

Nicht in die Aviditätsformel aufgenommen — weil die Wirkung zu gering ist — ist die Reaction ($\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6$). Aber das Factum, dass zwei neutrale Salze mit derselben Basis in ihrer wässrigen Lösung eine chemische Wirkung auf einander auszuüben vermögen, ist von allergrösster Wichtigkeit. Ich habe durch mehrere Versuche nachgewiesen, dass bei Salzen mit verschiedener Restenergie, wie in unserem Falle — für Na_2SO_4 eine alkalische, für $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6$ eine saure — immer eine volumische Veränderung eintritt, während solche mit gleichartiger Restenergie in wässriger Lösung nicht auf einander reagiren.

Als Resultate der vorstehenden Entwicklung ergibt sich:

1. Das Thomsen's und Ostwald's Aviditätsberechnungen falsch sind, weil keiner der beiden Forscher mit dem Wasser als einem in wässriger Lösung mitwirkenden Factor gerechnet hat.

2. Die Uebereinstimmung zwischen Thomsen's und Ostwald's Arbeiten beweisen:

a) dass die wässrigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen als chemische Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen anzusehen sind,

b) die Richtigkeit der Theorie der Restenergieen in neutralen Salzen.

3. Alle nicht auf der unter 2 aufgestellten Grundlage berechneten thermischen Data sind falsch und können nicht als das Maass der vollzogenen chemischen Arbeit angesehen werden.

Kopenhagen, im Januar 1887.

121. J. W. Brühl: Ueber Hrn. Julius Thomsen's sogenannte Theorie der Bildungswärme organischer Körper.

(Eingegangen am 28. Febr.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In einer vor Kurzem in Liebig's Annalen erschienenen Abhandlung¹⁾ habe ich gelegentlich darauf aufmerksam gemacht, dass die von Hrn. J. Thomsen aus seiner thermochemischen Theorie geschöpften Argumente gegen die Kekulé'sche Benzolformel nicht stichhaltig seien, indem diese Theorie in zahlreichen Fällen zu Resultaten führt, die mit der chemischen Erfahrung in vollständigem Widerspruch stehen. Hr. Thomsen hält indessen mit grosser Beharrlichkeit an der Ansicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 235, 68.

fest, dass die Gegenwart von neun einfachen Bindungen im Benzol durch das calorische Verhalten dieser Verbindung, bzw. seine Theorie, bewiesen werde. Zur Stütze seiner Anschauung hat er letzthin erst¹⁾ einen längst vorgebrachten geometrischen Ausdruck für die Benzolmolekel, nämlich die von Richard Meyer²⁾ und Anderen discutirte Octaëderformel, als etwas Neues vorgeführt. Unter solchen Umständen ist es doch wohl endlich nothwendig ausdrücklich nachzuweisen, dass die sogenannte Theorie der Bildungswärme, wie sie jetzt vorliegt, derartige Fragen über die chemische Constitution überhaupt nicht zu lösen im Stande ist. Eine eingehende Kritik der Grundlagen und der Resultate dieser zuerst in den »Berichten«³⁾ und im »Journal für praktische Chemie«⁴⁾ entwickelten, später im 4. Bande der »Thermochemischen Untersuchungen« in ausgedehnterer Weise behandelten Theorie lasse ich daher gegenwärtig im erwähnten Journal erscheinen⁵⁾. Diejenigen, welche diesem Gegenstande ein specielleres Interesse widmen, werden dort eine, wie ich glaube, erschöpfende Darstellung finden. Da die Sache indessen auch weitere Kreise, namentlich die Vertreter der organischen Chemie interessiren dürfte, so halte ich es für nützlich, einen kurzen Auszug jener ausführlichen Besprechung in diesen Berichten zu publiciren.

Auf eine kritische Würdigung der Grundlagen, auf welchen die Thomsen'sche Theorie aufgebaut ist, wie es in der erwähnten Abhandlung geschah, kann ich mich hier des beschränkten Raumes halber nicht einlassen, werde mich vielmehr damit begnügen, einige der theoretischen Resultate, die, wie ich mich vielfach zu überzeugen Gelegenheit hatte, sehr wenig bekannt geworden sind, zu besprechen. Es wird dies übrigens auch hinreichen, um sich ein Urtheil über den Werth des fraglichen Gegenstandes für die chemische Forschung zu bilden.

Nach Thomsen's Theorie soll bekanntlich die sogenannte doppelte und die einfache Bindung der Kohlenstoffatome die gleiche Wärmeentwicklung bewirken und es soll ferner dadurch möglich sein, die Anzahl der befriedigten Kohlenstoffvalenzen eines Körpers aus seiner Verbrennungs- bzw. Bildungswärme zu ermitteln. Wie wenig diese Theorie die verschiedenen Erscheinungen in der organischen Chemie zu umfassen geeignet ist, zeigt sich schon bei den einfachsten binären Verbindungen, den Kohlenwasserstoffen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2944.

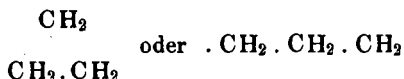
²⁾ Diese Berichte XV, 1823.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1321.

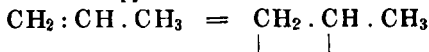
⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 23, 156

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 181 und 209.

Das von August Freund in Lemberg entdeckte Trimethylen kann nur eine der Formeln



besitzen. Nach der ersteren wären sechs Affinitäten des Kohlenstoffs durch Kohlenstoffbindungen befriedigt, nach der zweiten aber nur vier, wie im isomeren Propylen:



Wäre die zweite Trimethylenformel die richtige, so müsste die Bildungswärme des Körpers identisch sein mit derjenigen des Propylens, ist dagegen ein geschlossener Ring vorhanden, so sollte die Bildungswärme um 14200° grösser sein. Keines dieser theoretischen Postulate wird durch die Beobachtung befriedigt. Denn das Trimethylen besitzt in Wirklichkeit eine Bildungswärme, die weder gleich ist derjenigen des Propylens, noch auch um 14200° grösser, sondern um 6690° kleiner — ein mit der Theorie in völligem Widerspruch stehendes Resultat.

Die Bildungswärme der Carbinolgruppe C.O.H der Alkohole leitet Hr. Thomsen nach einem hier nicht zu erörternden Verfahren ab. Er erhält annähernd gleiche Werthe bei den Alkoholen des Methyls, Aethyls, Propyls, Isobutyls, Isoamyls, Allyls und Phenyls. Andere, aber unter sich wieder nahe übereinstimmende Zahlen geben die Alkohole des Isopropyls, Propargyls, Aethylens und das Dimethyläthylcarbinol. Hieraus wird der Schluss gezogen, dass die letzteren vier Verbindungen eine gleichartige und von der Constitution der vorigen abweichende Structur besitzen. Einen wieder gänzlich verschiedenen Werth ergibt das Trimethylcarbinol. Dem Chemiker dürfte es nun wohl etwas räthselhaft erscheinen, dass diese Verbindung und das Dimethyläthylcarbinol grundsätzlich verschieden, die letztere aber mit Isopropyl-, Propargyl- und Aethylenalkohol typisch gleichartig sein sollen. Nicht minder überraschend ist es, dass Allylalkohol und die, gleichfalls sämmtlich primären, Fettalkohole der ersten Gruppe chemisch nahe verwandt sein sollen mit Phenol. Sollte dies etwa darauf hindeuten, dass Phenol ein primärer Alkohol sei?

Für die Gruppe C.O.C findet Hr. Thomsen bei sieben Aethern meist befriedigend übereinstimmende Wärmetönungen, bei Methylal, Trimethylorthoameisensäureäther, CH(OCH₃)₃, und Aethylenoxyd ergeben sich dagegen unzulässige Differenzen, wenn die gebräuchlichen Constitutionsformeln der Berechnung der theoretischen Werthe zu Grunde gelegt werden. Dagegen verschwindet die Abweichung, wenn man annimmt, dass im Methylal eine und im Orthoameisenäther zwei

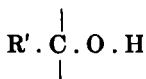
Hydroxylgruppen vorhanden sind, das Aethylenoxyd aber nach der Formel



constituirt ist. Ueber die Berechtigung der für die beiden erstgenannten Körper aufgestellten Hypothese will ich gar nicht reden und betreffs des Aethylenoxyds mir nur die Bemerkung erlauben, dass dieser Körper bekanntlich schon durch Mischen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Aethylenglycol übergeht. Nach Thomsen's Auffassung müsste also hierdurch eine Kohlenstoffsynthese bewirkt werden.

Sehr merkwürdig sind die Resultate, zu denen Hr. Thomsen für die Aldehyde gelangt. Legt man diesen Verbindungen die üblichen Constitutionsformeln bei und berechnet demnach die Bildungswärme der Carbonylgruppe C:O , so zeigt sich, dass derselben ein Werth zukommt, der von demjenigen etwas abweicht, welcher sich bei den Ketonen ergibt. Es wird nun, ohne irgend welche Begründung, angenommen, dass der Carbonylgruppe stets eine genau gleiche Bildungswärme zukommt, also z. B. auch bei den Säuren genau dieselbe wie bei den Ketonen. Da sich nun bei den Aldehyden ein, obwohl nur sehr wenig, abweichender Werth ergibt, so wird die Gegenwart des Carbonyls in diesen Körpern in Abrede gestellt.

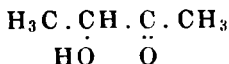
Zieht man nun den bei den Ketonen gefundenen Werth für die Gruppe O:C von der Wärmetönung des Carboxyls O:C.O.H der Säuren ab, so bleibt als Bildungswärme des Restes C.O.H 65560 c. Ein nahezu identischer Werth ergibt sich aber (wohl zufälliger Weise) wenn man bei den drei untersuchten Aldehyden von der totalen Bildungswärme den auf den Kohlenwasserstoffrest R kommenden Betrag subtrahirt. Hieraus wird nun die interessante Folgerung gezogen, dass die mit dem Rest R verbundene Gruppe (COH) der Aldehyde in derselben Weise, wie bei den Säuren constituirt sei, also C.O.H und die Aldehyde werden demgemäss als ungesättigte Carbinolverbindungen von der Form



ausgegeben. Auch hier halte ich einen Commentar für überflüssig.

Die Erscheinung, dass ein- und demselben Atomcomplex keineswegs immer gleiche Bildungswärme zukommt, wiederholt sich indessen auch bei den Estern. Für die Gruppe O:C.O.C derselben ergeben sich bei fünf Estern der Fettsäuren nahe übereinstimmende Werthe, bei vier anderen aber beträchtliche, zum Theil sehr beträchtliche Abweichungen. Diese vermeintliche Anomalie erklärt und beseitigt Hr. Thomsen wieder in der bekannten Weise: er ändert die Constitutions-

formeln, sodass dann Uebereinstimmung stattfindet. Dem Aethylaceta wird zu diesem Zwecke die Formel



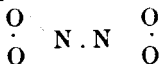
zuertheilt.

Bei der Berechnung wird hier noch die ganz willkürliche Annahme gemacht, dass der Carbinolgruppe $\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ in diesem Körper dieselbe Wärmetönung wie bei den Aldehyden zukomme, obwohl doch die für diese Verbindungen gewählte Constitutionsformel wesentlich verschieden ist.

Die bemerkenswerthe Elasticität der fraglichen Theorie tritt am augenfälligsten bei den Stickstoffverbindungen hervor. Um die Wärmetönung für die Bindung zwischen dem Stickstoff und anderweitigen Atomen zu ermitteln, muss zunächst die Bindungswärme für die Molekel des freien Stickstoffs abgeleitet werden. Zu diesem Zwecke wird eine Reihe von Hypothesen erdacht. Zunächst wird angenommen, dass die Atome in der Stickstoffmolekel nur mit je einer Affinität gebunden seien; entsprechend der Formel



wäre also der Stickstoff als ungesättigter Körper zu betrachten. Dann wird die nicht weniger merkwürdige Annahme gemacht, dass die bisher unbekannte Bildungs- oder Dissociationswärme der Stickstoffmolekel gleich sei der durch Berthelot und Boltzmann bestimmten Dissociationswärme der Untersalpetersäure, welcher die Formel



zugeschrieben wird, indem in beiden Fällen die Stickstoffatome nur mit je einer Valenz an einander gebunden seien.

Hierzu möchte ich mir nur die Bemerkung gestatten, dass die Untersalpetersäure sich bekanntlich theilweise schon bei Zimmertemperatur und vollständig bei 150° dissociirt, während bei freiem Stickstoff selbst bei intensivster Weissgluth nicht die Spur einer Spaltung bemerkbar ist. Unter so bewandten Umständen erscheint die Annahme, dass die Dissociationswärmen der Stickstoff- und der Untersalpetersäuremolekel identisch seien, dass also in beiden Fällen eine gleich starke gegenseitige Anziehung der Stickstoffatome stattfindet, nicht eben ganz unbedenklich.

Auf Grund der hier erwähnten Hypothesen wird dann die Wärmetönung für die Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff abgeleitet. Es wird demnach unter anderem gefolgert, dass die Affinität des Stickstoffs zum Sauerstoff äusserst klein oder gleich Null sei. Manchen dürfte es da wohl überraschen, dass sich das Stickoxyd mit so ausgesprochener Begierde des Sauerstoffs bemächtigt, wo es desselben nur habhaft werden kann.

Um die Bildungswärme der einfachen, doppelten und dreifachen Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff zu ermitteln, werden im Ganzen vier Beobachtungen benutzt, indem gleichzeitig die nicht weiter begründete Annahme gemacht wird, dass die Cyanwasserstoffsäure nach der Formel $H.C.N$, das Cyan nach der Formel $C:N:N:C$ constituiert sei, während dem Aceto- und Propionitril die gebräuchlichen Constitutionsausdrücke belassen werden.

Dass bei Anwendung der auf solche Grundlagen gestellten calorischen Constanten sich zahlreiche Conflicte zwischen Theorie und chemischer Erfahrung ergeben, möchte wohl nicht sehr überraschen. Indessen werden alle Schwierigkeiten behoben, indem wieder die Constitutionformeln in zweckmässiger Weise abgeändert werden. So wird die bisherige Ansicht, dass das Methylamin und die Mehrzahl der übrigen Amine als substituirte Ammoniake zu betrachten seien, verworfen und diese Körper als Abkömmlinge des hypothetischen NH_5 betrachtet, z. B.



Methylamin

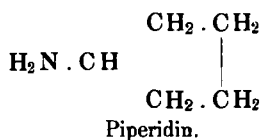
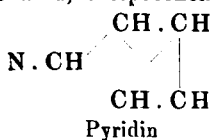


Trimethylamin.

Die organischen Ammoniumverbindungen wären dann Derivate siebenwerthigen Stickstoffs, z. B. das Teträthylammonjodid



Das Pyridin dagegen ergibt nur dann eine Uebereinstimmung mit der Theorie, wenn es als Verbindung einwerthigen Stickstoffs, das Piperidin aber, wenn es als wahres substituirtes Ammoniak aufgefasst wird, entsprechend den Formeln



Hr. Thomsen sagt betreffs des letzteren Körpers: »Das Piperidin wird oft als secundäre Basis angenommen, da aber sowohl ein Dimethylpiperidin als Trimethylpiperidyljodid existirt, darf man wohl annehmen, dass Piperidin die Atomgruppe NH_2 enthält.« Er ist also der Ansicht, dass das sogenannte Dimethylpiperidin zu Piperidin in derselben Beziehung steht, wie etwa Dimethylanilin zu Anilin.

Auf eine weitere Analyse der Thomsen'schen Speculationen gehe ich hier nicht mehr ein. Denn das Angeführte wird genügen, um über die Beschaffenheit derselben ein Urtheil zu gewinnen. Ich stelle es dem Ermessen der Fachgenossen anheim, ob eine zu solchen Ergebnissen führende Theorie geeignet ist die Frage zu entscheiden, welche Constitution dem Benzol zukomme und überhaupt für chemische Zwecke brauchbar ist.

Freiburg i. B., im Februar 1887.