

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 193–196

Aufsatztell

14. August 1917

Die Valenzforschung im Jahre 1916.

Von HUGO KAUFFMANN, Stuttgart.

(Eingeg. 28.6. 1917.)

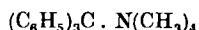
Der Schwerpunkt der Valenzforschung¹⁾ hat sich im vergangenen Jahre noch weiter nach der optischen Seite hin verschoben, und dies ist der beste Beweis für die große Werbekraft der Erkenntnis, daß optische Untersuchungen dem Eindringen in die den Aufbau der Stoffe beherrschenden Faktoren bereitwillig die Pforten öffnen. Eine wichtige Bearbeitung hat namentlich die Chromophorlehre und mehr oder weniger im Zusammenhang damit auch der Valenzbegriff selbst erfahren. Auf den anderen Gebieten der Valenzforschung sind nur wenige Fortschritte von größerer Bedeutung zu verzeichnen.

Ausgestaltung des Valenzbegriffes.

Betrachtungen über die Funktionen der höheren Valenzen der Elemente stellt A. Clayton²⁾ an. Er unterscheidet primäre und sekundäre Valenzen und versteht unter ersteren solche, welche sowohl Wasserstoff als auch Hydroxyl anzuketten vermögen, während die sekundären nur Hydroxyl binden können. Sekundäre Valenzen machen sich von der fünften Familie der Elemente ab bemerkbar und sind die Ursache von deren die Zahl vier übersteigenden Wertigkeit. Das Sinken der Wertigkeit um ganze Vielfache von zwei beruht auf einer gegenseitigen Absättigung der beiden Valenzarten.

H. Kauffmann³⁾ ist bei seinen Untersuchungen über Farbe und Fluorescenz auf neue Valenzbeziehungen gestoßen, die er als Prinzip der verschiebbaren Zustände bezeichnet. Er vervollständigt den schon früher erbrachten Nachweis, daß der Wechsel, welchen die Fluorescenzfarbe vieler Substanzen mit dem Tausche der Lösungsmittels erfährt, sich auf keiner konstitutiven Veränderung der Substanz, sondern auf Zustandsverschiebungen des Moleküls gründet. Er zeigt an mehreren Beispielen, daß weder chinoide Umlagerungen, noch räumliche Isomeren in Betracht kommen können, und daß somit das Lösungsmittel ohne Eingriffe in die Struktur den Zustand gelöster Moleküle verschiebt. Zur Klärung wird der Begriff der Zustandsformel entwickelt und darunter eine solche graphische Darstellung verstanden, welche die ganze Mannigfaltigkeit der zahllosen Zustände eines Moleküls in sich birgt, und welche die Zustandsverschiebungen, die von Einflüssen irgendwelcher Art bewirkt werden, zu beurteilen erlaubt. Das sich daraus ergebende Prinzip der verschiebbaren Zustände lautet: „Die in den Zustandsformeln zu versinnlichenden Valenzabsättigungen besitzen keinen bestimmten unveränderlichen Zahlenwert. Reaktionsfähige Stellen eines Moleküls sind durch große, reaktionsträge durch kleine Schwankungen dieses Wertes gekennzeichnet.“ Die Leistungen des Prinzips werden am Methyljodid als Beispiel eines reaktionsfähigen und am Methan als Beispiel eines reaktionsträgen Stoffes dargelegt.

W. Schlenck und J. Holtz⁴⁾ haben im Triphenylmethyl-tetramethylammonium



die erste Verbindung gewonnen, in welcher alle 5 Stickstoffvalenzen mit 5 einwertigen Kohlenwasserstoffresten verknüpft sind. Die Verbindung entsteht beim Schütteln von scharf getrocknetem Tetramethylammoniumchlorid mit einer ätherischen Lösung von Triphenylnatrium in einer Stickstoffatmosphäre. Sie bildet rote Krystalle mit blauem Metallglanz und ist gegen Wasser, Sauerstoff- und Kohlendioxyd sehr empfindlich. In der Substanz hat das Triphenylmethylradikal die Funktionen des in den gewöhnlichen Ammoniumsalzen enthaltenen, an die eigenartige fünfte Stickstoffvalenz gebundenen Säurerestes übernommen. W. Schlenck und R. Oohs⁵⁾ bringen nähere Ausführungen über das Triphenylmethylnatrium $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{Na}$, eine rotgelbe Substanz, die in ihrem chemischen Ver-

¹⁾ Vgl. den Bericht für 1915; Angew. Chem. **29**, I, 297, 308 [1916].

²⁾ J. Chem. Soc. **109**, 1046 [1916]; Chem. Zentralbl. **1917**, I, 359.

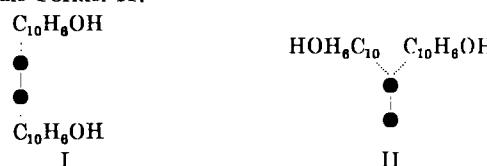
³⁾ Ber. **49**, 1324 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 385.

⁴⁾ Ber. **49**, 603 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 742.

⁵⁾ Ber. **49**, 608 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 743.

halten stark den Grignardischen Magnesiumverbindungen gleicht, aber viel rascher als diese reagiert.

O. Hinsberg⁶⁾ entwickelt eine Theorie der Valenzzentren. Er hat Tatsachen aufgefunden, welche auf das Bestehen einer besonderen Schwefelisomerie hinweisen. Diese Art der Isomerie kommt in den von ihm studierten β -Naphtholsulfiden und Sulfonen zum Ausdruck und beruht im wesentlichen auf der Eigenart des Schwefelatoms. Die Ähnlichkeit des Thiophens mit dem Benzol spricht für eine an die Vinylengruppe $-\text{CH}=\text{CH}-$ erinnernde Gestaltung des Schwefelatoms, welches man daher als ein Ellipsoid mit zwei, etwa in den Brennpunkten gelegenen Valenzzentren darstellen kann. Drückt man in diesem Sinne das Schwefelatom durch zwei dick angezeichnete Punkte aus, so ergibt sich für das β -Naphtholsulfid die Formel I und für das sich leicht anhydrisierende Isomere die Formel II:

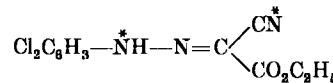


Die Isomeren des vierwertigen Schwefels sind durch die Valenzanordnungen III und IV zu erklären:



In Formel III sind die beiden Valenzzentren zweiwertig; in Formel IV ist das eine drei-, das andere einwertig. Beim sechswertigen Schwefel ordnen sich die Valenzen an wie die sechs Valenzen eines Paars einfach aneinander gebundener Kohlenstoffatome. In einer weiteren Abhandlung⁷⁾ überträgt Hinsberg seine Anschauungen auch auf die Atome anderer Elemente und zeigt zunächst für den Kohlenstoff, daß dessen Atome nur ein Valenzzentrum, das vierwertig ist, besitzen. Hierauf behandelt er die Oxoniumverbindungen, die geometrische Isomerie und die Ringäquivalenz und schließt aus der Analogie von Oxonium- und Sulfoniumsalzen, daß das Sauerstoff ebenso wie das Schwefelatom zwei einander polare Valenzzentren enthalte. Das Stickstoffatom hat wie auch die Atome des Phosphors, Arsens und Antimons ein vierwertiges und ein einwertiges Valenzzentrum. In den Ammoniumverbindungen ist das vierwertige Zentrum in der Mitte eines Tetraeders und das andere einwertige in der Nähe des ersten zu denken. Beim Herabsinken der Valenz des Stickstoffs auf eine niedere Stufe tritt eine Umgruppierung der Valenzlinien ein. Die Halogene besitzen zwei dreiwertige und ein einwertiges Valenzzentrum. Elemente, deren Atome nur ein einziges Valenzzentrum beherbergen, bilden in der Regel neutrale Wasserstoffverbindungen, während in solchen mit mehreren Zentren der saure Charakter der Wasserstoffverbindungen und der basische der Oniumverbindungen mit der Zahl der Zentren ansteigt.

C. Bülow und P. Nebe⁸⁾ sprechen sich über die von ersterem angenommenen Kryptovalenzen aus, deren Betätigung sie nicht durch einen gewöhnlichen Bindestrich, sondern durch einen Pfeil darstellen. Die beiden Kryptovalenzen des Stickstoffs, d. h. dessen vierte und fünfte Valenz, entsprechen in ihrer Bindungsstärke oder „Kondensationsenergie“ nicht den drei Haupt- oder Primärvalenzen und verketten benachbarte Atome weniger fest. In der gleichen Arbeit suchen sie eine Erklärung dafür, daß die Verbindung:



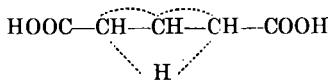
⁶⁾ J. prakt. Chem. [2] **93**, 302 [1916]; Angew. Chem. **29**, II, 540 [1916].

⁷⁾ J. prakt. Chem. [2] **94**, 179 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 164 [1917].

⁸⁾ Ber. **49**, 2179 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 997.

und ihr Kaliumsalz intensiv gelb sind, während der entsprechende Methyläther farblos ist. Sie bevorzugen die Annahme „rollender Bindung“ der reaktiven H- und K-Atome zwischen den beiden mit Sternen versehenen Stickstoffatomen und stellen sich auf den Standpunkt, daß diese Hypothese im Verein mit den dadurch bedingten „schwankenden Valenzen“ dem Molekül ein vibrierendes, lebendiges, die Färbung bewirkendes Gefüge verleihe, während durch den Eintritt des fest am Stickstoff haftenden Methyls ein starres, totes Gerippe entstehe.

P. E. V e r k a d e⁹) schließt, daß in den Derivaten der Glutakonsäure HOOC . CH₂ . CH : CH . COOH keine echte Methylengruppe vorhanden ist, und daß der Beweglichkeit des Wasserstoffs dieser Gruppe die Formulierung:



die s c h w e b e n d e D o p p e l b i n d u n g e n enthält, Rechnung trage. (Den bedeutsamen Einfluß der Carboxyle hat der Vf. offenbar übersehen. Der Ref.)

G. Schröeter¹⁰) tritt dafür ein, daß neben der unitären Formulierung von Doppelverbindungen im Wernerschen Sinne die andere Auffassung, wonach in Komplexen die einfachen Moleküle ihre Selbständigkeit bewahren, nicht aufzugeben ist. Von den Molekülen gehen als Resultante aller in ihnen chemisch wirksamen Kräfte Kraftlinien aus, die die Vereinigung mehrerer Moleküle bewirken und als M o l e k u l a r v a l e n z e n angesehen werden können.

J. Langmuir¹¹) sucht eine Brücke zwischen den modernen Forschungen über die Krystallstruktur und den neueren valenz-chemischen Anschauungen zu schlagen. Die festen nichtpolaren Verbindungen bauen sich aus „Gruppenmolekülen“ auf, deren Atome durch primäre Valenzen“ aneinander haften, und die durch sekundäre Valenzen zu einem den gesamten Körper bildenden „Krystallmolekül“ zusammen treten. Die Unterscheidung zwischen physikalischen und chemischen Kräften wird in vielen Fällen hinfällig, und die Vorgänge der Verdampfung, Kondensation, Lösung, Krystallisation, Adsorption und Oberflächenspannung sind, da die dabei tätigen Kräfte von den sekundären Valenzen ausgehen, rein chemisch aufzufassen.

W e r t i g k e i t .

C. W. Bennett und J. G. Thompson¹²) führen Belege für die Existenz e i n a t o m i g e n Wasserstoffs an und erklären die Überspannung, welche bei der Elektrolyse von Schwefelsäure an der Kathode auftritt, durch die Anhäufung von aktivem Wasserstoff H₁ über die Gleichgewichtskonzentration hinaus.

A. Stock¹³), der gemeinsam mit C. Somieski durch Zersetzen von Magnesiumsilicid mit Salzsäure und Fraktionieren der durch flüssige Luft kondensierten gasförmigen Produkte eine Reihe von gesättigten Siliciumwasserstoffen in reinem Zustande herstellte, schlägt für diese eine neue Nomenklatur vor. Er nennt die den Paraffinen entsprechenden Verbindungen SiH₄, Si₂H₆ usw. S i l a n e , und zwar Monosilan, Disilan usw. Die Analogen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe heißen z. B. Disilen Si₂H₄. Tetrasiladien Si₄H₂ und Disilin Si₂H₂.

B. K. S i n g h¹⁴) beschäftigt sich mit der Valenz zweier unmittelbar verbundener Stickstoffatome, wobei er von der B i s c h o f f -schen Pyramidenformel und von der Annalme positiver und negativer Valenzen ausgeht.

Die Fähigkeit, sich an dreiwertigen Phosphor anzulagern, nimmt, wie W. Streeker und Ch. Grossmann¹⁵) zeigen, bei den Elementen Schwefel, Selen, Tellur mit steigendem Atomgewicht ab. Sie wird beeinflußt von den Atomen oder Resten, welche an den dreiwertigen Phosphor gekettet sind, und fällt, da das Chlor die Valenz stark beansprucht, z. B. in der Reihenfolge Triphenoxyphosphin, Diphenoxychlorophosphin, Phenoxydichlorophosphin ab.

G. Pellini¹⁶) bringt Beiträge zur Chemie des sechswertigen Tellurs, indem er den Hexamethylester der Tellursäure Te(OCH₃)₆ darstellt.

⁹⁾ K. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **24**, 955; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 559.

¹⁰⁾ Ber. **49**, 2697 [1916]; Chem. Zentralbl. **1917**, I, 173.

¹¹⁾ Am. Chem. Soc. **38**, 2221 [1916]; Chem. Zentralbl. **1917**, I, 470.

¹²⁾ Z. f. Elektrochem. **22**, 233 [1916]; Angew. Chem. **29**, II, 386 [1916].

¹³⁾ Ber. **49**, 108, 111 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 280.

¹⁴⁾ J. Chem. Soc. **109**, 184 [1916]; Chem. Zentralbl. **1917**, I, 183.

¹⁵⁾ Ber. **49**, 63 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 415.

¹⁶⁾ Gazz. chim. ital. **46**, II, 247 [1916]; Chem. Zentralbl. **1917**, I, 11.

G. Grütter und E. Krause¹⁷⁾ beschreiben gemischte Bleitetraalkyle vom Typus (R')₂Pb(R'')₂, deren Eigenschaften den früher gewonnenen Trialkylbleialkylen analog sind. Die Substanzen, sogar das hochsiedende Diäthylblei, destillieren unter verminderem Druck vollkommen unzersetzt und ohne jede Bleiabscheidung. Auch S. Möller und P. Pfeiffer¹⁸⁾ haben gemischte Bleitetraalkyle und zwar solche, die sich vom Diäthylblei ableiten, hergestellt.

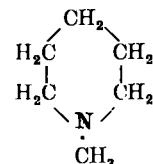
W. Traube und Alice Goodson¹⁹⁾ bereiten durch elektrolytische Reduktion neue organische Salze des zweiwertigen Chroms und stellen fest, daß die komplexen grünen Chromoxydsalze erheblich schlechter reduziert werden als die isomeren normal konstituierten violetten Salze. Zusammen mit W. Passarge untersucht Traube²⁰⁾ die reduzierende Wirkung der Chromosalze und weist nach, daß dieselben bei Gegenwart von Wasser oder Säure auch auf Substanzen mit doppelten oder dreifachen Kohlenstoffbindungen reduzierend wirken.

J. L. Meyer²¹⁾ wendet sich gegen die von M. Sem²²⁾ ausgesprochene Ansicht, daß in Mangansalzen dreiwertige Manganionen im Gleichgewicht mit zwei- und vierwertigen ständen. Reine Manganchloridlösungen enthalten keine nachweisbaren Mengen von Manganionen, und sowohl chemische als auch spektroskopische Untersuchungen sprechen dafür, daß in reinen Manganolösungen das Mangan nur dreiwertig auftritt.

R i n g s y s t e m e .

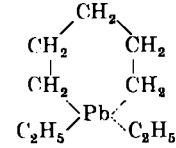
Nach N. Kishine²³⁾ findet die Isoberation cyclischer Verbindungen, z. B. der Übergang von Cyclobutanderivaten in Cyclopentanderivate, eine überraschende Ähnlichkeit mit der Anordnung beweglicher Magnete in einem Magnetfeld. Stellt man die Kohlenstoffatome durch Magnetnadeln dar, die in Korkscheiben auf Wasser schwimmen und unter dem Einfluß eines Magnetpols stehen, so ist von den verschiedenen möglichen Verteilungen jene die stabile, bei welchen sich die Nadeln zu Fünfecken zusammenstellen.

Schon vor zwei Jahren haben Grütter und Wiernik²⁴⁾ gezeigt, daß das Arsen als Ringglied in cyclische Verbindungen einzutreten vermag. Nun beschreibt auch E. V. Zappi²⁵⁾ solche arsenhaltige Stoffe. Er hat das Zyklo-pentamethylen-methylarsin:



eine farblose, nach Senföl riechende Flüssigkeit, gewonnen und daraus das entsprechende Arsinoxyd und Jodmethyllat hergestellt. Er nennt die dem Piperidin analogen Arsenverbindungen A r s e p i d i n e und die dem Pyridin entsprechenden, aber noch nicht bekannten Substanzen A r s e d i n e .

G. Grütter und E. Krause²⁶⁾ gewannen bei der Fortsetzung ihrer Versuche über heterozyklische Ringsysteme mit anorganischen Ringgliedern das Diäthylcyclopentamethylenblei:



Die Verbindung ist ein Analoges des Cyclohexans, in dem an Stelle eines Kohlenstoffatoms ein vierwertiges Bleiatom tritt. Sie ähnelt den gewöhnlichen Bleialkylen und unterscheidet sich von diesen hauptsächlich nur dadurch, daß sie gegen Luftsauerstoff empfindlich

¹⁷⁾ Ber. **49**, 1125, 1415, 1546 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 170, 311, 469.

¹⁸⁾ Ber. **49**, 2441 [1916]; Chem. Zentralbl. **1917**, I, 59.

¹⁹⁾ Ber. **49**, 1679 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 549.

²⁰⁾ Ber. **49**, 1692 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 550.

²¹⁾ Z. f. Elektrochem. **22**, 201 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 553.

²²⁾ Z. f. Elektrochem. **21**, 426 [1915].

²³⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. **47**, 831 [1915]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 1019.

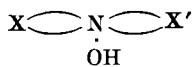
²⁴⁾ Ber. **48**, 1473 [1915].

²⁵⁾ Bull. Soc. Chim. [4] **19**, 151, 290 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 325, 912.

²⁶⁾ Ber. **49**, 2667 [1916]; Chem. Zentralbl. **1917**, I, 209.

ist und bald damit verharzt. Dieses abnorme Verhalten hängt wohl mit der Ringstruktur zusammen.

J. v. Brau[n]²⁷⁾ untersucht die relative Festigkeit cyclischer Basen bei der Hoffmannschen Aufspaltung in der Weise, daß er Verbindungen herstellt, in welchen zwei Ringsysteme an einem und demselben fünfwertigen Stickstoffatom sitzen, und die fünfte Stickstoffvalenz ein Hydroxyl trägt. Er prüft dann, ob in der unsymmetrischen Verbindung von der allgemeinen Formel:



der Ring X oder der Ring X' bei höherer Temperatur eine Aufspaltung erleidet. Das Ergebnis ist, daß die Festigkeit der Ringbasen in der Reihenfolge: Tetrahydroisochinolin, Dihydroisoindol, Pyrrolidin, Piperidin, Dihydroindol und Tetrahydrochinolin, zunimmt. Da sich bei der mit Bromcyan bewirkten Aufspaltung einfacher cyclischer Basen dieselbe Reihenfolge fand, so muß dem Begriff der Festigkeit eine tief in der Natur der Ringsysteme wurzelnde Ursache zugrunde liegen.

Die Beschäftigung mit zwecklosen Benzolformeln scheint endlich eingedämmt. Gervaise Le Bas²⁸⁾ stellte eine Kombinationsformel für Benzol auf, die den Vorzug besitzt, sowohl die Kekulé sche als die zentrische Formel in sich einzuschließen. Die Formel geht von der Annahme aus, am Benzolkern seien freie Valenzen vorhanden, von welchen sich die positiven nach außen, die negativen nach innen richten. J. N. Collie²⁹⁾ leitet aus seiner schon früher aufgestellten dynamischen Raumformel ein regulär-octaedrisches Raumgitter für das Benzol ab.

Restaffinität.

Das ozonsaure Kalium, d. h. die intensiv farbige Substanz, welche bei der Einwirkung von Ozon auf festes Kaliumhydroxyd entsteht, wird von W. Traubel³⁰⁾ als eine Verbindung formuliert, bei welcher ein Sauerstoffmolekül durch Nebenvalenzen mit 1 oder 2 Molekülen Kaliumhydroxyd vereinigt ist. Entsprechend sind die aus Rubidium- und Caesiumhydroxyd entstehenden analogen Stoffe zu deuten. Das Kaliumtetroxyd enthält ebenfalls durch Nebenvalenzen gebundenen Sauerstoff, wie dies die Formel $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_2$ ausdrückt.

J. Kendall³¹⁾ beschreibt weitere, von ihm als Oxonium-salze aufgefaßte Additionsverbindungen von Säuren miteinander. In Betätigung seiner früheren Ansicht, daß solche Additionsverbindungen sich nur dann ermöglichen, wenn die beiden Komponenten sich in ihrem Säurecharakter sehr stark unterscheiden, gelang es ihm, Verbindungen der Phenole und Kresole mit Trichloressigsäure und Pikrinsäure zu fassen. Er formuliert die Produkte als Oxoniumsalze mit vierwertigem Phenolsauerstoff, an welchen sich ein Molekül der starken Säure angelagert habe.

J. F. Norris³²⁾ hat Molekülverbindungen organischer Halogenide studiert. Tetraphenyläthylenchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl} \cdot \text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ verbindet sich mit 2 Molekülen halogenhaltiger Stoffe, z. B. mit CHCl_3 , CCl_4 , CHBr_3 , CBr_4 , CHBrCl_2 , SO_2Cl_2 . μ -Chlortetraphenyläthylenchlorid addiert nur noch 1 CHCl_3 , aber 2 CCl_4 . Das Tetraethylchlorid des Tetraphenyläthylenchlorids liefert keine Additionsprodukte; hingegen vereinigt sich das Tetraethylchlorid des Tetraphenyläthylen mit einer Reihe von Stoffen, nämlich mit Aceton und seinen Homologen, mit Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und Benzol. Auch Triphenylcarbinol und -methan verbinden sich mit Tetrachlorkohlenstoff und Aceton. Eine Erklärung dieser Verhältnisse ließ sich bis jetzt noch nicht auffinden.

H. Simonis und A. Elias³³⁾ haben das 1,2-Dithiocumarin $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}:\text{CH}.\text{CS}-\text{S}-$ hergestellt und in Form weinroter Krystalle erhalten. Die Substanz zeigt ein ähnliches Additionsvermögen gegenüber Salzen wie das Cumarin oder Thiocumarin und verbindet sich z. B. mit Quecksilber- und Goldchlorid.

²⁷⁾ Ber. 49, 2629 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 75 [1917].

²⁸⁾ Chem. News 113, 73 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1233.

²⁹⁾ J. Chem. Soc. 109, 561 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 647.

³⁰⁾ Ber. 49, 1670 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 536 [1916].

³¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 38, 1309 [1916]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 569.

³²⁾ J. Am. Chem. Soc. 38, 702 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1029.

³³⁾ Ber. 49, 763 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1023.

Koordinationstheorie.

In Fortführung der Arbeiten über die Natur der Nebenvalenzen haben Fr. Ephraim und J. Kornblum³⁴⁾ Komplexe mit Schwefeldioxyd untersucht. Der reversiblen Zersetzung unter Abspaltung von Schwefeldioxyd unterziehen sich nur die Komplexe der Alkali- und Erdalkalijodide und -rhodanide, ferner die der Aluminiumhalogenide. Als allgemeine Regel findet man, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit in analogen Reihen mit fallendem Atomgewicht des Zentralatoms ansteigt. Lithium- und Calciumchlorid gehen die unbeständigen Anlagerungsprodukte ein.

J. V. Dubský³⁵⁾ beschäftigt sich gemeinsam mit Th. Beer und H. Frank mit der Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung. Während Ferrixanthogenat Pyridin anlagert, sind die Kobalt-, Chrom-, Wismut- und Bariumsalze der Xanthogensäure dazu unfähig. Hingegen liefert das Nickelsalz, das in Gegensatz zum Kobalsalz das Metall zweiwertig enthält, wieder ein Anlagerungsprodukt. Die Additionsprodukte der Methylxanthogenate sind stabiler als die der Äthylxanthogenate; Quecksilber-, Wismut- und Bleimethylxanthogenat addieren kein Pyridin. Auch Ammoniak kann addiert werden; so leiten sich z. B. vom Zinkmethylxanthogenat folgende Produkte ab: $\text{Zn}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2$, $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und $\text{Zn}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2 \cdot 3\text{NH}_3$.

Wann lebten die Alchemisten Johann Isaak und Isaak Hollandus?

Von HERMANN SCHELENZ.

(Eingeg. 7./6. 1917.)

Über Name und Art der beiden Hollandi, wann sie, ja ob sie überhaupt gelegt haben, ist man sich nicht klar. Man streitet sich, ob sie vor Hohenheim-Paracelsus gelebt haben, ob er aus ihnen geschöpft hat, oder ob sie, wie es ähnlich der sog. Basilius Valentinus-Tholdé getan, fremde Weisheit als die ihrige mitgeteilt haben. Sudhoff, der mit hervorragendem Forscherinstinkt und Glück auch bei der Entlarvung des Valentinus geholfen hat, schrieb an Prof. v. Lippmann: „Wer nur etwas geschichtlichen Blick besitzt, Hohenheims Werke mit einiger Überlegung liest und das kennt, was vor ihm erschien, und dann einige Seiten in den Schriften der Holländi vergleicht, muß ohne weiteres einsehen, daß die letzten jünger sind.“

E. v. Lippmann glaubt, wie er in der Cöthenener Chemiker-Zeitung¹⁾ mitteilt, eine unumstößliche Bestätigung dieser mir nicht so ganz einleuchtenden Beweisführung aus einer Stelle in dem Lustspiel „The Alchemist“ herauslesen zu dürfen, in dem Ben Jonson, ein Freund, dann Feind Shakespeare's, den großen „Bschiß der Alchemie“, wie Sebastian Brant die Trugwissenschaft nannte, seinen Zeitgenossen auf das ergötzlichste schildert und ihn, auch sittengeschichtlich äußerst bedeutungsvoll, an den Pranger stellt. Schon bei Arbeiten über Shakespeare's Werke wurde gerügt, daß v. Lippmann sich an Übersetzungen, nicht an den Text gehalten hat. Daß er auch hier sich auf v. Baudissius' Übertragung gestützt hat, die, für den Literaten, den Schauspieler, den Liebhaber vollauf genügend, für den Sprach-, den Sitten-geschichts-²⁾ und erst gar den Forscher auf dem vorliegenden Gebiete ungenügend ist, macht seine Schlüsse zu Trugschlüssen. Im ersten Akt läßt der Dichter den Alchemisten, dem er den bezeichnenden Namen Subtile = schlau = gerissen, gibt, rühmen, daß einem Familiaris, einem dämonischen Helfer, den er einem Klienten für sein Glücksspiel verschaffen soll (wie Mephisto ein Allhelfer von Faust ist):

Alle Geister
des letzt verstorbenen Holländ und des jetzigen Herrn Isaak, schwört Ihr, stehn ihm zu Befehl.
Solch mächt'ges Glück, dem Alles weichen muß.

Daraus ginge, so meint E. v. Lippmann, klar hervor, daß damals Isaak, der Sohn, noch lebte, und Johann Isaak, der Vater, eben (letzt)gestorben wäre, und noch genauer, daß „Johann Isaak erst 1610 verstarb und Isaak Hollandus 1610

³⁴⁾ Ber. 49, 2007 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 721.

³⁵⁾ J. prakt. Chem. [2] 93, 142 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 217.

¹⁾ Vgl. Nr. 85/86, 15. Juli 1916.

²⁾ Die Mahnung an Doll: „milc his epididymis“ zu übersetzen und dem landläufigen Leser darzubieten, hätte doch mancherlei Bedenken.