

## Wandlungen der Chemie im letzten halben Jahrhundert

### Ein Rückblick anlässlich des 50jährigen Jubiläums der Zeitschrift

Von Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h.,

Dr. med. h. c., Dr. sc. h. c.

PAUL WALDEN, Rostock

Das verflossene Halbjahrhundert in seinem weltpolitischen Ablauf ist sowohl Zeuge als auch Mit-schöpfer einer neuen Gestaltung der Chemie und des Anbruchs eines „Zeitalters der Chemie“ geworden. Wesen, Umfang und Auswirkung der chemischen schöpferischen Arbeit haben sich in ungeahnter Weise gewandelt. Diese Wandlung kennzeichnet sich wesensmäßig als eine in organischer Entwicklung gewordene Symbiose von Chemie, Physik und Technik, indem die chemische Forschung und die chemische Technik immer mehr zu einer Ganzheit verschmolzen und sich gemeinsam der Denk- und Arbeitsmittel der physikalischen Chemie bzw. Physik bedienten. Dem Umfange nach äußert sich die vollzogene Wandlung nicht allein in der gewaltigen Mehrung der experimentell bekanntgemachten chemischen Verbindungen von rund 25000 im Jahre 1887 auf etwa 300000 in der Gegenwart oder in dem gleichzeitigen Anstieg der chemischen Veröffentlichungen (gemessen durch die Referate) von etwa 1200 auf etwa 60000, sondern auch in einer Verbreiterung der Arbeitsziele und Arbeitsmethoden: neben den Zuständen und Vorgängen in festen Stoffen, in flüssigen und gasförmigen Systemen der unbelebten Stoffwelt hat die Chemie ihr Ziel immer näher an die Erforschung der Lebensvorgänge (Biochemie) vorgerückt. Die Arbeitsmethoden haben eine solche Entwicklung erfahren, daß sie die großtechnische Verwendung der gewöhnlichsten anorganischen Naturprodukte, z. B. des Wassers, der Luft, der Kohle, des Kalks, als Ausgangsmaterialien für die Synthese wertvoller Bedarfsstoffe ermöglicht haben, neuerstandene Industriezweige arbeiten mit den höchsten Temperaturen und unter Anwendung hoher Drucke, wobei als Energiesparer die „Katalysatoren“ (Kontaktstoffe) sich vortrefflich bewährten. Und so wurde die Auswirkung der modernen Chemie immer bedeutender: die Chemie wurde eine weltwirtschaftliche und eine weltpolitische Macht, und zwangsläufig mußte sie die Rolle einer Rivalin und Nachahmerin der Natur übernehmen.

Es ist reizvoll, bei dem Rückblick auf diese Wandlungen während des Halbjahrhunderts sich einzelne ihrer Ausgangspunkte und Wege zu vergegenwärtigen. Im Jahre 1887 verfügte die **wissenschaftliche Chemie** über gut bewährte theoretische Grundlagen, wir erinnern an die Lehre von den unzerstörbaren Atomen und chemischen Elementen, an die konstante Wertigkeit der Elementar-Atome und das periodische System der Elemente; die organische Chemie besaß in der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms und in *Kekulé's* Benzolring sowie in *J. H. van 't Hoff's* Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom äußerst anpassungsfähige Begriffe, um die Strukturlehre und Konstitutionsforschung sowie Abbau- und synthetische Aufbaureaktionen zu pflegen. Einen sichtbaren Beweis für die Leistungsfähigkeit dieses wissenschaftlichen Rüstzeugs stellt die damalige chemische Industrie der künstlichen Farbstoffe dar (z. B. Alizarin, Tri-

phenylmethanfarbstoffe, Azofarben u. a.), ebenso aber auch die von *A. v. Baeyer* (1880) unternommene Konstitutionsaufklärung des Indigos, „dieses Königs der Farbstoffe“: die künstliche Darstellung (in Ludwigshafen) gelang, und auch die technische Lösung des Indigoproblems wurde erreicht (1897)! Wenn wir heute daran erinnern und zugleich anführen, daß in einem anderen deutschen Farbwerk (Höchst) bis vor dem Weltkriege mehr als 10000 Farbstofftypen synthetisch hergestellt worden waren, so werden wir des Umfangs der schöpferischen Arbeit und der weltwirtschaftlichen Bedeutung der deutschen Chemie jener Vorkriegszeit mahnend bewußt. Nach dem Kriege galt es auch auf diesem Gebiete, das Zerstörte und Ausgeraubte neu aufzubauen, zumal die Acetatseide als eine neue Kunstfaser auf dem Markt erschien und neue (meist Azo- oder Anthrachinon-) Farbstoffe zum Ausfärben verlangte. Doch wiederum hat die chemische Industrie sich bewährt: „Das Farbstoffsortiment besteht ... aus Hunderten und aber Hunderten von Farbstoff-individuen“ (*G. Kränlein*, 1935).

Man wagte sich vor 50 Jahren auch an andere Synthesen, immer wieder hätte schon *Liebig* auf das Chinin hingewiesen. Der Zufall führt dabei zur Entdeckung des ersten künstlichen Antipyreticum: es ist *Knorr's* Antipyrin (1884), dessen Konstitution ganz verschieden von der des Chinins ist. Zufällig entdeckt man (1887) die fieberstillende Wirkung des Acetanilids (Antifebrin). Man erkennt, daß bestimmte Atomgruppierungen und Radikale spezifische Heilwirkungen ausüben können, und ein systematisches Durchprobieren der verschiedenen Stoffklassen löst eine Fabrikation von künstlichen Heilmitteln aus. Eine neue Richtung erfuhr diese Industrie durch die Anilinfarbenindustrie, als *Rob. Koch* durch das Anfärben der niederen Organismen die Sichtbarmachung der Krankheitserreger (z. B. der Tuberkulose) erreichte und den Großkampf gegen die Seuchen einleitete: der Kampf mit spezifischen chemischen Mitteln führte zur Begründung der Chemotherapie. Die deutsche chemische Industrie hat der leidenden Menschheit u. a. das Salvarsan (1910) gegen den Syphiliserreger, das Germanin (1924) gegen die Schlafkrankheit, das Plasmochin (1926) und Atebrin (1932) gegen die Malaria geschenkt.

Von den rein wissenschaftlichen Problemen der **organischen Chemie** jener Zeit vor dreißig bis fünfzig Jahren sei besonders der klassischen Untersuchungen über Terpene und Campher (*O. Wallach* seit 1884, *J. Bredt*, 1893 und folgende), über Kohlenhydrate und Fermente (*E. Fischer*, seit 1884 bzw. 1887; *H. Kiliani*, 1885 und folgende) gedacht. Diese Zeit war reich an Meistern chemischer Synthesen (z. B. *A. v. Baeyer*, *L. Claisen*, *Th. Curtius*, *E. Fischer*, *R. Fittig*, *C. Liebermann*, *V. Meyer*, *J. Wislicenus*, *Th. Zincke*), sie waren zugleich die deutschen Lehrmeister der Jugend aus aller Welt, und jahrzehntelang vollzog sich ungehindert gleichsam eine Ausfuhr geistiger Güter aus Deutschlands chemischen Instituten. Doch auch das (1887)

an der Leipziger Universität durch Wilh. Ostwald begründete Institut der **physikalischen Chemie** wurde eine solche Schule für die Physiker und Chemiker aller Völker. Von dieser Schule aus erfuhr die Chemie selbst eine nachhaltige Durchdringung mit den Denkmitteln und Methoden der Physik. Von hier nahm Arrhenius' Ionentheorie (1887) ihren Siegeszug, und gleichzeitig stellte J. H. van't Hoff durch seine osmotische Lösungstheorie (1887) für die verdünnten Lösungen Gesetze auf, welche neue Methoden der Molekulargewichtsbestimmung von gelösten (nicht-flüchtigen) Stoffen eröffneten: als Gefrier- und Siedepunktsmethoden haben sie namentlich in der organischen Chemie beim Studium isomerer und polymerer Körper hervorragende Dienste geleistet. Mit der physikalischen Chemie weitete sich in dem darauffolgenden Jahrzehnt die Methodik der ganzen wissenschaftlichen Chemie; nicht nur erstanden neue physikalische Kennzeichen für die Individualität der chemischen Körper, sondern auch die chemischen Vorgänge wurden ein Gegenstand der messenden Forschung. Neue Gebiete der Chemie wurden begründet: das chemische Gleichgewicht, das Massenwirkungsgesetz, Thermochemie, Elektrochemie, Chemische Kinetik (Reaktionsgeschwindigkeiten) und Katalyse, Photochemie, Kolloidchemie u. a. m. Die Bedeutung dieser neuen Forschungs- und Erkenntniswege für das Gesamtgebiet der Chemie bekundete sich in der Zielsetzung der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie“: „insbesondere im Sinne einer Vermittlung zwischen Wissenschaft und Technik“ (W. Ostwald, 1901).

Inzwischen bereitete sich, außerhalb des Rahmens der physikalischen Chemie, von seiten der **Elektrotechnik** ein Einbruch in die Chemie vor, der diese zu neuen technischen Großtaten befähigte. Werner von Siemens hatte 1867 durch die Entdeckung der Dynamomaschine die Elektrotechnik begründet, in der Chemie wirkte sich diese Entdeckung durch die Schaffung elektrischer Methoden zur technischen Darstellung von selteneren Metallen aus: Magnesium (Grätzel, 1883), Aluminium (1887, Héroult, Kiliani in Neuhausen), sowie Natrium, Lithium und neuerdings Beryllium. Die Leichtmetalle Aluminium und Magnesium wurden ja entscheidend für den Verkehr in der Luft, im Wasser, zu Lande. Eine Chemie der höchsten Temperaturen eröffnete sich (seit 1891) durch den elektrischen Widerstandsofen, der zu der Synthese von Metallnitriden, -boriden, -siliciden (Carborundum) und -carbiden hinführte, insbesondere war es Calciumcarbid  $\text{CaC}_2$ , das sich eine Schlüsselstellung eroberte, indem es einerseits den Kalkstickstoff ( $\text{CaCN}_2$ , Frank und Caro, um 1900) lieferte, andererseits durch die Acetylenbildung ein außerordentlich umbildungsfähiges Ausgangsmaterial für zahlreiche chemische Industrien wurde, angefangen mit der technischen Synthese der Essigsäure (1910) und des Carbidsprits, bis zur jüngsten technischen Großtat, dem deutschen „Buna“-Kautschuk (1936).

Im selben Zeitraum und abseits von dieser organisch-technischen Aufbauarbeit, die der Weltwirtschaft jährlich viele Millionen Tonnen lebensnotwendiger Güter spendet, entfaltete sich eine Forschungsrichtung, die zu einer Art „Überchemie“ hinführte, in welcher „die Begriffe der Substanz, die Vorstellung einer mit Eigenschaften begabten Materie verschwanden“, „die Materie ist so gespensterhaft geworden, wie nur irgend etwas in einer spiritistischen Sitzung sein kann“ (Russell, 1930); theoretisch ableitbar und mathematisch ist zu berechnen, „daß es im Weltall  $10^{70}$  Protonen und ebenso viele Elektronen gibt. Das ist nützlich zu wissen“ (A. S. Eddington, 1935). Dieses Wissen vom „modernen physikalischen Weltbild“ kann leider in der modernen Welt der Wirklichkeit die greifbaren Nöte und Bedürfnisse des Alltags durch keine noch so komplizierte Differentialgleichung beseitigen. Diese Wandlung der

Naturwissenschaft und die Entstehung der Atomphysik nahmen ihren Ausgang von drei zufälligen Beobachtungen, und diese führten ihrerseits zur Entdeckung 1. der Edelgase in der Luft (W. Ramsay, 1894—1898), 2. der Röntgenstrahlen (W. Röntgen, 1895), und 3. der Radioaktivität der Uranverbindungen (H. Becquerel, 1896), diese leiteten zur Entdeckung des Elements Radium hin (M. und P. Curie, 1898). Der freiwillige Zerfall des letzteren (in die  $\alpha$ - bzw. Heliumstrahlen,  $\beta$ - oder Elektronenstrahlung und  $\gamma$ - oder harte Röntgenstrahlung) wird von E. Rutherford (1902) erkannt, der nachher (1919) eine „Atomzertrümmerung“ erreicht; die ersten Modelle vom Atombau aller Elemente entwirft N. Bohr (1913), isotope Elemente werden entdeckt (F. Soddy, 1910; F. W. Aston, 1919 und folgende). Es folgt die Entdeckung der Beugung der Röntgen- (und  $\gamma$ -) Strahlen in Kristallen durch M. v. Laue (1912); es folgt die Röntgenspektroskopie (Moseley, 1913), die zur Erforschung des Baues von anorganischen und organischen Verbindungen verwandt worden ist (Bragg, 1914; Debye und Scherrer, 1916 usw.); das Röntgenspektrum dient auch zur Entdeckung bzw. Identifizierung neuer Elemente (z. B. Rhenium, 1925 und folgende, I. und W. Noddack).

Die moderne These, daß die Elektronen gemeinsame Bestandteile aller Atome sind, äußerte ihre Wirkung auch auf die Begriffsbildungen in der theoretischen Chemie, namentlich bei der Deutung der chemischen Valenz und bei der Formulierung der Atombindungen im Molekül. Während J. Thiele (1899) in seiner Theorie der Partialvalenzen das Verhalten der ungesättigten Verbindungen durch freibleibende Bruchteile der „Affinitätskraft“ deutet, wendet R. Abegg (1904) bereits die „Elektroaffinität“ an und unterscheidet zwischen hetero- und homöopolaren Verbindungen. J. Stark (1910) prägt den Begriff der „Valenzelektronen“, Lewis und Langmuir (1919) schaffen die Oktett-Theorie, nach welcher jedes sich verbindende Atom mit acht Elektronen umgeben ist, und Sidgwick stellt (1927) ganz allgemein eine Elektronentheorie der Valenz auf. Wertvolle Dienste hat die mit Haupt- und Nebenvalenzen arbeitende Koordinationslehre von A. Werner (1913) geleistet. Der starre Begriff von der konstanten Wertigkeit wurde erschüttert, als 1900 in dem Triphenylmethyl Gombergs das erste freie Radikal des dreiwertigen Kohlenstoffs entdeckt wurde, der basische vierwertige Sauerstoff wurde durch A. v. Baeyer (1901) neu beleuchtet, und gegenwärtig bildet die Lehre von den freien Radikalen ein umfangreiches Kapitel der Chemie. Eine stoffliche und begriffliche Erweiterung hat auch die klassische Stereochemie erfahren; neben das optisch aktive asymmetrische vierwertige Kohlenstoffatom traten zahlreiche andere Elementaratome, und die optische Aktivität wurde auch bei Molekülsymmetrie, auch bei rein anorganischen Metallkomplexsalzen (A. Werner, 1911 und folgende) nachgewiesen. Es ist bemerkenswert, daß die moderne organische Chemie bei ihren überreichen Erfolgen in der Erforschung der lebenswichtigen **Naturstoffe** und in deren Synthesen sich vorzugsweise der alten klassischen Denkmittel, bei gleichzeitiger kritischer Verwendung der modernen methodischen Hilfsmittel, bedient. Die Konstitutionsforschung der jüngsten Jahrzehnte hat neues Licht gebracht in die Körperfamilien der ätherischen Öle, Terpene und Canipher, der Eiweißstoffe und Kohlenhydrate, der Alkaloide und der Pflanzenfarben, des Chlorophylls und des Blutfarbstoffs, der Sterine und Gallensäuren, sowie der wunderreichen Vitamine und Hormone. Zu dem alten und immer wieder neue Verwendungsmöglichkeiten (in der anorganischen Technik) offenbarenden Aluminiumchlorid kamen als neue katalytische Hilfsmittel das sog. Grignardsche Reagens (1900) und die von Sabatier (1901) entdeckte Hydrierung (mittels Nickel). Neue Erkenntnisse vermittelte die Dehydrierung

mittels Selen (*O. Diels*, 1927), die z. B. zu dem gemeinsamen Cyclopentanophenanthren-Skelett für Cholesterin, Gallensäuren, Vitamine, Hormone u. a. hinführte, und bedeutsam für die Strukturaufklärung unter den mildesten Reaktionsbedingungen erwies sich auch die Dien-Synthese (*O. Diels* und *Alder*, 1928 und folgende). Hierbei entwickelte sich eine mikrochemische Feinarbeit, die nach neuen Methoden die winzigen Stoffmengen trennt (z. B. die auch in der Enzymforschung bewährte Adsorptionsanalyse), erkennt (Absorptionsspektren) und chemisch sowie physiologisch (wie z. B. bei den Carotinoiden, Vitaminen, Hormonen) bewertet.

Im Gegensatz zu dieser stofflichen und für das Leben unerlässlichen Mikrowelt steht die von der modernen **chemischen Industrie** geleistete Makroproduktion an lebensnotwendigen Gütern, man denke nur an die auf dem Boden der nationalen Selbsterhaltung geschaffenen gewaltigen Industrien des künstlichen Aminoniaks (*Haber-Bosch-Mittasch*) und der Salpetersäure (*W. Ostwald*). Die Nachkriegszeit hat der Epoche des freien Austausches der geistigen und materiellen Güter unter den Kulturvölkern

scheinbar ein Ende gesetzt und damit auch der Chemie neue Zielsetzungen gewiesen. Chemische Forschung und Leistung, insbesondere in Deutschland, sind zwangsläufig auf die Lösung der lebensnahen, nationalen und politischen Forderungen des Tages umgestellt. Die deutsche Chemie tritt mit der Natur in einen Wettstreit, sie schafft ihre Rohstoffe: deutsches Petroleum durch „Verflüssigung der Kohle“, deutschen Kautschuk „Buna“ aus Acetylen, deutsche Textilstoffe aus Cellulose usw. Der Kampf ums Dasein geht weiter, die großen Aufgaben des Vierjahresplans sind höchste Verpflichtungen auch des deutschen Chemikers, denn er weiß, daß die Chemie und deutsches Schicksal miteinander eng verknüpft sind.

Der „Zeitschrift für Angewandte Chemie“ soll bei diesem Rückblick auf die fünfzig Jahre Dank und Anerkennung für ihre stets verständnisvolle Mitwirkung an der Entwicklung der reinen und angewandten Chemie gezollt werden; möge sie im zweiten Halbjahrhundert ein ebenso zuverlässiger Berater und ein vorausschauender Mahner in Wissenschaft und Technik sein!

[A. 150.]

## Methoden zur Bestimmung der elektrischen und geometrischen Struktur von Molekülen

Von Prof. Dr. P. DEBYE

Kaiser Wilhelm-Institut  
für Physik, Berlin-Dahlem

Nobelvortrag<sup>1)</sup>

Eingeg. 12. Dezember 1936

Längst bevor wir über die Mittel verfügten, welche uns heute die Quantentheorie liefert, um die Struktur der Atome und Moleküle zu diskutieren, war es klar, daß wir es hier mit elektrischen Gebilden zu tun haben. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, schien es mir daher 1912 angebracht, festzustellen, welche Schlüsse über die Elektrizitätsverteilung im Molekül gezogen werden können auf Grund von Erfahrungen über die Wirkung der einfachst denkbaren elektrischen Störung mittels eines statischen Feldes (1). Seit Faraday die Messung dieser Störung mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante eingeführt hatte, war es üblich, als Grund für die in jedem Isolator auftretende Polarisation, auf welcher die dielektrische Wirkung beruht, die im Molekül durch das Feld hervorgerufene und bei verschwindendem Felde wieder verschwindende Verschiebung der Ladungen anzusehen. Auch heute besteht diese Auffassung zu Recht. Wir wissen zwar, daß die bei den üblichen Versuchen auftretende Deformierung der Ladungsstruktur außerordentlich geringfügig ist. So beträgt bei einem Heliumatom die Verschiebung der Elektronenwolke gegen den Kern in einem Felde von 300 V/cm nur etwa  $2 \cdot 10^{-18}$  cm, d. h. einen kleinen Bruchteil des Kerndurchmessers. Infolge der Größe der Elementarladung ist aber diese winzige Verschiebung doch groß genug, um leicht beobachtbare dielektrische Wirkungen hervorzubringen. Betrachtet man indessen eine Liste der Dielektrizitätskonstanten verschiedener Körper, und zwar am besten an Hand von Messungen für den Gaszustand, weil hier keine Komplikationen infolge gegenseitiger Beeinflussung der Moleküle zu befürchten sind, so findet man für manche Moleküle abnorm große Suszeptibilitäten, als deren Ursache eine besonders große Beweglichkeit der Ladungen

nicht angesehen werden kann. So zeigen beispielsweise die Moleküle  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  eine Suszeptibilität, welche rund 40 mal größer ist als die des Ne-Atoms, obwohl die drei genannten Teilchen dieselbe Elektronenzahl enthalten. Daß hierbei nicht etwa eine starke Lockerung der Elektronenbindung in der Wasserstoffvalenz eine Rolle spielt, sieht man, wenn noch zum Vergleich die Suszeptibilität der Moleküle  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  herangezogen wird, welche beide nur einen normal kleinen Wert aufweisen. Von Betrachtungen dieser Art ausgehend, kann man zu dem Schlusse kommen, daß vielfach neben der Deformierung noch eine andere Ursache für die beobachtete **elektrische Polarisierung** existieren muß. Nun wurde schon vor 1912 die paramagnetische Polarisierung und ihre von Curie beobachtete Verminderung bei steigender Temperatur in der Theorie von Langevin (2) durch Orientierung von permanenten Elementarmagneten erklärt. Ich stellte deshalb die Vermutung auf, daß Moleküle im Gleichgewichtszustande auch Träger eines permanenten elektrischen Momentes sein können und deshalb die elektrische Polarisierung im allgemeinen auf zwei gleichzeitig wirksame Ursachen, eine Deformation und eine Orientierung, zurückgeführt werden muß. Moleküle mit abnorm großer elektrischer Suszeptibilität sind dann solche mit relativ großem permanenten Moment, dessen Orientierung die große Polarisierung bedingt. Dieselbe Hypothese wurde einige Jahre später auch von J. J. Thomson (3) veröffentlicht.

Da in der gemessenen **Dielektrizitätskonstante** beide Effekte sich addieren, mußte nur eine Methode gefunden werden, sie getrennt zu beobachten. Ein erstes Verfahren dazu liefert die Übertragung der Berechnung von Langevin auf den elektrischen Fall. Die in einem Felde erreichbare Orientierung ist das Resultat eines Gleichgewichtes zwischen der Feldwirkung, welche eine Ordnung der Dipolrichtungen anstrebt, und der Unordnung schaffenden Wirkung der Wärmebewegung. Mit zunehmender

<sup>1)</sup> Erweiterte Fassung. Das liebenswürdige Entgegenkommen des Autors und des Nobelkomitees für Chemie, Stockholm, hat es uns ermöglicht den Nobelvortrag, der erst später in den Veröffentlichungen des Nobelkomitees herauskommen wird, schon jetzt zu bringen.