnlicher Stoff mit drei Kohlenstoffatomen, stellte sich später als Acetyl-Coenzym A heraus.

### **Text 8. Watson, Crick: Doppelhelix-Struktur der Desoxyribonucleinsäure; Prinzip der Basenpaarung**

Wir möchten eine Struktur für das Salz der Desoxyribonucleinsäure (DNA) vorschlagen. Diese Struktur hat neue Charakteristika, die von beträchtlichem biologischem Interesse sind. ...



Wir möchten eine grundlegend andere Struktur für das Salz der Desoxyribonucleinsäure vorschlagen. Diese Struktur hat zwei spiralförmige Ketten, die beide um dieselbe Achse gewunden sind (siehe Diagramm). Wir haben die üblichen chemischen Annahmen gemacht, nämlich, dass jede Kette aus Phosphatdiester-Gruppen besteht, die mit  $\beta$ -D-Desoxyribofuranose-Resten durch 3',5'-Bindungen verknüpft sind. Die beiden Ketten (aber nicht ihre Basen)

stehen durch eine Dyade senkrecht zur Faserachse miteinander in Beziehung. Beide Ketten folgen rechtsläufigen Spiralen, aber infolge der Dyade laufen die Sequenzen der Atome in den beiden Ketten in entgegengesetzter Richtung.

Jede Kette hat eine gewisse Ähnlichkeit mit Furbergs Modell Nr. 1, d.h. die Basen befinden sich auf der Innenseite der Helix und die Phosphate auf der Außenseite. Die Konfiguration des Zuckers und der Atome in seiner Nähe kommt Furbergs „Standard-Konfiguration“ sehr nahe, wobei der Zucker annähernd senkrecht zu der damit verbundenen Base steht. Auf jeder Kette befindet sich in der z-Richtung alle 3,4 Å ein Rest. Wir haben einen Winkel von 36° zwischen benachbarten Resten derselben Kette angenommen, so dass sich die Struktur nach zehn Resten auf jeder Kette wiederholt, d.h. nach 34 Å. Der Abstand eines Phosphoratoms von der Faserachse beträgt 10 Å. Da sich die Phosphate auf der Außenseite befinden, haben Kationen leichten Zugang zu ihnen. ...

Das neue Charakteristikum der Struktur ist die Art, in der die beiden Ketten durch die Purin- und Pyrimidinbasen zusammengehalten werden. Die Ebenen der Basen stehen senkrecht zu der Faserachse. Sie sind paarweise miteinander verbunden, wobei eine einzelne Base von einer Kette durch eine Wasserstoffbrücke an eine einzelne Base von der anderen Kette gebunden ist, so dass die beiden Seite an Seite mit identischen z-Koordinaten liegen. Eine von dem Paar muss ein Purin und die andere ein Pyrimidin sein, damit Bindung erfolgt. Die Wasserstoffbrücken verlaufen wie folgt: von Purin-Position 1 nach Pyrimidin-Position 1, von Purin-Position 6 nach Pyrimidin-Position 6.

Wenn man annimmt, dass die Basen in der Struktur nur in den plausibelsten tautomeren Formen vorkommen (d.h. eher in der Keto- als in der Enol-Konfiguration), dann zeigt sich, dass sich nur spezifische Paare von Basen miteinander verbinden können. Diese Paare sind: Adenin (Purin) mit Thymin (Pyrimidin) und Guanin (Purin) mit Cytosin (Pyrimidin).

Mit anderen Worten, wenn Adenin ein Glied eines Paares auf einer der beiden Ketten bildet, dann muss aufgrund dieser Annahmen das andere Glied Thymin sein; Ähnliches gilt für Guanin und Cytosin. Die Sequenz der Basen auf einer einzelnen Kette scheint nicht in irgendeiner Weise eingeschränkt zu sein. Wenn jedoch spezifische Paare von Basen gebildet werden können, folgt daraus, dass, wenn die Sequenz der Basen auf einer Kette gegeben ist, dann die Sequenz auf der anderen Kette automatisch festgelegt ist. ...

Es ist unserer Aufmerksamkeit nicht entgangen, dass die spezifische Paarung, die wir postuliert haben, unmittelbar einen möglichen Kopiermechanismus für das genetische Material nahelegt.

(Watson, James D. und Crick, Francis H. C.: Molecular Structure of Nucleic Acids. A Structure for Deoxyribase Nucleic Acid. Nature 171 (1953), 737 – 738, hier S. 737. – Eigene Übersetzung)

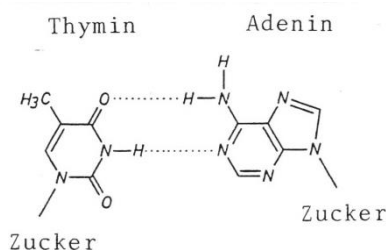
Kommentar:

Kurz bevor Watson und Crick ihren Aufsatz über die Struktur der Nucleinsäuren veröffentlichten, erschienen zwei Arbeiten, die sich mit dieser Thematik befassten. Sven Furberg schlug zwei Modelle vor, von denen eines eine Helix der Ribose und des Phosphats beschrieb, in deren Mitte die Basen aufeinander gestapelt waren. Linus Pauling und Robert B. Corey entwarfen ein Modell, in dem drei Polynucleotidketten helixartig miteinander verschlungen waren und die Basen nach außen zeigten.

Mit diesem Modell von Pauling und Corey setzten sich Watson und Crick in der ausgelassenen Textstelle auseinander, bevor sie ihr eigenes Modell vorstellten. Ihr Modell der Desoxyribonucleinsäure besteht aus zwei helixartig umeinander gewundenen Ketten der Desoxyribose und des Phosphats. Die Basen befinden sich auf der Innenseite der Helix, annähernd rechtwinklig zur Spirale. In dieser Beziehung hat ihr Modell, worauf die Autoren hinwiesen, Ähnlichkeit mit Furbergs Modell. Es folgen einige Angaben über Abstände und Winkel in der Helix, die sie aus Röntgendaten und Modellbetrachtungen ableiteten.

Im zweiten Teil des Textes gehen Watson und Crick auf das von ihnen entdeckte Prinzip der Basenpaarung ein. Sie fanden, dass die beiden Stränge der Doppelhelix durch die Basen paarweise zusammengehalten werden. Dabei muss die eine Base ein Pyrimidin-Derivat sein, die andere ein Purin-Derivat. In der DNA sind es die Pyrimidin-Derivate Thymin und Cytosin und die Purin-Derivate Adenin und Guanin. Adenin verbindet sich mit Thymin, Guanin mit Cytosin. Die Bindung erfolgt über Wasserstoffbrücken.

Zur Veranschaulichung soll die Beziehung von Thymin und Adenin an einer Formel demonstriert werden, die man in dieser Form auch in einer späteren Veröffentlichung von Watson und Crick findet:



Die Wasserstoffbrücken sind durch die punktierten Linien gekennzeichnet. Die Autoren sprechen bei den Basen von einer Keto-Enol-Tautomerie. Auch dies soll an einem Formelbeispiel erklärt werden, und zwar für das Thymin:



In der Keto-Form existiert eine Carbonylgruppe, die durch Wanderung eines Wasserstoffatoms von einem benachbarten Atom – hier einem Stickstoffatom – in eine Hyd-

roxylgruppe übergeht, wobei sich gleichzeitig die Doppelbindung verlagert. Aus der vorigen Abbildung wird deutlich, dass beim Thymin nur in der Keto-Form eine Basenpaarung möglich ist.

Die Folge dieser Basenpaarung ist, dass die Sequenz der Basen in der einen Kette die Sequenz in der anderen Kette festlegt. Zum Schluss ihres Aufsatzes weisen Watson und Crick darauf hin, dass man mit dem Prinzip der Basenpaarung eine Möglichkeit habe, die Kopierung des genetischen Materials zu erklären.

### **Text 9. Watson, Crick: Folgerungen aus der Doppelhelix-Struktur der Desoxyribonucleinsäure für den Vererbungsmechanismus**

Frühere Diskussionen über identische Reduplikation haben normalerweise den Begriff einer Schablone oder Matrize einbezogen. Man nahm an, dass sich die Schablone entweder direkt kopiere oder dass sie ein „Negativ“ hervorbringen sollte, das seinerseits als eine Schablone wirken und das ursprüngliche „Positiv“ wieder hervorbringen sollte. In keinem Fall ist im Detail erklärt worden, wie dies in Form von Atomen und Molekülen vor sich gehen würde.

Nun stellt unser Modell für die Desoxyribonucleinsäure tatsächlich ein Paar von Schablonen dar, von denen jede zur anderen komplementär ist. Wir stellen uns vor, dass vor der Reduplikation die Wasserstoffbrücken aufgebrochen werden und sich die beiden Ketten entflechten und trennen. Jede Kette wirkt dann als eine Schablone für die Bildung einer auf sich bezogenen Begleitkette, so dass wir schließlich zwei Paare von Ketten haben, wo wir vorher nur eine hatten. Ferner wird sich die Sequenz der Basenpaare exakt redupliziert haben.

Eine Untersuchung unseres Modells legt nahe, dass diese Reduplikation ganz einfach zustande kommen könnte, wenn die einzelne Kette (oder der relevante Teil von ihr) die Helix-Konfiguration annimmt. Wir stellen uns vor, dass auf dieser Stufe im Leben der Zelle freie Nucleotide, genau genommen Polynucleotid-Vorläufer, reichlich zur Verfügung stehen. Von Zeit zu Zeit wird sich die Base eines freien Nucleotids durch Wasserstoffbrücken mit einer der bereits auf der Kette gebildeten Basen verbinden.

Wir postulieren jetzt, dass die Polymerisation dieser Monomeren unter Bildung einer neuen Kette nur möglich ist, wenn die resultierende Kette die vorgeschlagene Struktur bilden kann. Dies ist plausibel, weil sterische Gründe nicht erlauben würden, dass auf die erste Kette bezogene „kristallisierte“ Nucleotide sich einander in einer derartigen Weise nähern, dass sie zu einer neuen Kette vereinigt werden können, es sei denn, sie wären jene Nucleotide, die zur Bildung unserer Struktur notwendig sind. Ob ein spezielles Enzym erforderlich ist, um die Polymerisation auszuführen, oder ob die einzelne bereits gebildete Helix-Kette tatsächlich als ein Enzym wirkt, bleibt vorläufig offen.

(Watson, James D. und Crick, Francis H. C.: Genetical Implications of the Structure of Deoxyribonucleic Acid. *Nature* 171 (1953), 964 – 967, hier S. 966. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Kurz nach der Veröffentlichung ihres Aufsatzes über die Doppelhelix-Struktur der Desoxyribonucleinsäure erschien in derselben Zeitschrift ein zweiter Beitrag, in dem Watson und Crick, wie angekündigt, sich Gedanken über die Bedeutung ihrer Entdeckung für den Vererbungsmechanismus machten. Wie sie in ihrem vorigen Aufsatz gezeigt hatten und jetzt durch eine Abbildung illustrierten, können sich in den Nucleinsäuren nur Basen gegenüberstehen und mit Wasserstoffbrücken verbunden sein, die sterisch zueinander passen, nämlich Adenin und Thymin, Guanin und Cytosin. Die Basensequenz der einen Kette legte damit die Basensequenz der anderen Kette eindeutig fest.

Vor der Reduplikation wurden die Wasserstoffbrücken zwischen den Basen aufgebrochen und dadurch die beiden Stränge der Doppelhelix entflochten. In der Phase der Zellteilung standen freie Nucleotide zur Verfügung, die sich mit ihren Basen an die Basen der Nucleotidkette anlagerten. Da dies nach dem Prinzip der Basenpaarung nur bei den zueinander passenden Basen möglich war, entstanden schließlich zwei neue Ketten, in denen die Sequenz der ursprünglichen Helix exakt redupliziert war.



## 14 Struktur und Umwandlungen des Atoms

### Text 1. Crookes: Kosmische Entstehung der Elemente aus „Protyl“; Atomgewicht als Mittelwert mehrerer Atomgewichte

Ich habe gesagt, dass das ursprüngliche „Protyl“ in sich die Möglichkeit aller möglichen Atomgewichte enthielt. Man kann sich durchaus fragen, ob es eine absolute Einheitlichkeit bei der Masse jedes letzten Atoms desselben chemischen Elements gibt. Wahrscheinlich stellen unsere Atomgewichte nur einen Mittelwert dar, um den die tatsächlichen Atomgewichte der Atome innerhalb enger Grenzen variieren.

Jedes wohldefinierte Element stellt eine Plattform der Stabilität dar, verbunden durch Leitern von instabilen Körpern. Bei der ersten Zusammenballung des Urstoffs würden sich die kleinsten Atome bilden, dann würden diese zu größeren Gruppen zusammentreten, wobei die Kluft von einer Stufe zur nächsten nach und nach überbrückt würde, und das jener Stufe zugehörige stabile Element würde sozusagen die instabilen Sprossen der Leiter absorbieren, die zu ihm hinführten. Ich stelle mir deshalb vor, dass, wenn wir sagen, das Atomgewicht z.B. des Calciums sei 40, wir in Wirklichkeit die Tatsache ausdrücken, dass, während die Mehrheit der Calciumatome ein tatsächliches Atomgewicht von 40 hat, es nicht wenige gibt, die durch 39 oder 41 repräsentiert werden, eine geringere Anzahl durch 38 oder 42 usw. Wir werden hier an Newtons „alte, abgenutzte Teilchen“ erinnert.

Ist es nicht möglich oder sogar durchführbar, dass diese schwereren und leichteren Atome in einigen Fällen anschließend durch einen Prozess aussortiert wurden, der der chemischen Fraktionierung ähnelt? Dieses Aussortieren mag teilweise stattgefunden haben, während atomare Materie aus dem Urzustand intensiver Erhitzung kondensierte, aber sie mag auch teilweise in geologischen Zeitabschnitten durch aufeinanderfolgende Lösungen und Wiederausfällungen der verschiedenen Erden zustande gekommen sein.

Dies mag als eine kühne Spekulation erscheinen, aber ich glaube, es steht nicht außerhalb der Macht der Chemie, ihre Durchführbarkeit zu prüfen.

(Crookes, William: Section B: Chemical Science. Address by William Crookes, President of the Section. In: Report of the Fifty-Sixth Meeting of the British Association for the Advancement of Science, held at Birmingham in September 1886. London 1887, S. 558 – 576, hier S. 569. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

William Prout stellte 1815 fest, dass die Atomgewichte vieler Elemente in der Nähe von ganzen Zahlen liegen, wenn man sie auf Wasserstoff mit dem Atomgewicht 1 bezieht. Daraus folgerte er, dass man den Wasserstoff fast als die Urmaterie (*prote hyle*) der antiken Philosophen betrachten könne, d.h. mit anderen Worten, dass die Atome aller Elemente aus Wasserstoffatomen aufgebaut sein könnten. Jean Servais Stas war zunächst von der Richtigkeit der Proutischen Hypothese völlig überzeugt, musste dann aber durch seine sehr exakten Atomgewichtsbestimmungen erkennen,

dass dies nicht der Fall war. Dennoch vermutete er, dass die Hypothese einen richtigen Kern enthalten müsse.

Ein wichtiger Impuls, sich mit Fragen der Struktur des Atoms und des Aufbaus der Elemente zu beschäftigen, ging von der Idee der Evolution der chemischen Elemente aus. Durch die Entdeckung der Spektralanalyse durch Kirchhoff und Bunsen wurde es möglich, die Sonne und die Sterne auf ihren Aufbau aus den Elementen zu untersuchen. Norman Lockyer erarbeitete eine Klassifikation der Sterne aufgrund ihrer Spektren, die von den extrem heißen bis zu den relativ kalten Sternen reichte.

An dieser Stelle setzen die Ideen und Spekulationen von Crookes ein. Er vertrat die Ansicht, dass die Elemente durch Abkühlung aus einer Urmaterie (*protyle*) entstanden seien. Aus der Urmaterie bildeten sich zunächst die kleinsten Atome, und diese traten zu größeren Gruppen zusammen. Er verglich die Atomgewichte der wohldefinierten Elemente mit Plattformen der Stabilität, die durch Leitern mit instabilen Sprossen verbunden waren. Alle diese Atome, von den kleinsten bis zu den größten, besetzten nach und nach alle Plattformen und Sprossen.

In einem sich daran anschließenden physikalischen oder chemischen Prozess, der sich bei der Entstehung der Elemente oder auf der Erde abgespielt haben könnte, „absorbierten“ die stabilen Elemente auf den Plattformen die instabilen Elemente auf den Sprossen. So lässt sich nach Crookes beispielsweise das von einem ganzzahligen Wert etwas abweichende Atomgewicht des Calciums (heutiger Wert 40,08) erklären: Die meisten Atome des Calciums haben das Atomgewicht 40, manche 39 oder 41, einige 38 oder 42. Die Atomgewichte der Elemente stellen also einen Mittelwert aus mehreren nahe beieinander liegenden Atomgewichten dar. Damit nahm Crookes den Isotopiebegriff vorweg. – Der Hinweis auf Newtons „alte, abgenutzte Teilchen“ (*old worn particles*) konnte nicht verifiziert werden.

## **Text 2. Becquerel: Entdeckung der Radioaktivität bei Uransalzen**

Die Experimente, über die ich berichten möchte, wurden mit Strahlen ausgeführt, die von kristallinen Plättchen von Kaliumuranylsulfat [ $\text{SO}_4(\text{UO})\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ ] ausgesandt werden, einem Körper, dessen Phosphoreszenz sehr lebhaft ist, wobei die Leuchtdauer weniger als 1/100 Sekunde beträgt. ...

Man kann auf sehr einfache Weise nachprüfen, dass die von dieser Substanz ausgehenden Strahlen, wenn sie der Sonne oder dem diffusen Tageslicht ausgesetzt wird, nicht nur Blätter von schwarzem Papier durchdringen, sondern auch verschiedene Metalle, z.B. eine Aluminiumplatte und eine dünne Kupferfolie. ...

Ich möchte besonders auf die folgende Tatsache hinweisen, die mir ganz besonders wichtig erscheint und außerhalb der Phänomene liegend, die zu beobachten man erwarten könnte. Dieselben kristallinen Plättchen, gegenüber von photographischen Platten gelegt, unter denselben Bedingungen und durch dieselben Schirme getrennt, aber geschützt vor der Anregung durch einfallende Strahlen und im Dunkeln gehalten, geben dennoch dieselben photographischen Einwirkungen. Auf folgende Weise kam ich dazu, diese Beobachtung zu machen: Von den oben beschriebenen Experimenten waren einige am Mittwoch, dem 26. und Donnerstag, dem 27. Februar, vorbereitet worden,

und da sich an diesen Tagen die Sonne nur vorübergehend zeigte, hatte ich alle vorbereiteten Experimente aufbewahrt und die Kassetten in einer Schublade ins Dunkle zurückgebracht, wobei ich die Plättchen des Uransalzes an ihrem Platz ließ. Da sich die Sonne in den folgenden Tagen nicht mehr zeigte, entwickelte ich die photographischen Platten am 1. März, wobei ich erwartete, sehr schwache Bilder zu finden. Die Umrisse erschienen im Gegenteil mit großer Intensität. Ich dachte sofort, dass sich die Einwirkung in der Dunkelheit fortgesetzt haben könnte, und ich entwarf das folgende Experiment: ...

Es ist wichtig festzustellen, dass dieses Phänomen offenbar nicht den Lichtstrahlen zugeschrieben werden kann, die durch Phosphoreszenz ausgesandt werden, da diese Strahlen am Ende einer 1/100 Sekunde so schwach geworden sind, dass sie kaum noch wahrzunehmen sind.

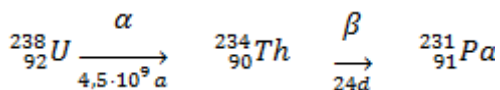
Eine Hypothese, die sich auf sehr natürliche Weise dem Verstand anbietet, wäre die Annahme, dass diese Strahlen, deren Wirkungen eine sehr große Analogie mit den Wirkungen haben, die von den von Lenard und Röntgen untersuchten Strahlen hervorgebracht werden, unsichtbare Strahlen sind, die durch Phosphoreszenz ausgesandt werden und deren Dauer des Bestehens unendlich viel größer ist als die Dauer des Bestehens der Lichtstrahlen, die von diesen Körpern ausgesandt werden. Dennoch – wenn auch die vorliegenden Experimente dieser Hypothese nicht widersprechen, lassen sie doch nicht zu, diese zu formulieren. Die Experimente, die ich augenblicklich verfolge, werden, so hoffe ich, einiges zur Aufklärung dieser neuen Klasse von Phänomenen beitragen.

(Becquerel, Henri: Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences 122 (1896), 501 – 503, hier S. 501 – 503. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Becquerel untersuchte die Phosphoreszenz, d.h. die Erscheinung, dass bestimmte Substanzen nach Zufuhr von Energie ein langsam abklingendes Leuchten zeigen. Er ging dabei so vor, dass er die Substanz auf eine gut eingewickelte photographische Platte legte und sie einige Stunden dem Tageslicht aussetzte. Diesen Versuch führte er auch mit einem Uransalz aus, das wohl der heutigen Formel  $K_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)_2]$  entspricht. Da die Sonne nur wenig schien, bewahrte er den vorbereiteten Versuch im Dunkeln auf. Als er die photographische Platte entwickelte, fand er keine schwache, sondern eine intensive Schwärzung.

Was die Deutung betrifft, so erkannte er, dass es sich bei den unbekannten Strahlen um keine Phosphoreszenz handeln konnte. Er bemerkte eine gewisse Ähnlichkeit mit den von Philipp Lenard untersuchten Kathodenstrahlen und den von Wilhelm Conrad Röntgen entdeckten Röntgenstrahlen. Über die Ursache der vom Uran ausgehenden Strahlen, die er in dieser Veröffentlichung „unsichtbare Strahlen“ (*radiations invisibles*) nannte, war er sich völlig im Unklaren. Zwei Jahre später wies Marie Curie, an Becquerels Untersuchungen anknüpfend, nach, dass die Radioaktivität eine atomare Eigenschaft darstellt. Wiederum ein Jahr später fand Ernest Rutherford, dass die Uranstrahlung aus mindestens zwei Strahlenarten bestand, die er  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen nannte. Dies entspricht der Gleichung:



### Text 3. Thomson: Entdeckung des Elektrons

Die Erklärung, die mir auf die einfachste und unkomplizierteste Weise den Fakten Rechnung zu tragen scheint, basiert auf einer Anschauung von der Konstitution der chemischen Elemente, die von vielen Chemikern zustimmend aufgenommen worden ist. Diese Anschauung besagt, dass die Atome der verschiedenen chemischen Elemente verschiedene Vereinigungen von Atomen derselben Art sind. In der Form, in der diese Hypothese von Prout ausgesprochen wurde, waren die Atome der verschiedenen Elemente Wasserstoffatome. In dieser präzisen Form ist die Hypothese nicht haltbar, aber wenn wir den Wasserstoff durch irgendeine unbekannte Substanz X ersetzen, ist nichts bekannt, was mit dieser Hypothese unverträglich wäre. ...

Wenn in dem sehr intensiven elektrischen Feld in der Nähe der Kathode die Moleküle des Gases dissoziiert und aufgespalten werden, nicht in die normalen chemischen Atome, sondern in diese Uratome, welche wie der Kürze wegen Korpuskeln nennen, und wenn diese Korpuskeln mit Elektrizität beladen sind und von der Kathode durch das elektrische Feld geschleudert werden, würden sie sich genau so verhalten wie die Kathodenstrahlen. Sie würden offensichtlich einen Wert  $m/e$  geben, der unabhängig von der Natur des Gases und seinem Druck ist, denn die Träger sind dieselben, welches Gas es auch sein mag. ...

So haben wir also ... in den Kathodenstrahlen Materie in einem neuen Zustand, einem Zustand, in dem die Unterteilung der Materie viel weiter geht als im normalen Gaszustand, einem Zustand, in dem alle Materie – d.h. Materie, die von Wasserstoff, Sauerstoff usw. stammt – von einer und derselben Art ist, wobei diese Materie die Substanz ist, aus der alle chemischen Elemente aufgebaut sind.

(Thomson, Joseph John: Cathode Rays. Philosophical Magazine, 5. F., 44 (1897), 293 – 316, hier S. 311 – 312. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Thomson untersuchte die Kathodenstrahlen, d.h. die von einer Glühkathode in einer Gasentladungsröhre ausgehenden Strahlen. Er lenkte die Strahlen durch ein Magnetfeld und ein elektrostatisches Feld ab, wies deren negative Ladung durch ein Elektroskop nach und zeigte, dass ihre Leitfähigkeit unabhängig von dem verwendeten Gas war. Ferner bestimmte er den Quotienten  $m/e$  aus Masse  $m$  und Ladung  $e$ .

Aus seinen Experimenten folgerte er, dass die Atome der verschiedenen Elemente aus Uratomen (*primordial atoms*) aufgebaut sein müssten, die er kurz Korpuskeln (*corpuscles*) nannte. Wenn die Gasmoleküle in einem sehr starken elektrischen Feld in diese Uratome aufgespalten würden, würden sie sich in der Gasentladungsröhre genau so wie Kathodenstrahlen verhalten – also waren sie mit diesen identisch. Bei den Korpuskeln war die Materie viel weiter als im normalen Gaszustand zerteilt, und

sie waren alle von derselben Art. Der Name „Elektron“ stammt nicht von Thomson. Zwei Jahre später ermittelte er, dass die Masse des Elektrons nur etwa  $1,4 \cdot 10^{-3}$  von der Masse des Wasserstoffatoms betrug.

#### **Text 4. Rutherford, Soddy: Erster experimenteller Nachweis einer Elementumwandlung**

Die vorliegenden Forschungen hatten die Fakten zum Ausgangspunkt, die zutage kamen im Hinblick auf die Emanation, die von Thoriumverbindungen erzeugt wird, und auf die Eigenschaft, die sie besitzt, Radioaktivität auf sie umgebenden Objekten anzuregen. In jedem Fall erschien die Radioaktivität als die Manifestation einer besonderen Art von Materie in kleiner Menge. Die Emanation verhielt sich in jeder Hinsicht wie ein Gas, und die angeregte Radioaktivität, die sie erzeugt, als ein unsichtbarer Niederschlag von stark aktivem Material, der unabhängig ist von der Natur der Substanz, auf der er niedergeschlagen wird, und der durch Reiben oder die Einwirkung von Säuren entfernt werden kann.

Damit ist der Standpunkt erreicht, dass Radioaktivität ein atomares Phänomen und zugleich die Begleiterscheinung einer chemischen Veränderung ist, bei der neue Arten von Materie erzeugt werden. Die beiden Überlegungen zwingen uns zu der Schlussfolgerung, dass Radioaktivität eine Manifestation einer subatomaren chemischen Veränderung ist.

Es gibt nicht den geringsten Beleg für die Annahme, dass Uran und Thorium nicht im gewöhnlichen Sinne des Wortes ebenso homogen sind wie jedes andere chemische Element, soweit man die Wirkung bekannter Kräfte in Betracht zieht. Die Vorstellung, dass das chemische Atom in bestimmten Fällen spontan unter Entwicklung von Energie zerfällt, steht nicht von sich aus im Widerspruch zu allem, was über die Eigenschaften von Atomen bekannt ist, denn die Ursachen, die das Auseinanderbrechen herbeiführen, gehören nicht zu denen, die noch unter unserer Kontrolle stehen, während die allgemein angenommene Vorstellung von der Stabilität des chemischen Atoms ausschließlich auf der Kenntnis basiert, die wir über die uns zur Verfügung stehenden Kräfte besitzen.

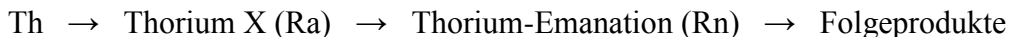
Die Veränderungen, die durch die Radioaktivität zur Kenntnis gebracht worden sind, sind, obgleich zweifellos ihrer Natur nach materiell und chemisch, von einer anderen Größenordnung als sämtliche, mit denen man es bisher in der Chemie zu tun hatte.

(Rutherford, Ernest und Soddy, Frederick: The Radioactivity of Thorium Compounds. II. The Cause and Nature of Radioactivity. Journal of the Chemical Society, Transactions 81 (1902), 837 – 860, hier S. 859 – 860. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Rutherford und sein Mitarbeiter Soddy untersuchten den radioaktiven Zerfall des Thoriums. Unter den Zerfallsprodukten fanden sie eine stark radioaktive Substanz, die sie „Thorium X“ nannten, und ein radioaktives Gas, das von ihnen den Namen „Thorium-Emanation“ erhielt. Später stellte sich heraus, dass das Thorium X mit

dem 1898 entdeckten Radium identisch war, die Thorium-Emanation mit dem 1900 entdeckten Edelgas Radon. Nach den Vorstellungen der beiden Autoren wurde vom Thorium das Thorium X produziert, dieses entwickelte die Thorium-Emanation, und diese erzeugte auf den Gefäßwänden einen radioaktiven Niederschlag. Dies entspricht folgender Reaktionsfolge:



Da die Radioaktivität von anderen Forschern als eine atomare Eigenschaft nachgewiesen worden war und da Thorium X, Thorium-Emanation und der radioaktive Niederschlag reale, wenn auch noch nicht identifizierte chemische Substanzen darstellten, folgerten Rutherford und Soddy, dass Radioaktivität die Begleiterscheinung oder Manifestation einer „subatomaren chemischen Veränderung“ (*subatomic chemical change*) sei. Es hatte also bei den von ihnen untersuchten radioaktiven Prozessen die Umwandlung eines Elements in ein anderes stattgefunden, aber sie vermieden den Begriff „Elementumwandlung“ oder „Transmutation“.

### Text 5. Rutherford: Vorstellungen von der Struktur des Atoms

Wir werden zuerst die einzelnen Zusammenstöße mit einem Atom einfacher Struktur, das imstande ist, große Ablenkungen eines  $\alpha$ -Teilchens hervorzurufen, theoretisch untersuchen und dann die Folgerungen aus der Theorie mit den verfügbaren experimentellen Daten vergleichen.

Betrachten wir ein Atom, welches in seinem Zentrum eine Ladung  $\pm Ne$  enthält, umgeben von einer Sphäre der Elektrizität mit der Ladung  $\mp Ne$ , von der angenommen wird, dass sie einheitlich innerhalb einer Sphäre vom Radius  $R$  verteilt ist.  $e$  ist die Grundeinheit der Ladung, die in dieser Abhandlung  $4,65 \cdot 10^{-10}$  elektrostatische Einheiten beträgt. Wir wollen annehmen, dass für Abstände, die kleiner als  $10^{-12}$  cm sind, die zentrale Ladung und auch die Ladung auf dem  $\alpha$ -Teilchen als in einem Punkt konzentriert angenommen werden kann. Es wird gezeigt werden, dass die wesentlichen Ableitungen aus der Theorie davon unabhängig sind, ob die zentrale Ladung als positiv oder negativ angenommen wird. Aus Gründen der Bequemlichkeit soll das Vorzeichen als positiv vorausgesetzt werden. Die Frage der Stabilität des vorgeschlagenen Atoms braucht auf dieser Stufe nicht betrachtet zu werden, denn dies wird offensichtlich von der Feinstruktur des Atoms abhängen und von der Bewegung der konstituierenden geladenen Teilchen.

(Rutherford, Ernest: The Scattering of  $\alpha$  and  $\beta$  Particles by Matter and the Structure of the Atom. Philosophical Magazine, 6. F., 21 (1911), 669 – 688, hier S. 670 – 671. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Rutherfords Mitarbeiter Hans Geiger und Ernest Marsden hatten bei Streuungsversuchen von  $\alpha$ -Teilchen an dünnen Metallfolien festgestellt, dass die meisten  $\alpha$ -Strahlen ungehindert durchgingen, eine gewisse Zahl aber scharf abgelenkt wurde und einige von ihnen sogar um mehr als  $90^\circ$ . Rutherford interpretierte diese Ergebnisse in der Weise, dass die positiv geladenen  $\alpha$ -Teilchen durch ein Zentrum von hoher positiver Ladung elektrostatisch abgestoßen und so aus ihrer Bahn abgelenkt wurden.

Aus diesen experimentellen Befunden und theoretischen Folgerungen entwickelte Rutherford ein Atommodell. Nach diesem Modell bestand das Atom aus einem im Vergleich zu Größe des Atoms sehr kleinen, elektrisch geladenen Atomkern, der in eine homogene Sphäre von entgegengesetzter Ladung eingebettet war. Er legte sich noch nicht fest, ob der Kern als positiv geladen zu betrachten war und die Sphäre als negativ oder ob es sich umgekehrt verhielt.

#### **Text 6. Bohr: Vorstellungen von der Struktur des Atoms (Bohrsches Atommodell)**

Um die Ergebnisse von Versuchen über die Streuung von  $\alpha$ -Teilchen durch Materie zu erklären, hat Prof. Rutherford eine Theorie über die Struktur von Atomen aufgestellt. ... Bei dem Versuch, einige der Eigenschaften der Materie auf der Grundlage dieses Atommodells zu erklären, stoßen wir jedoch auf Schwierigkeiten ernster Natur, die sich aus der offensichtlichen Instabilität des Systems der Elektronen ergeben. ...

Die Art, ein derartiges System zu betrachten, hat jedoch in den letzten Jahren wesentliche Änderungen erfahren durch die Entwicklung der Theorie von der Energiestrahlung und die direkte Bestätigung der neuen, in diese Theorie eingeführten Annahmen, die durch Experimente über sehr verschiedene Erscheinungen wie spezifische Wärme, photoelektrischer Effekt, Röntgenstrahlen usw. gefunden wurden. Das Ergebnis der Diskussion dieser Fragen scheint eine allgemeine Anerkennung der Unzulänglichkeit der klassischen Elektrodynamik zu sein, wenn es darum geht, das Verhalten von Systemen von atomarer Größe zu beschreiben.

Was auch immer die Veränderung in den Bewegungsgesetzen der Elektronen sein mag, so scheint es notwendig zu sein, in die in Frage kommenden Gesetze eine Größe einzuführen, die der klassischen Elektrodynamik fremd ist, nämlich Plancks Konstante oder, wie sie oft genannt wird, das elementare Wirkungsquantum. Durch die Einführung dieser Größe wird die Frage der stabilen Konfiguration der Elektronen in den Atomen wesentlich geändert, da die Konstante von solchen Dimensionen und solcher Größe ist, dass sie zusammen mit der Masse und der Ladung der Teilchen eine Länge von der geforderten Größenordnung festlegen kann. Diese Abhandlung ist ein Versuch zu zeigen, dass die Anwendung der oben erwähnten Ideen auf Rutherfords Atommodell eine Grundlage für eine Theorie der Konstitution von Atomen bietet. ...

Nun ist der wesentliche Punkt in Plancks Strahlungstheorie, dass die Energiestrahlung eines atomaren Systems nicht in der kontinuierlichen Weise stattfindet, wie man es in der gewöhnlichen Elektrodynamik annimmt, sondern dass sie im Gegenteil in deutlich getrennten Emissionen vor sich geht, wobei die Menge der von einem Atomvibrator von der Frequenz  $\nu$  in einer einzigen Emission ausgestrahlten Energie gleich  $\tau h \nu$  ist, wobei  $\tau$  eine ganze Zahl und  $h$  eine universelle Konstante ist.

Wenn wir zu dem einfachen Fall eines Elektrons und eines positiv geladenen Kerns zurückkehren, wie wir ihn oben betrachtet haben, wollen wir anneh-

men, dass das Elektron zu Beginn der Wechselwirkung mit dem Kern sich in weiter Entfernung von dem Kern befand und keine merkliche Geschwindigkeit relativ zu Letzterem hatte. Weiterhin wollen wir annehmen, dass das Elektron, nachdem die Wechselwirkung stattgefunden hat, sich in einer stationären Bahn um den Kern niedergelassen hat. Wir wollen aus später zu erläuternden Gründen annehmen, dass die in Frage kommende Bahn kreisförmig ist. Diese Annahme wird jedoch bei den Berechnungen für Systeme, die nur ein einziges Elektron enthalten, keine Änderung hervorrufen.

Wir wollen nun annehmen, dass während der Bindung des Elektrons eine homogene Strahlung von der Frequenz  $\nu$  emittiert wird, die gleich der Hälfte der Umlauffrequenz des Elektrons in seiner endgültigen Bahn ist. Dann dürften wir nach Plancks Theorie erwarten, dass die Energiemenge, die bei dem betreffenden Prozess emittiert wird, gleich  $\tau h \nu$  ist, wobei  $h$  Plancks Konstante und  $\tau$  eine ganze Zahl ist. ...

Wenn wir setzen

$$W = \tau h \frac{\omega}{2} \quad (2)$$

so erhalten wir mit Hilfe der Formel (1)

$$W = \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{\tau^2 h^2}, \quad \omega = \frac{4\pi^2 m e^2 E^2}{\tau^3 h^3}, \quad 2a = \frac{\tau^2 h^2}{2\pi^2 m e E} \quad (3)$$

Wenn wir in diesen Ausdrücken  $\tau$  verschiedene Werte geben, erhalten wir eine Reihe von Werten für  $W$ ,  $\omega$  und  $a$ , die einer Reihe von Konfigurationen des Systems entsprechen. Entsprechend den oben angestellten Überlegungen werden wir zu der Annahme geführt, dass diese Konfigurationen den Zuständen des Systems entsprechen werden, in denen es keine Energiestrahlung gibt, Zustände, die folglich stationär sein werden, solange das System nicht von außen gestört wird. Wir sehen, dass der Wert von  $W$  am größten ist, wenn  $\tau$  seinen kleinsten Wert 1 hat. Dieser Fall wird daher dem stabilsten Zustand des Systems entsprechen, d.h. er wird der Bindung des Systems entsprechen, für deren Aufbrechen die größte Menge an Energie erfordert wird.

(Bohr, Niels: On the Constitution of Atoms and Molecules. Philosophical Magazine, 6. F., 26 (1913), 1 – 25, hier S. 1 – 5. – Dtsch.: Über die Konstitution von Atomen und Molekülen. In: N. Bohr: Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913 – 1916. Übers. von Hugo Stintzing. Braunschweig 1921, S. 1 – 2, 4 – 5. – Abgedr. in: Niels Bohr: Das Bohrsche Atommodell (= Dokumente der Naturwissenschaft. Abt. Physik. Bd. 5). Hrsg. von Armin Hermann. Stuttgart 1964, S. 33 – 34, 36 – 37. – Überarbeitete Übersetzung von Stintzing)

Kommentar:

Bohr beginnt seine Veröffentlichung mit einigen Sätzen über Rutherfords erweitertes Atommodell, das für ihn der gedankliche Ausgangspunkt für sein eigenes Modell ist. Nach diesem Modell besteht das Atom aus einem positiv geladenen, im Verhältnis zur Größe des Atoms sehr kleinen Atomkern, der von einem System von umlaufen-



den Elektronen umgeben ist. Bohr deutet an, dass sich bei diesem Modell große Schwierigkeiten ergeben, welche die Stabilität eines derartigen Elektronensystems betreffen. Er kommt später auf dieses Thema zurück.

Bohr geht dann auf einen grundsätzlich neuen Ansatz ein, um diese Schwierigkeiten zu beseitigen: die Plancksche Quantentheorie. Diese Theorie besagt, dass Strahlungsenergie im mikrophysikalischen Bereich nicht in jedem beliebigen Betrag abgegeben oder aufgenommen werden kann, sondern nur in diskreten Einheiten, den sogenannten Quanten. In die entsprechenden Berechnungen geht das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  als eine Naturkonstante ein. Bohr war der erste, der die Plancksche Theorie auf die Struktur des Atoms anwandte.

In dem zwischen „... von Atomen bietet“ und „Nun ist der ...“ ausgelassenen Teil zeigt er, auch unter Verwendung von Formeln, dass die Stabilität eines Elektronensystems, wie es Rutherfords erweitertes Atommodell beschreibt, durch die klassische Elektrodynamik nicht erklärbar ist. Nach der klassischen Theorie könnte das Elektron nicht mehr eine stationäre Bahn beschreiben, sondern es würde sich spiralförmig immer mehr dem Kern nähern und dabei eine außerordentlich große Menge an Energie freisetzen. Dies entsprach aber in keiner Weise den Beobachtungen.

Im sich daran anschließenden Text führt er das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  in die Berechnungen ein. Er wählt ein System mit einem einzigen Elektron, das sich, aus weiter Entfernung kommend, in einer kreisförmigen stationären Bahn (*orbit*) niederlässt und beim gegenläufigen Prozess eine Strahlung der Frequenz  $\nu$  emittiert. In den Gleichungen (3) berechnet er drei Größen, in deren Formel das Wirkungsquantum enthalten ist. Die verwendeten Buchstaben bedeuten Folgendes:  $W$  = Energie, um das Elektron in unendlich große Entfernung vom Kern zu bringen,  $\omega$  = Umlauffrequenz des Elektrons,  $2a$  = Durchmesser der Elektronenbahn,  $m$  = Masse des Elektrons,  $e$  = Ladung des Elektrons,  $E$  = Ladung des Kerns,  $\tau$  = ganze Zahl,  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum.

Die angegebene Formel (1) findet sich im ausgelassenen Textteil und lautet wie folgt:

$$\omega = \frac{\sqrt{2} W^{3/2}}{\pi e E \sqrt{m}}, \quad 2a = \frac{e E}{W} \quad (1)$$

Es ist allerdings unklar, wie sich durch Kombination der Formel (1) und (2) ohne zusätzliche Annahmen die Gleichungen der Formel (3) ergeben sollen.

Wenn er für  $\tau$  die Werte 1, 2, 3 usw. einsetzte, erhielt er für  $W$ ,  $\omega$  und  $a$  eine Reihe von Werten, welche den stabilen Zuständen des Systems entsprachen. Unmittelbar auf den hier ausgewählten Textabschnitt folgt ein Passus, in dem er die Gleichungen in Formel (3) durch ein Zahlenbeispiel konkretisierte. Er setzte  $\tau = 1$  und  $E = e$  und setzte für  $e$ ,  $e/m$  und  $h$  die entsprechenden Experimentalwerte ein. Für  $2a$ ,  $\omega$  und  $W/e$  erhielt er Werte von derselben Größenordnung wie die linearen Dimensionen der Atome, die optischen Schwingungszahlen und die Ionisationspotentiale.

### Text 7. Rutherford: Erste künstliche Elementumwandlung

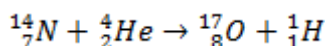
Aufgrund der bisher erhaltenen Ergebnisse ist die Folgerung kaum zu umgehen, dass die Atome von langer Reichweite, die aus dem Zusammenstoß von  $\alpha$ -Teilchen mit Stickstoff entstehen, keine Stickstoffatome sind, sondern wahrscheinlich Wasserstoffatome oder Atome der Masse 2. Falls dies der Fall ist, müssen wir folgern, dass das Stickstoffatom unter den intensiven Kräften, die bei einem engen Zusammenstoß mit einem langsamen  $\alpha$ -Teilchen entwickelt werden, zerlegt wird und dass das Wasserstoffatom, das in Freiheit gesetzt wird, einen konstituierenden Teil des Stickstoffkerns bildete. Wir haben in der Abhandlung III die Aufmerksamkeit auf die ziemlich überraschende Beobachtung gelenkt, dass die Reichweite der Stickstoffatome in Luft etwa dieselbe ist wie die der Sauerstoffatome, obgleich wir eine Differenz von etwa 19 % erwarten sollten. Wenn bei derartigen Zusammenstößen, welche langsame Stickstoffatome entstehen lassen, der Wasserstoff gleichzeitig auseinandergebrochen wird, wäre eine solche Differenz erklärbar, denn die Energie ist dann auf beide Systeme verteilt.

(Rutherford, Ernest: Collision of  $\alpha$  Particles with Light Atoms. IV. An Anomalous Effect in Nitrogen. Philosophical Magazine, 6. F., 37 (1919), 581 – 587, hier S. 586. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Rutherford untersuchte in einer Versuchsreihe die Wirkung von  $\alpha$ -Teilchen auf verschiedene Gase. Als Quelle für die  $\alpha$ -Strahlen nahm er Radium C (Wismut 214) und registrierte die Strahlen nach Durchgang durch das Gas auf einem Zinksulfid-Schirm, wo sie Szintillationen (Lichtblitze) hervorriefen. Wenn er Luft als Gasfüllung benutzte, nahmen die Szintillationen zu seiner Überraschung zu. Er fand heraus, dass dieser Effekt auf den Zusammenstoß der  $\alpha$ -Teilchen mit Stickstoffatomen zurückzuführen war und dass es sich bei den beim Zusammenstoß entstandenen Atomen von langer Reichweite wahrscheinlich um Wasserstoffatome handelte.

Rutherford zog aus diesen Experimenten den Schluss, dass das Stickstoffatom durch den Aufprall des  $\alpha$ -Teilchens zerlegt und ein Wasserstoffatom in Freiheit gesetzt wurde. Die Reaktionsgleichung hierfür wird heute wie folgt formuliert:



Er hatte also zum ersten Mal eine künstliche Elementumwandlung, eine Transmutation, durchgeführt: von Stickstoff in Sauerstoff und gleichzeitig von Helium in Wasserstoff.

### Text 8. Aston: Verallgemeinerung des Isotopiebegriffs

Im Spektrum I wird die Anwesenheit von Neon durch die Linien 20 und 22 angezeigt, die zwischen diesen Gruppen liegen. Vergleichende Messungen zeigen, dass diese Linien 20,00 und 22,00 sind, mit einer Genauigkeit von ei-

nem Zehntel Prozent, welche die letzten Zweifel an der isotopen Natur des Neons beseitigt.

Das nächste Element, das untersucht wurde, war das Chlor; dieses wird durch vier starke Linien 35, 36, 37 und 38 und schwächere bei 39 und 40 charakterisiert; es gibt nicht die Spur einer Linie bei 35,46, dem anerkannten Atomgewicht. Aufgrund von Überlegungen, die hier nicht im Detail wiedergegeben werden können, scheint es sicher, dass Chlor ein komplexes Element ist und aus Isotopen der Atomgewichte 35 und 37 besteht mit möglicherweise einem weiteren bei 39. Die Linien bei 36 und 38 gehen auf die entsprechenden HCl's zurück. ...

Analysen des Argons zeigen an, dass dieses Element fast vollständig aus Atomen des Gewichts 40 besteht, aber eine schwache Komponente bei 36 ist auch sichtbar. ... Krypton und Xenon ergeben überraschend komplexe Resultate; es zeigt sich, dass das erstere aus nicht weniger als sechs Isotopen besteht, das zweite aus fünf (Spektren VIII und IX). Quecksilber ist sicher ein komplexes Element, das wahrscheinlich aus fünf oder sechs Isotopen zusammengesetzt ist, von denen zwei die Atomgewichte 202 und 204 haben. ...

Bei weitem das wichtigste Ergebnis, das aus dieser Arbeit erhalten wurde, ist die Verallgemeinerung, dass mit Ausnahme des Wasserstoffs alle Atomgewichte aller Elemente, soweit sie gemessen wurden, genau ganze Zahlen, bezogen auf O = 16, sind, bei einer Genauigkeit des Experiments von 1 : 1000. Mit Hilfe einer speziellen Methode (siehe Phil. Mag., Mai 1920, S. 621), von der einige Ergebnisse im Spektrum VII wiedergegeben sind, hat Wasserstoff den Wert 1,008, was mit dem von den Chemikern anerkannten Wert übereinstimmt. Diese Ausnahme von der Ganze-Zahl-Regel ist nicht unerwartet, da bei Rutherfords „Kerntheorie“ das Wasserstoffatom das einzige ist, das keine negative Ladung in seinem Kern enthält.

(Aston, Francis William: *Isotopes and Atomic Weights*. Nature 105 (1920), 617 – 619, hier S. 618 – 619. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Aston beschreibt im ersten Teil seines Aufsatzes eine Apparatur, mit der er positiv geladene Materiestrahlen nach Durchgang durch ein elektrostatisches und ein magnetisches Feld derart auftrennen konnte, dass alle Ionen mit gleichem  $e/m$  (Ladung dividiert durch Masse) auf derselben Stelle auftrafen, wo sie mit Hilfe einer photographischen Platte registriert wurden. Eine Zeichnung verdeutlicht den Aufbau der Apparatur. Er nannte sie einen „Positive-Strahlen-Spektrographen“ und die Aufnahmen „Massenspektren“.

Aston untersuchte die Gase Neon, Chlor, Argon, Wasserstoff, Helium, Krypton und Xenon und das leicht verdampfbare Quecksilber und stellte die erhaltenen Massenspektren in einer Zeichnung zusammen. Für Neon erhielt er zwei Isotope, für Chlor zwei oder vielleicht drei, für Argon zwei, für Krypton sechs, für Xenon fünf und für Quecksilber wahrscheinlich fünf oder sechs Isotope. Damit war eindeutig bewiesen, dass die Isotopie nicht auf die radioaktiven Elemente beschränkt war, sondern ein allgemeines Phänomen darstellte.

Er zog aus diesen Untersuchungen den Schluss, dass die Atomgewichte aller Isotope, bezogen auf Sauerstoff = 16, genau ganze Zahlen darstellten. Er nannte diese Verallgemeinerung die „Ganze-Zahl-Regel“ (*whole number rule*). Bereits zwei Jahre später relativierte er diese Regel, nachdem die Genauigkeit der massenspektrometrischen Aufnahmen noch mehr verbessert worden war. Er erkannte, dass die Masse des Atomkerns kleiner sein musste als die Summe der Kernbausteine, und nannte die Differenz zwischen der genauen Masse und der Massenzahl eines Elements den „Packungsanteil“. Als Kernbausteine betrachtete man damals nur das Proton und das Elektron, denn das Neutron war noch nicht entdeckt worden.

### **Text 9. Chadwick: Entdeckung des Neutrons**

Es ist offensichtlich, dass wir bei diesen Zusammenstößen entweder die Anwendung der Erhaltung der Energie und des Impulses aufgeben müssen oder aber eine andere Hypothese über die Natur der Strahlung einführen müssen. Wenn wir annehmen, dass die Strahlung keine Quantenstrahlung ist, sondern aus Teilchen einer Masse besteht, die der des Protons fast gleichkommt, verschwinden die Schwierigkeiten, die mit den Zusammenstößen verbunden sind, sowohl im Hinblick auf ihre Frequenz als auch auf die Energieübertragung auf verschiedene Massen. Um die große Durchdringungskraft der Strahlen zu erklären, müssen wir ferner annehmen, dass das Teilchen keine Nettoladung hat. Wir können uns vorstellen, dass es aus einem Proton und einem Elektron besteht, die eng miteinander verbunden sind – das „Neutron“, das von Rutherford in seiner Bakerian Lecture von 1920 diskutiert wurde.

Wenn solche Neutronen durch Materie hindurchgehen, erleiden sie gelegentlich enge Zusammenstöße mit den Atomkernen und lassen so Rückstoßatome entstehen, die beobachtet werden. Da die Masse des Neutrons gleich der des Protons ist, werden die erzeugten Rückstoßatome, wenn die Neutronen durch Materie hindurchgehen, die Wasserstoff enthält, alle Geschwindigkeiten haben bis zu einem Maximum, welches dasselbe ist wie die maximale Geschwindigkeit der Neutronen. Die Experimente zeigten, dass die maximale Geschwindigkeit der aus dem Paraffinwachs ausgestoßenen Protonen etwa  $3,3 \cdot 10^9$  cm pro Sekunde betrug. Dies ist daher die maximale Geschwindigkeit der Neutronen, die aus Beryllium emittiert wurden, das mit  $\alpha$ -Teilchen von Polonium beschossen wurde. Daraus können wir nun die maximale Energie berechnen, die durch den Zusammenstoß eines Neutrons mit anderen Atomen erhalten werden kann, und wir stellen fest, dass die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den bei den Experimenten beobachteten Energien sind. ...

Es ist bisher angenommen worden, dass das Neutron ein komplexes Teilchen ist, das aus einem Proton und einem Elektron besteht. Dies ist die einfachste Annahme, und sie wird durch den Beweis gestützt, dass die Masse des Neutrons etwa 1,006 beträgt, gerade etwas weniger als die Summe der Massen eines Protons und eines Elektrons. Solch ein Neutron würde sich als der erste Schritt erweisen bei der Vereinigung der Elementarteilchen in Richtung auf die Bildung eines Kerns. Es ist offensichtlich, dass dieses Neutron uns helfen könnte, uns den Aufbau komplexerer Strukturen vorzustellen, aber die Diskussion soll nicht weiter verfolgt werden, denn solche Spekulationen sind,

obgleich nicht unnütz, zur Zeit nicht sehr fruchtbar. Es ist natürlich auch möglich anzunehmen, dass das Neutron ein Elementarteilchen sein kann. Diese Ansicht hat gegenwärtig wenig zu ihren Gunsten, außer der Möglichkeit, die Statistik solcher Kerne wie  $N^{14}$  zu erklären.

(Chadwick, James: The Existence of a Neutron. Proceedings of the Royal Society of London, Reihe A, 136 (1932), 692 – 708, hier S. 697 – 698, 706. – Eigene Übersetzung)

Kommentar:

Rutherford hatte bereits 1920 die Vermutung geäußert, dass es ein Teilchen wie das Neutron geben müsse. 1930 beschossen W. Bothe und H. Becker Beryllium, Bor und Lithium mit  $\alpha$ -Teilchen und stellten eine sehr durchdringende Strahlung fest. Frédéric und Irène Joliot-Curie wiederholten diese Versuche und beobachteten, dass Protonen von hoher Energie in Freiheit gesetzt wurden, wenn sie ein Blatt aus Paraffinwachs in den Strahlengang stellten. Chadwick griff auf diese Versuche zurück. Er beschoss Beryllium mit  $\alpha$ -Strahlen, als deren Quelle er Polonium verwendete, führte die Experimente in einer Ionisationskammer durch und registrierte die Ergebnisse auf einem Oszillographen.

Energetische Berechnungen bestätigten seine Hypothese, dass es sich bei der unbekannten energiereichen Strahlung nicht um elektromagnetische Wellen, sondern um Korpuskeln handelte, d.h. um neutrale Teilchen, deren Masse ungefähr der des Protons entsprach. Die große Durchdringungskraft ergab sich daraus, dass sie als ungeladene Teilchen nicht von der positiven Ladung des Atomkerns abgestoßen wurden. Wenn sie auf Paraffinwachs oder ein anderes wasserstoffreiches Material trafen, wurden Protonen herausgeschlagen, deren maximale Geschwindigkeit gleich derjenigen der Neutronen war.

Chadwick übernahm von Rutherford den Begriff „Neutron“ für dieses Teilchen. Über dessen Natur war er sich noch nicht ganz im Klaren. Er hielt es für wahrscheinlich, dass das Neutron aus einem Proton und einem Elektron aufgebaut war, die fest miteinander verbunden waren. Ganz schloss er aber die Möglichkeit nicht aus, dass es sich bei dem Neutron um ein Elementarteilchen (*elementary particle*) handeln könne, obwohl nach seiner Ansicht zur Zeit nur wenig dafür sprach.

### **Text 10. Hahn, Straßmann: Entdeckung der Kernspaltung**

In einer vor kurzem an dieser Stelle erschienenen vorläufigen Mitteilung wurde angegeben, dass bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen außer den von Meitner, Hahn und Straßmann im einzelnen beschriebenen Trans-Uranen – den Elementen 93 bis 96 – noch eine ganze Anzahl anderer Umwandlungsprodukte entstehen, die ihre Bildung offensichtlich einem sukzessiven zweimaligen  $\alpha$ -Strahlungszерfall des vorübergehend entstandenen Urans 239 verdanken. Durch einen solchen Zerfall muss aus dem Element mit der Kernladung 92 ein solches mit der Kernladung 88 entstehen, also ein Radium. In der genannten Mitteilung wurden in einem noch als vorläufig bezeichneten Zerfallsschema 3 derartiger isomerer Radiumisotope mit ungefähr geschätzten Halbwertszeiten und ihren Umwandlungsprodukten, nämlich drei

isomeren Actiniumisotopen, angegeben, die ihrerseits offensichtlich in Thorisotope übergehen. ...

Der Schluss, dass es sich bei den Anfangsgliedern dieser drei neuen isomeren Reihen um Radiumisotope handelt, wurde darauf begründet, dass diese Substanzen sich mit Bariumsalzen abscheiden lassen und alle Reaktionen zeigen, die dem Element Barium eigen sind. Alle anderen bekannten Elemente, angefangen von den Trans-Uranen über das Uran, Protactinium, Thorium bis zum Actinium haben andere chemische Eigenschaften als das Barium und lassen sich leicht von ihm trennen. Dasselbe trifft zu für die Elemente unterhalb Radium, also etwa Wismut, Blei, Polonium, Ekacäsium.

Es bleibt also, wenn man das Barium selbst außer Betracht lässt, nur das Radium übrig. ...

Nun müssen wir aber noch auf einige neuere Untersuchungen zu sprechen kommen, die wir der seltsamen Ergebnisse wegen nur zögernd veröffentlichten. Um den Beweis für die chemische Natur der mit dem Barium abgeschiedenen und als „Radiumisotope“ bezeichneten Anfangsglieder der Reihen über jeden Zweifel hinaus zu erbringen, haben wir mit den aktiven Bariumsalzen fraktionierte Kristallisationen und fraktionierte Fällungen vorgenommen, in der Weise, wie sie für die Anreicherung (oder auch Abreicherung) des Radiums in Bariumsalzen bekannt sind.

Bariumbromid reichert das Radium bei fraktionierter Kristallisation stark an, Bariumchromat bei nicht zu schnellem Herauskommen der Kriställchen noch mehr. Bariumchlorid reichert weniger stark an als das Bromid, Bariumkarbonat reichert etwas ab. Entsprechende Versuche, die wir mit unseren von Folgeprodukten gereinigten aktiven Bariumpräparaten gemacht haben, verliefen ausnahmslos negativ: Die Aktivität blieb gleichmäßig auf alle Bariumfraktionen verteilt, wenigstens soweit wir dies innerhalb der nicht ganz geringen Versuchsfehlermöglichkeiten angeben können. Es wurden dann ein paar Fraktionierungsversuche mit dem Radiumisotop  $\text{ThX}$  und mit dem Radiumisotop  $\text{MsTh}_1$  gemacht. Sie verliefen genau so, wie man es aus allen früheren Erfahrungen mit dem Radium erwarten sollte. Es wurde dann die „Indikatormethode“ auf ein Gemisch des gereinigten langlebigen „Ra IV“ mit reinem, radiumfreien  $\text{MsTh}_1$  angewandt: das Gemisch mit Bariumbromid als Trägersubstanz wurde fraktioniert kristallisiert. Das  $\text{MsTh}_1$  wurde angereichert, das „Ra IV“ nicht, sondern seine Aktivität blieb bei gleichem Bariumgehalt der Fraktionen wieder gleich. Wir kommen zu dem Schluss: Unsere „Radiumisotope“ haben die Eigenschaften des Bariums; als Chemiker müssten wir eigentlich sagen, bei den neuen Körpern handelt es sich nicht um Radium, sondern um Barium; denn andere Elemente als Radium oder Barium kommen nicht in Frage.

Schließlich haben wir auch einen Indikatorversuch mit unserem rein ausgeschiedenen „Ac II“ (H.Z. rund 2,5 Stunden) und dem reinen Actiniumisotop  $\text{MsTh}_2$  gemacht. Wenn unsere „Ra-Isotope“ kein Radium sind, dann sind die „Ac-Isotope“ auch kein Actinium, sondern sollten Lanthan sein. ...

Ob die aus den „Ac-La-Präparaten“ entstehenden, als „Thor“ bezeichneten Endglieder unserer Reihen sich als Cer herausstellen, wurde noch nicht geprüft. ...

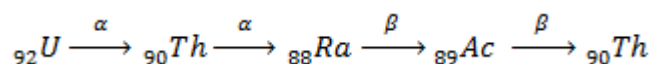
Als Chemiker müssten wir aus den kurz dargelegten Versuchen das oben gebrachte Schema eigentlich umbenennen und statt Ra, Ac, Th die Symbole Ba, La, Ce einsetzen. Als der Physik in gewisser Weise nahestehende „Kernchemiker“ können wir uns zu diesem, allen bisherigen Erfahrungen widersprechenden, Sprung noch nicht entschließen. Es könnten doch noch vielleicht eine Reihe seltsamer Zufälle unsere Ergebnisse vorgetäuscht haben.

(Hahn, Otto und Straßmann, Fritz: Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle. Die Naturwissenschaften 27 (1939), 11 – 15, hier S. 11, 14 – 15. – Unveränderter Text)

Kommentar:

Nachdem Chadwick 1932 das Neutron entdeckt hatte, experimentierten verschiedene Arbeitsgruppen mit dem Neutron als Geschoss, das wegen seiner fehlenden Ladung zur Durchdringung des positiv geladenen Atomkerns besonders geeignet war. Enrico Fermi untersuchte systematisch den Beschuss aller Elemente im Periodensystem mit Neutronen und fand 1934 beim Uran vier radioaktive Stoffe, von denen einer nach seiner Ansicht möglicherweise ein Transuran war. Irène Joliot-Curie und Paul Savitch erhielten 1937 beim Beschuss von Uran mit Neutronen eine radioaktive Substanz, die dem Cer sehr ähnlich war, die sie aber nicht als solche zu bezeichnen wagten. Da man es für unmöglich hielt, dass sich durch Neutronenbeschuss große Abweichungen von der Kernladungszahl ergeben könnten, suchte man in den dreißiger Jahren beim Uran alle Umwandlungsprodukte in der Nähe seiner Kernladungszahl 92.

Das gilt auch für die Untersuchungen von Hahn, Meitner und Straßmann. Lise Meitner war als Jüdin zur Emigration gezwungen und befand sich zur Zeit der Veröffentlichung nicht mehr in Deutschland. Die drei Wissenschaftler – Meitner war Physikerin, Hahn und Straßmann waren Chemiker – hatten bei dem Beschuss von Uran mit Neutronen zahlreiche Umwandlungsprodukte erhalten, von denen sie einige für Transurane hielten, und eines als Radium identifizierten, das durch zweimaligen  $\alpha$ -Zerfall aus Uran entstanden sein sollte und durch  $\beta$ -Zerfall in Actinium überging, das unter  $\beta$ -Strahlung zu Thorium zerfiel. Dies entsprach folgender Zerfallsreihe:



Den Beweis dafür, dass es sich bei der betreffenden Substanz – genauer gesagt sprechen sie von mehreren Radiumisotopen – um Radium handelte, lag für sie in der Tatsache begründet, dass sich die Salze zusammen mit Bariumsalzen abtrennen ließen, die Verbindungen alle Reaktionen des Bariums zeigten und vom chemischen Verhalten her kein anderes Element in Frage kam (Ekacäsium – die alte Mendelejewsche Bezeichnung für ein noch unbekanntes Element – ist Francium).

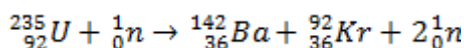
Hahn und Straßmann versuchten nun, das Radium und das zugesetzte Barium durch fraktionierte Kristallisation und Fällung voneinander zu trennen. Fraktionierung bedeutet, dass man einen Trennungsvorgang systematisch wiederholte, wobei der ge-

wünschte Bestandteil allmählich angereichert und schließlich rein erhalten wurde. Welches Salz sie auch verwendeten – eine Anreicherung erfolgte nicht. Arbeiteten sie dagegen mit einem nachgewiesenen echten Radiumisotop wie Thorium X ( $^{224}_{88}\text{Ra}$ ) oder Mesothorium I ( $^{228}_{88}\text{Ra}$ ; es muss im Text „bariumfrei“ heißen), dann gab es wie üblich eine Anreicherung. Jetzt wurde ihnen bewusst, dass ihr Radium nichts anderes als Barium war, und sie setzten die „Radiumisotope“ in Anführungsstriche.

Sie untersuchten dann auch die Substanz, die sie in ihrer Zerfallsreihe als Actinium bezeichnet hatten. Sie setzten Lanthan zu und versuchten mit dem Oxalat eine Fraktionierung, die aber ebenso wie beim „Radium“ zu keinerlei Anreicherung führte. Die erwartete Anreicherung erhielten sie, wenn sie ein reines Actiniumisotop, nämlich Mesothorium II ( $^{228}_{89}\text{Ac}$ ), verwendeten. Folglich konnten auch ihre „Actiniumisotope“ kein Actinium sein, sondern es handelte sich vermutlich um Lanthan. Jetzt bestand der dringende Verdacht, dass das Endprodukt der von ihnen postulierten Zerfallsreihe kein Thorium war, sondern Cer. Sie wollten dies noch überprüfen, aber Joliot-Curie und Savitch hatten ja schon ein Ergebnis gefunden, das diesen Verdacht bestätigte.

Zu Ende des Aufsatzes brachten Hahn und Straßmann ihre Zweifel noch einmal zum Ausdruck. Als Chemiker müssten sie eigentlich in den von ihnen postulierten Zerfallsreihen statt  $_{88}\text{Ra}$ ,  $_{89}\text{Ac}$  und  $_{90}\text{Th}$  die Symbole  $_{56}\text{Ba}$ ,  $_{57}\text{La}$  und  $_{58}\text{Ce}$  einsetzen – die Kernladungszahlen wurden zur Verdeutlichung hinzugesetzt. Diese Ergebnisse widersprachen aber allen bisherigen Erfahrungen der Kernphysik, und vielleicht sei doch noch ein Irrtum möglich. Erst in einer kurz darauf erschienenen Veröffentlichung sprachen sie zum ersten Mal von einer „Uranspaltung“.

Wie man heute weiß, zerfällt das Uran beim Beschuss mit langsamen Neutronen in zwei große Bruchstücke von unterschiedlichem Gewicht. Beispielsweise bildet sich das Barium aus dem Uran nach der folgenden Gleichung:



Die meisten der nachgewiesenen Elemente entstehen jedoch durch sekundäre Umwandlung der primären Bruchstücke. Das dürfte auch für das erwähnte Lanthan und Cer gelten:

