

Zeitschrift für angewandte Chemie

40. Jahrgang S. 1217—1252

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 15

27. Oktober 1927, Nr. 43

Marcelin Berthelot.

Zur hundertsten Wiederkehr seines Geburtstages.

Von EDUARD FÄRBER, Genf.

Bei der großen Feier, die zu Ehren von Berthelots fünfzigstem Doktorjubiläum veranstaltet wurde, rühmte Emil Fischer den Jubilar als den einzigen, der „heute noch“ (es war vor 26 Jahren) Universalchemiker wäre. Zur Universalität hatte sich Berthelots Werk ganz folgerichtig entwickelt, so sehr, daß auch die durch einen großen äußern Anlaß entstandenen Arbeiten sich in das Gesamtbild gut einordneten. Aus den Arbeiten Chevreuls zog er den Schluß, daß Fette aus den von jenem erkannten Bestandteilen auch wieder müßten aufzubauen sein, so wie er etwa ein Jahrzehnt danach aus den Bestimmungen von Verbrennungswärmen auf die Bildungswärmen schloß. Die Synthese der Fette (1854) führte weiter zur Untersuchung der Esterbildung auch mit andern Alkoholen und organischen Säuren (1862) und anderseits zur Ursynthese von organischen Verbindungen (1862) mit dem synthetischen Acetylen als Ausgangspunkt. Vom Glycerin zweigt eine andre Linie zu den Arbeiten über Mannit und Rohrzucker und schließlich die Wirkung von Fermenten der Hefe ab. Die Diskussion der Vorgänge bei der Esterbildung, besonders des Einflusses der Grenzfläche zwischen Wasser und Ester, leitete weiter zur Aufstellung des Verteilungssatzes (1872), und aus den synthetischen Arbeiten entwickelte sich das durch Jahrzehntelange Experimentalarbeit gepflegte Interesse an Bildungs- und Verbrennungswärmen organischer und anorganischer Verbindungen. Aus den kriegschemischen Arbeiten während der Belagerung von Paris erwachsen die Untersuchungen über Explosionen. Schließlich führt ihn sein Weg, wie Liebig und manchen andern Großen nach ihm, zu den Problemen der Pflanzenchemie und der Landwirtschaft. Elektrische Ketten und Emanationen beschäftigten ihn in den letzten Jahren.

Die hauptsächlichsten der weit über tausend Abhandlungen — wovon nicht wenige mehr als hundert Seiten Umfang haben — faßt er selbst in Buchform zusammen, wo nach 500 oder 700 Seiten erst der zweite Band anhebt. „Die organische Chemie, begründet auf die Synthese“, eröffnet diese Reihe (1860), und wenn er in der Vorrede zur „Thermochemie“ (1897) schreibt: „... daß dies ohne Zweifel das letzte beträchtliche Werk ist, das ich zu schreiben berufen sein werde“, so folgt doch zwei Jahre darauf eine vierbändige „Pflanzen- und Agrikulturchemie“ und 1901 noch die Zusammenfassung eines halben Jahrhunderts seiner Arbeiten über Kohlenwasserstoffe. Die Bewunderung, die eine so ungeheure Arbeitsleistung — neben all den zahlreichen Verpflichtungen in der wissenschaftlichen und politischen Gesellschaft, die er auf sich nahm — hervorrief, wurde gekrönt durch die menschliche Auteilnahme, die sein Hinscheiden wenige Stunden nach dem Tode seiner Lebensgefährtin (27. März 1907) erwecken mußte.

In der großen Fülle und Umfassendheit dieses Lebenswerkes lassen sich einige Konstanten und Grenzen erkennen. Nachdem er bei der Verflüssigung der Kohlensäure (1851) die Bedeutung des Druckes recht

eindringlich kennengelernt hatte, erhitzt er die zur Reaktion zu bringenden Stoffe im zugeschmolzenen Glasrohr. Alle Esterarbeiten hat er damit ausgeführt. Späterhin bildet er das Kalorimeter technisch weiter aus und konstruiert die kalorimetrische Bombe (1881, 1885), die zu einigen tausend Versuchen verwendet wird. Das Acetylen gewinnt er aus der Einwirkung von Wasserstoff auf Kohlen, zwischen denen elektrische Funken übergehen: Nun verfolgt er das Acetylen in einer Fülle von Reaktionen, und der Einfluß der elektrischen Entladung dient ihm später dazu, die chemische Bindung von Luft-Stickstoff aufzuklären.

So ermöglicht die Festlegung auf eine bestimmte chemische Methodik es diesem „genialen Experimentator“, Serien von neuen Tatsachen aufzufinden. Er behält die geistige Kraft übrig, die Resultate eingehend zu diskutieren, wobei ihn ein ausgezeichnetes Gedächtnis und eine gründliche logische Schulung unterstützen. Bei den zahllosen Variationen der Versuche behält er den leitenden Faden stets in der Hand, und die Anordnung der Versuche — die über die Esterbildung können als Beispiel dienen — ist das Ergebnis der logischen Vorhersage und der eindringlichen Beobachtung. Freilich verschließt er sich gewissen Strömungen in der Chemie seiner Zeit fast völlig. Er hat kein Organ für die Konstitutionsforschungen, die damals so lebhafte Diskussionen in Gang hielten; er bekümmert sich kaum um die Valenzlehre. Damit steht im Zusammenhang eine gewisse Unzugänglichkeit gegenüber fremden Leistungen, die ihm gelegentlich verdacht worden ist. Offenbar ist er viel zu sehr mit der Entwicklung seiner eigenen Arbeiten beschäftigt gewesen, um für das, was von außen kam, recht aufnahmefähig sein zu können. Hatte er eine erste Anregung in das komplizierte System, das ein solcher Geist darstellt, aufgenommen, so entwickelte er sie nach den Gesetzen dieses Systems weiter und mußte schließlich glauben, als einziger und erster die große Leistung vollbracht zu haben. Vielleicht sollte man für die Versuche, die Arten schöpferischer Menschen in Klassen zu ordnen, auch einmal das Verhältnis zwischen dem, was sie an Anregungen von außen brauchen und was sie daraus an Eigenem, Neuem produzieren, zugrunde legen. Berthelot wäre dann gewiß ein Beispiel für ein starkes Leben von innen nach außen.

So kommt es, daß man in seinen Arbeiten selten die Vorgeschichte ausführlich dargestellt findet. Er hat ja späterhin der Alchemie sehr weit ausgedehnte Untersuchungen gewidmet und wichtige Quellen dazu beigebracht¹⁾. Man kann daran die allgemeine Bemerkung knüpfen, daß es, bei allem Interesse, das die Alchemie bietet und verlangen kann, für den Chemiker doch von weitaus größerer Bedeutung ist, die Ge-

¹⁾ Vgl. dazu E. O. v. Lippmanns Darlegungen über „Berthelot als Historiker“ in seiner „Alchemie“, Berlin 1919, S. 647—658.

schichte jüngerer Zeitabschnitte zu pflegen²⁾). — Nur ein Name wird immer wieder erwähnt: Berthollet. Die Auseinandersetzung mit diesem großen Anreger durchzieht fast das ganze Werk Berthelots. Die Eigentümlichkeit der Esterbildungsreaktion wird an der Abweichung von Berthollets Anschauungen zuerst klargemacht. Aus den Diskussionen über das „Prinzip der maximalen Arbeit“, wo als einziger eigentlicher Vorgänger wieder Berthollet genannt ist, kann man die Parallele ableiten: So wie bei Berthollet die physikalische Entfernung eines Reaktionsteilnehmers (als Gas oder unlöslicher Niederschlag) den Ablauf der chemischen Umwandlungen bedingen soll, so bestimmt nach Berthelot die Entfernung der Wärme aus dem System das chemische Geschehen.

Wenn in dem gegebenen engen Rahmen auf so viele interessante Einzelheiten, originelle Versuchsanordnungen und Diskussionen ihrer Ergebnisse nicht eingegangen werden kann, so muß doch jenes allgemeinste Gesetz, das er gefunden zu haben meinte, noch etwas näher betrachtet werden. Schon zu Beginn seiner thermochemischen Untersuchungen waren ihm die grundlegenden Prinzipien klar geworden: „Das sind diejenigen, die ich heute die drei Prinzipien der Thermochemie nenne, besonders das dritte, welches das eigentlich neueste war: ich meine das Prinzip der maximalen Arbeit“³⁾). Er formuliert es folgendermaßen: „Jede ohne Einwirkung einer fremden Energie vollzogene chemische Veränderung strebt nach der Herstellung des Körpers oder Systems von Körpern, welche

²⁾ Allerdings hat Berthelot auch eine ausführliche Studie über Lavoisier geschrieben.

³⁾ „Essai de Mécanique Chimique“, Paris 1879, I, Vorrede.

am meisten Wärme frei macht“⁴⁾). Dabei berücksichtigt er sehr wohl den energetischen Einfluß der Zustandsänderungen. Freilich muß er auch dann noch eine besondere „chemische Wärme“ annehmen. In seiner letzten ausführlichen Darstellung⁵⁾ sucht er sie dadurch zu isolieren und gedanklich zu beherrschen, daß er von der Betrachtung kondensierter Systeme am absoluten Nullpunkt ausgeht. Dort sind die Stoffe von aller „Wärme“ befreit und sie können im Verhalten gegeneinander eben nur die „chemische“ Wärme betätigen. Das war im Jahre 1897. In der vier Jahre vorher erschienenen ersten Auflage seiner „Theoretischen Chemie“⁶⁾ hatte Walther Nernst schon darauf hingewiesen, daß für $T = 0$ Berthelots Satz stimmen und daß dem Prinzip der maximalen Arbeit ein Naturgesetz versteckt zugrunde liegen müsse, „dessen weitere Klarstellung höchste Wichtigkeit besitzt“. Aus dieser weiteren Klarstellung gewann Nernst seinen dritten Hauptsatz.

So sieht man zugleich, daß jener große Irrtum eines großen Mannes würdig war: eines Mannes, der daneben doch auch die Begriffe exotherme und endotherme Reaktion eingeführt hat, der wenigstens subjektiv das Gesetz von der Unabhängigkeit der Reaktionswärme vom Wege zwischen Anfangs- und Endstadium neu auffand (nachdem es von anderer Seite schon entdeckt war), der durch viele Hunderte von thermochemischen Messungen seine neue experimentelle und gedankliche Methodik belegte, der durch diese und viele andre Arbeiten auf die zeitgenössische Chemie und weiter grundlegend und anregend einwirkte. [A. 113.]

⁴⁾ „Essai de Mécanique Chimique“ II, 421.

⁵⁾ „Thermochimie“, Paris 1897, I, 10. ⁶⁾ S. 537 ff.

Untersuchungen über das Zustandekommen von Färbungen.

Von KURT BRASS.

Chemisches Laboratorium des Deutschen Forschungsinstituts für Textilindustrie, Stuttgart-Reutlingen.

2. Mitteilung: Die Aufnahme einfacher aromatischer Stoffe durch Cellulose.

(Nach Versuchen von E. Steinheilb.)

(Eingeg. 18. April 1927.)

Die Arbeit knüpft an die 1. Mitteilung¹⁾ an, wonach das Zustandekommen der echten Färbungen auf Baumwolle der Küpensfarbstoffe der Indanthrenklasse bedingt ist durch die Bildung einer stabilen Zwischenstufe Cellulose-Küpensäure. Welcher Art diese Vereinigung aber sei, ist noch unaufgeklärt.

Man konnte an Molekülverbindungen denken, doch sind diese in der Mehrzahl recht unbeständig, wogegen die Systeme Cellulose-Küpensäuren sehr beständig sind. Auch liegen noch keine Beweise für stöchiometrische Gesetzmäßigkeiten bei dem Zustandekommen der Färbungen von Küpensfarbstoffen vor. Die Frage endlich, ob die Leukoverbindungen von der Cellulose nach dem Gesetz der Adsorption aufgenommen, d. h. also ihre Moleküle an der Oberfläche der Cellulosekristallite verdichtet werden, oder ob es sich hierbei um feste Lösungen handelt (Henry'sches Gesetz), kann nur auf Grund von systematischen Untersuchungen der sich einstellenden Gleichgewichte

¹⁾ K. Brass, Ztschr. angew. Chem. 38, 853 [1925]. Die Wichtigkeit des Fragenkomplexes hat eine Überprüfung des experimentellen Materials der 1. Mitt. als zweckmäßig erscheinen lassen. Die Wiederholung der Versuche erbrachte zwar die Bestätigung der wesentlichsten früheren Ergebnisse, sie zeigte aber weiter, daß bei dem Versuch der Einwirkung von Sauerstoff (S. 854 und 857) manche Fehlerquelle unterschätzt wurde. Dies wird gelegentlich berichtet werden.

entschieden werden²⁾). Gegen die Annahme der Adsorption spricht zunächst wiederum die große Stabilität der Leukofärbungen, die der Einwirkung heißer Seifenlösung und heißen Alkohols widerstehen (wobei im einzelnen generelle Unterschiede auftreten können). Echte Adsorption aber müßte reversibel sein und somit müßte es z. B. gelingen, die Küpensäure aus der Cellulosefaser wieder herauszuwaschen. Ähnliche Argumente lassen sich gegen die Auffassung des Vorgangs als Lösung anführen.

Der irreversible Verlauf der Aufnahme der Küpensäuren durch die Cellulosefaser könnte gedeutet werden nach den Erfahrungen der Kolloidchemie³⁾ aus denen hervorgeht, daß die irreversible Aufnahme eines gelösten Kolloids (hier die Küpensäure) durch ein Gel (hier die Cellulose) eine ganz allgemeine Erscheinung ist. Danach würde die Küpensäure von der Cellulosefaser mit Hilfe molekularer Anziehungskräfte irreversibel adsorbiert werden und diese irreversible Aggregation dadurch gefördert sein, daß Faser und Leukoverbindung eutgegengesetzte elektrische Ladung tragen. Diese Auffassung nähert sich bereits der chemischen Auffassung des Färbevorgangs, welche die Bildung unlöslicher Verbin-

²⁾ Solche Untersuchungen sind im Gange.

³⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie 329, Leipzig [1920].