

DIE CHEMIE

(Angewandte Chemie, Neue Folge)

58. Jahrgang, Nr. 9/10 u. 11/12, Seiten 49—80, März 1945

Zur Entwicklung der anorganischen Chemie an den Deutschen Hochschulen seit der Jahrhundertwende

Wilhelm Biltz zum Gedächtnis

An der Wende des 18. zum 19. Jahrhundert war Chemie im wesentlichen anorganische Chemie; dem uns noch heute mit Staunen erfüllenden Reichtum des Wissens, das etwa ein *Berzelius* auf dem Gebiete der Mineralchemie besaß, standen verhältnismäßig bescheidene Kenntnisse der organischen Chemie gegenüber. An der Wende des 19. zum 20. Jahrhundert hatten sich die Verhältnisse grundlegend geändert. Chemie schlechthin war inzwischen organische Chemie geworden. Anorganische Chemie spielte an den Hochschulen nur noch als Lehrfach eine bescheidene Rolle. Der Praktikumsunterricht, der im wesentlichen die Grundzüge der analytischen Chemie betraf, war meist Privatdozenten oder Assistenten überlassen, die „selbstverständlich“ in der Forschung Fragen der organischen Chemie bearbeiteten. Gegenüber diesem Zustand haben sich in den letzten Jahrzehnten die Verhältnisse bereits wesentlich gebessert: Die anorganische Chemie ist zu neuem kräftigen Leben erwacht. Die Forschung befindet sich in einer erfreulichen Aufwärtsentwicklung, und auch in Fragen des Unterrichts ist das Bestreben unverkennbar, den Praktikanten nicht nur in analytischer Chemie zu schulen, sondern ihn auch stärker als bisher in die Arbeitsmethoden der anorganischen Experimentalchemie einzuführen. Bei dieser „Renaissance“ unserer Wissenschaft haben gewiß äußere Dinge eine große Rolle gespielt. So sind z. B. Organisationsfragen von Bedeutung gewesen, wie die Einführung des Verbandsexams oder die Schaffung von selbständigen Lehrstühlen für anorganische Chemie an den Technischen Hochschulen; ferner haben sich in stärkstem Maße Fortschritte in Nachbarwissenschaften, wie z. B. der Physik (Röntgenstrahlen, Atombau) sowie der Technik (elektrische Öfen, neue Werkstoffe) ausgewirkt. Entscheidend war aber und wird immer bleiben das

Wirken von Persönlichkeiten, die in der Lage sind, in fruchtbare und richtungsweisender Forscherarbeit eine Wissenschaft mit neuem Leben zu erfüllen. Nachdem durch *Alfred Werner* und seine Schüler am Ende des vorigen Jahrhunderts der Anstoß für eine Lösung der anorganischen Chemie aus jahrzehntelanger Erstarrung gegeben war, hat die anorganische Chemie Deutschlands das Glück gehabt, daß ihr am Beginn dieses Jahrhunderts eine Reihe von Männern erwachsen ist, die dieser Entwicklung Ziel und Richtung gewiesen haben: *Gustav Tammann*, *Rudolf Schenck*, *K. A. Hofmann*, *Otto Ruff*, *Alfred Stock*, *Wilhelm Biltz*, *Otto Höngschmid*, *Otto Hahn* und manche andere.

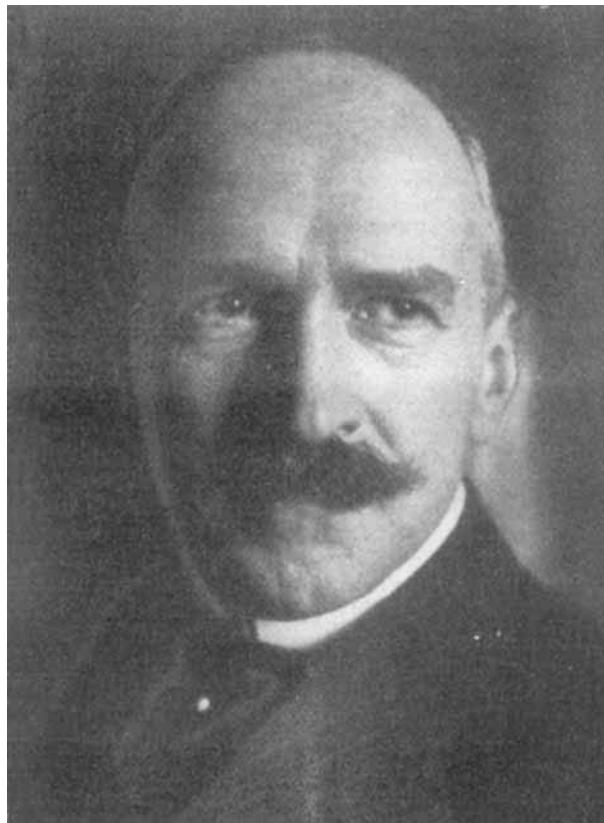
Das Lebensbild eines jeden dieser Forscher würde ein Bild der Wiederbelebung der anorganischen Chemie unter einem bestimmten Blickpunkt geben. Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich diese Entwicklung im Leben von *Wilhelm Biltz* widerspiegelt, den uns der Tod am 13. November 1943 entrissen hat. Das Werden und Wirken von *Biltz* ist hierfür vielleicht besonders aufschlußreich, da er sehr vielseitig war und einschließlich der analytischen und der Kolloidchemie nahezu alle Gebiete der anorganischen Chemie befriedet hat. Auch hat er es verstanden, eine große Zahl von wissenschaftlichen

Schülern an sich zu ziehen und so die Weiterentwicklung der anorganischen Chemie im Sinne seiner Ideen in besonders wirksamer Weise zu beeinflussen.

Schon der Werdegang des jungen Wissenschaftlers ist charakteristisch für die Lage der anorganischen Chemie um die Jahrhundertwende: Am 8. März 1877 in Berlin geboren, beendete *Wilhelm Biltz*, durch den älteren Bruder *Heinrich* schon früh für Chemie begeistert, das Chemiestudium mit einer Arbeit bei *Semmler* in Greifswald. Diese Arbeit traf eine organisch-chemische Fragestellung (Terpen-Chemie) — nur selten kam damals ein junger Chemiker auf den Gedanken, ein anorganisches Thema zu wählen, zumal es schwer war, einen Professor zu finden, der eine solche Arbeit angeregt

und geleitet hätte. Der junge Doktor ging 1900 als Assistent nach Göttingen, wo er auf dem Terpen-Gebiet weiter arbeiten wollte. Aber nun trat ein an sich gar nicht so wesentlicher Umstand ein, der für *Biltz* schicksalhaft werden sollte: Der Göttinger Institutsdirektor *Wallasch* wollte nicht, daß ein von außen kommender Assistent über Terpene arbeitete; dieses Gebiet sollte ihm und seinen Schülern gehören. Und so mußte sich der junge Assistent ein eigenes Arbeitsgebiet suchen: Zunächst hat er, im Methodischen an seine Dissertation anknüpfend mit *J. Meyer* Molekulargewichte von gelösten Elektrolyten bestimmt. Anregungen von *W. Nernst*, der damals in Göttingen lehrte und dessen Einfluß auf die Arbeiten von *Biltz* wir überall spüren, mögen für die Wahl dieses Themas von Bedeutung gewesen sein. Dann waren es Fragen der Kolloidchemie, die ihn beschäftigten. Hier entstand eine Reihe von Arbeiten, die heute noch als grundlegend anerkannt werden. Erst später beginnen Arbeiten auf dem Gebiet der reinen anorganischen Chemie,

u. zw. haben dabei ganz offensichtlich äußere Einflüsse eine nicht unwesentliche Rolle gespielt. In klarer Erkenntnis der auf die Dauer unhaltbaren Vernachlässigung der anorganischen Chemie hatte man in Göttingen, vor allem auf Betreiben von *Felix Klein*, die Errichtung eines Instituts für anorganische Chemie beschlossen und mußte nun feststellen, daß es sowohl in Deutschland als auch im Ausland kaum eine geeignete Persönlichkeit für die Übernahme eines solchen Instituts gab. Nach langem Suchen fand man schließlich in Dorpat in *Gustav Tammann* einen nun allerdings hervorragenden Leiter für das neue Institut. Die Sorge um die Heranziehung eines akademischen Nachwuchses für anorganische Chemie veranlaßte den Göttinger Institutsleiter, seinen jungen, offenbar für dieses Gebiet interessierten Assistenten *Biltz* zu dem einzigen deutschen Anorganiker von Bedeutung, dem hochbetagten *Clemens Winkler*, nach Freiberg zu senden. Es verdient angemerkt zu werden, daß auch *Ruff* und *Stock* etwa in der gleichen Zeit von Berlin aus zur Ausbildung in anorganischer Chemie fremde Laboratorien besuchten; *Stock* ging zu *Moissan* nach Paris, also ins Ausland, *Ruff* nach Leipzig zu *Wilhelm Ostwald*, also einem Physikochemiker. So



groß war der Mangel an Anorganikern von Format in Deutschland!

Daß *Biltz* bei *C. Winkler* vor allem seine analytischen Kenntnisse erweiterte — weitere Anregungen in dieser Richtung brachte eine Amerikareise mit einem Aufenthalt bei *Hillebrand* —, erwies sich für seine Entwicklung zum Anorganiker als äußerst nützlich; ist doch noch heute die zuverlässige Beherrschung der Methoden der qualitativen und vor allem der quantitativen Analyse eine der Grundvoraussetzungen für erfolgreiches Arbeiten auf anorganisch-chemischem Gebiet. Mit Recht wird daher der Ausbildung in analytischer Chemie auf den Hochschulen so große Bedeutung beigemessen. Eine unmittelbare Frucht dieses Aufenthaltes bei *Winkler* war das bekannte Lehrbuch über „Qualitative Analyse“, dem dann später (mit *H. Biltz*) eine „Quantitative Analyse“ und die „Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie“ folgten. Mit diesen Büchern — vereint mit der „Experimentellen Einführung“ seines Bruders *Heinrich* — hat *Wilhelm Biltz* für den Unterricht in den Laboratorien der anorganischen Chemie eine geschlossene Reihe von Anleitungen zur Verfügung gestellt, die sich durch Jahrzehnte bestens bewährt haben; viele Generationen von Chemikern haben nach diesen Büchern ihre praktischen Übungen in den Hochschullaboratorien durchgeführt. Die Reise nach Freiberg hat jedoch dem jungen Forscher nicht nur Anregungen in bezug auf die analytische Chemie und den Hochschulunterricht gegeben, sie dürfte auch dazu geführt haben, daß sich *Biltz* nunmehr stärker mit anorganischen Problemen beschäftigte. Der erste Doktorand, dem eine Aufgabe auf diesem Gebiet gestellt wurde, war *Wilke-Dörfurt*.

Schon mit achtundzwanzig Jahren kam *Biltz* als Ordinarius nach Clausthal, Freilich hat er sich hier nie wohl gefühlt. Das Institut war bescheiden und schlecht ausgerüstet. Ferner gibt es an einer Bergakademie kaum Doktoranden der Chemie; auch Assistenten mußten meist von auswärts geholt werden und blieben in der Regel nicht lange, da sie in die Industrie übergingen. Vor allem aber vermißte *Biltz* in Clausthal die wissenschaftliche Atmosphäre Göttingens, das ihm bis zu seinem Tode das Ideal einer Hochschule überhaupt war und wohin es ihn auch immer wieder zog; so war es ihm auch eine besondere Freude, daß er in späteren Jahren nebenamtlich Honorarprofessor in Göttingen wurde. An wissenschaftlichen Arbeiten beschäftigten *Biltz* in Clausthal zunächst noch kolloid-chemische sowie analytische Fragestellungen; dann aber traten immer mehr anorganisch-chemische Themen in den Vordergrund, bei denen vor allem *G. F. Hüttig* sich als wertvoller Mitarbeiter erwies. In die Clausthaler Zeit fiel der Weltkrieg, in dem *Biltz* zuletzt Führer eines der wenigen 24-Mann-Tanks war; das E. K. I. Klasse war die äußere Anerkennung seines persönlichen Einsatzes.

1921 erfolgte die Berufung nach Hannover, wo *Biltz* bis zu seiner Emeritierung als eine Zierde der Chemischen Abteilung und der ganzen Technischen Hochschule gewirkt hat. Hier fand er die Voraussetzungen, die er als Vertreter einer notwendigerweise in die Breite gehenden Forschungsrichtung vor allem brauchte: neben einem gut angelegten, wenn auch zunächst nur bescheiden ausgerüsteten Institut eine hinreichende Anzahl von Assistenten und zahlreiche Mitarbeiter. Daneben bot die Stadt in ihrem hochentwickelten Theaterleben in den wenigen Freistunden, die *Biltz* sich gönnte, geistige Anregung; in einem Kreis gleichgesinnter Menschen, der sich gelegentlich zusammenfand, konnte er seine Vorzüge als glänzender und anregender Gesellschafter entfalten.

Es ist wiederum bezeichnend für die Zeitumstände, daß der Weg von *Biltz* — das gleiche gilt von *Ruff* und *Stock*! — nicht an eine Universität führte, wo er sich bei der Vielgestaltigkeit seiner geistigen Interessen besonders wohl gefühlt hätte, sondern über eine Bergakademie, an der kaum Chemiker ausgebildet werden und die Chemie somit Hilfswissenschaft ist, an eine Technische Hochschule. Es gab eben Ordinariate für anorganische Chemie mit gut eingerichteten Instituten nur dort. An der Mehrzahl der Universitäten waren die Arbeitsmöglichkeiten für Anorganiker so beschränkt, daß sie einem Forscher von Format keine Entwicklungsmöglichkeiten boten. Daß sich diese Verhältnisse gebessert haben, dafür ist *Biltz* selbst ein Beleg; denn er erhielt späterhin zweimal Rufe als Leiter von Universitätsinstituten. Er selbst hat es bedauert, daß er diese Rufe, insbes. den nach Leipzig, ablehnen mußte, da bei den damaligen Zeitverhältnissen seine Forderungen bezüglich Veränderungen in den Instituten

nicht erfüllt werden konnten. Er hätte sehr gern einmal gezeigt, wie er sich an einer großen Universität, an der in diesem Falle sogar zwei chemische Institute zur Verfügung standen, die beide unbesetzt waren, eine wirkungsvolle Vertretung der anorganischen Chemie dachte.

In Hannover ist die Mehrzahl der anorganisch-chemischen Arbeiten von *Biltz* entstanden, die ihn zu einem der führenden, vielleicht sogar dem bedeutendsten Forscher seiner Zeit auf diesem Gebiete stempelten. Das Grundziel seiner Arbeiten ergab sich aus der allgemeinen Lage der anorganischen Chemie und den besonderen Anregungen, die er in seiner Göttinger Zeit erhielt. Die vorzugsweise auf die organische Chemie ausgerichtete Strukturchemie hatte zwar gestattet, auch einen großen Teil der anorganischen Verbindungen einzuordnen, sie hatte aber letzten Endes auf diesem Gebiet zu einem etwas inhaltsleeren Schematismus geführt. Man sah gar keine Notwendigkeit mehr, die einzelnen Verbindungen darzustellen, da man ja glaubte, die Gesetze, die ihre Zusammensetzung bestimmen, genau zu kennen. Freilich störte einiges, so z. B. die Komplexverbindungen, deren Probleme *Alfred Werner* zu seinen berühmten Arbeiten geführt haben; man muß aber zugeben, daß *Werner* das ganze Problem letzten Endes mit der Denkweise und den Arbeitsmethoden der organischen Chemie angriff. Daher setzte sich auch zunächst die Stereochemie der Komplexverbindungen durch, die schließlich nur eine Erweiterung von *van't Hoff* und *le Bel* war. Das wirklich Revolutionierende von *Werners* Ansichten ist erst später, insbes. durch *W. Kossel*, erkannt worden. Einen stärkeren Eindruck machte es auf manche Zeitgenossen, daß *Tammann* durch systematische Anwendung der Gleichgewichtslehre zeigen konnte, daß die Metalle untereinander sehr viele Verbindungen bilden, deren Zusammensetzung in der Mehrzahl der Fälle mit dem Wertigkeitsbegriff nicht deutbar war. Damit war klargestellt, daß die Grundfrage der anorganischen Chemie: Nach welchen Gesetzen vereinigen sich die Elemente zu Verbindungen? trotz der unzweifelhaften Erfolge der Wertigkeitslehre für ein wesentliches Teilgebiet noch nicht beantwortet war. *Biltz*, der in Göttingen die Ergebnisse *Tammanns* gewissermaßen aus erster Hand kennlernte, erkannte frühzeitig die Bedeutung dieser Problemstellung sowie die Möglichkeiten, die die damals entwickelten Methoden der Gleichgewichtslehre boten, um die — unter bestimmten Bedingungen von Druck und Temperatur — stabile Verbindungen eindeutig festzulegen. Sein Wunsch war, diese Aufgabe für ausgewählte Stoffklassen auf möglichst breiter Grundlage zu lösen. Dabei schwiegte ihm insbes. vor, für die als stabil erkannten Verbindungen auch gleich die energetischen Daten festzulegen und so zu einer „systematischen Verwandtschaftslehre“ zu kommen. Er ging dabei zunächst von nichtmetallischen Systemen aus (Polysulfide, Ammoniakate), bearbeitete dann metallische Verbindungen und beschäftigte sich schließlich mit dem Grenzgebiet zwischen salzartigen und intermetallischen Verbindungen (Sulfide und Phosphide).

Von den Methoden, deren er sich bediente, schätzte *Biltz* besonders die Tensionsanalyse, weil sie sowohl über die Zusammensetzung der einzelnen Phasen als auch über die Energieänderungen Auskunft gibt; die Methodik hat er vielfach ausgebaut, so z. B. mit *Hüttig* für die Untersuchung von Ammoniakaten, mit *R. Juza* und *H. Haraldsen* für Sulfide und Phosphide. Daneben hat er sich mehrfach auch der thermischen Analyse, der Hauptmethode *Tammanns*, bedient, die freilich über die Energetik nur qualitative Anhaltspunkte liefert; hier war insbes. *F. Weiske* ein tatkräftiger und fördernder Mitarbeiter, dem auch die Einrichtung einer metallographischen Abteilung des Hannoverschen Instituts zu verdanken ist, für die die Rockefeller Foundation die Mittel zur Verfügung gestellt hatte. Und schließlich hat *Biltz* auch calorimetrisch gearbeitet, wobei er ebenfalls die verschiedenartigsten apparativen Hilfsmittel je nach der gestellten Aufgabe einsetzte (Eiscalorimeter, Entwicklung eines leistungsfähigen Hochtemperaturcalorimeters). Eine der Hauptschwierigkeiten, die beim Einsatz physikalischer Methoden zur Lösung anorganisch-chemischer Probleme, insbes. bei systematischen Untersuchungen, immer wieder zu überwinden sind, liegt ja in der Anpassung an das jeweils vorliegende stoffliche Problem; ein Arbeiten nach einem Schema, wie es etwa bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen organischer Substanzen möglich ist, ist hier völlig ausgeschlossen. Die Arbeiten von *Biltz* sind Musterbeispiele dafür,

wie immer wieder neue apparative Lösungen gesucht werden mußten und gefunden wurden.

Fragt man sich, ob *Biltz* das Ziel seiner „systematischen Verwandtschaftslehre“, neue große Zusammenhänge über die Energetik der Verbindungsbildung zu erkennen, erreicht hat, so kann man diese Frage nur zum Teil bejahen. Die in jugendlichem Optimismus gestellte Aufgabe war zu groß, als daß sie ein einzelner lösen könnte; es liegt hier ein Problem vor, das noch Generationen von Chemikern beschäftigen wird. So mußte *Biltz* für die Sulfide und Phosphide in seiner letzten Arbeit selbst resigniert bekennen: „.....das hier Vorgebrachte bedeutet für das eigentliche Thema der systematischen Verwandtschaftslehre, die Energetik, nur einen Beginn und eine Vorbereitung, nämlich die Bemühungen um die Schaffung einer Stöchiometrie unserer Stoffe.“ Auf dem Gebiet der Ammoniakate freilich konnte das Gebäude schon viel weiter ausgebaut werden; die Deutung der erhaltenen Zusammenhänge und ihre Zurückführung auf Aufweitungs- und Anlagerungsarbeit wurde hier schon in ziemlich umfassender Weise gegeben. Ebenso sind auf dem Gebiet der intermetallischen Verbindungen erste wichtige Gesetzmäßigkeiten der energetischen Verhältnisse erkannt, die sich auf die weitere Forschung bereits anregend und befriedigend ausgewirkt haben.

Bei den Versuchen zur Deutung des großen Versuchsmaterials, das bei den Arbeiten zur systematischen Verwandtschaftslehre anfiel, ergaben sich zwangsläufig Fragen nach dem Aufbau der Stoffe und den in ihnen wirkenden Kräften. Die Physik hat hier die Röntgenographie als ein Hilfsmittel von entscheidender Bedeutung zur Verfügung gestellt, das *Biltz* frühzeitig und ausgiebig benutzt hat. Allerdings diente es ihm vorzugsweise zur Festlegung der auftretenden Phasen und zu einer Kontrolle der auf anderem Wege erschlossenen Ergebnisse. Strukturbestimmungen selbst durchzuführen, hat er nicht versucht, weil er glaubte, diese Aufgaben besser Vorgebildeten überlassen zu sollen. Aber er hat viele solche Bestimmungen angeregt, so die Aufklärung von $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, also eines typischen Komplexsalzes, durch P. Scherrer u. P. Stoll sowie mehrere Strukturanalysen durch K. Meisel, den Leiter seines Röntgenlaboratoriums. Ferner dienten zur Aufklärung der Konstitution von Halogeniden Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen, die viel beachtete und leicht übersichtliche Ergebnisse lieferten. Vor allem aber beschäftigte er sich in diesem Zusammenhang, aufs tatkräftigste unterstützt von W. Fischer und vielen anderen Mitarbeitern, mit volumetrischen Betrachtungen. Dieses Thema schien unzeitgemäß; denn seitdem man sichere Kenntnisse über den Aufbau fester Stoffe hatte, stand bei theoretischen Betrachtungen der Atom- oder Ionenradius im Vordergrund, der sich unter bestimmten Voraussetzungen als additiv erweist. Da andererseits Radien- und Volumenadditivität sich gegenseitig ausschließen, hielt man die alten, unvollständigen Ansätze von Kopp über eine Volumenadditivität für veraltet und überholt. *Biltz* hat gezeigt, daß es durchaus nicht so ist, daß vielmehr in dieser Volumenadditivität ein großes, allgemeingültiges Prinzip vorliegt. Freilich ist es oft nur näherungsweise erfüllt, weil die Ausbildung bestimmter geometrischer Strukturen zu gewissen Abweichungen im Volumen nach oben oder unten führen kann; groß werden diese Abweichungen jedoch nie, weil sich eben nur die Strukturen ausbilden, die mit der Volumenadditivität relativ am besten vereinbar sind. Fällt die Ausbildung einer bestimmten Struktur weg, wie z. B. bei Gläsern, dann gilt die Volumenadditivität sogar sehr gut. Andererseits gibt gerade das Studium der volumetrischen Beziehungen wertvolle Aufschlüsse über den Aufbau der Verbindungen, die in ihnen wirkenden Kräfte u. a. m.

Daß man physikalische Messungen noch viel stärker als bisher zur Lösung von Fragen des Aufbaues fester Stoffe heranziehen muß, hat *Biltz* immer wieder betont. So hat er z. B. an einigen Beispielen den Wert magnetischer Messungen gezeigt; sein Plan einer groß angelegten Untersuchungsreihe über die elektrischen Eigenschaften anorganischer Verbindungen kam leider nicht mehr zur Durchführung. Bei solchen Messungen kam es ihm nie auf den Einzelfall an, sondern immer auf das Erkennen großer stofflicher Zusammenhänge an Hand des Periodischen Systems, dessen Bedeutung für die anorganische Chemie er nicht genug hervorheben konnte.

Die Art der Problemstellungen von *Biltz* brachte es mit sich, daß er bei seinen Untersuchungen mehr oder weniger

mit allen Elementen zu arbeiten hatte. Besondere Freude machte es ihm, noch wenig erforschte Elemente zu untersuchen, so z. B. Seltene Erden, bei denen er die Disulfide entdeckte, oder Rhenium, von dessen Chemie in seinem Institut, besonders durch Arbeiten von W. Geilmann, wichtige Teile gebiete ausgearbeitet worden sind. Charakteristisch war gerade bei diesen Untersuchungen zur Rhenium-Chemie, daß die Lösung einer Frage nicht mehr einem Einzelbearbeiter übertragen, sondern von dem ganzen Institut durchgeführt wurde, indem jeder das Teilgebiet übernahm, auf dem er die größte Erfahrung hatte. Ein solches Verschmelzen eines Instituts zu einer Einheit, wobei die einzelnen Mitarbeiter sich gegenseitig anregen und befruchten, ist gerade unter der Leitung von *Biltz* in besonders schöner Weise verwirklicht worden.

Alle Einzelgebiete, die *W. Biltz* bearbeitet hat, an dieser Stelle zu nennen, ist im Rahmen dieser Zeilen nicht möglich; dazu war sein Schaffen zu vielgestaltig. Uns kam es vielmehr darauf an, mit wenigen Strichen das Wesentliche seiner Entwicklung und seiner Arbeitsweise im Rahmen der allgemeinen Entwicklung der anorganischen Chemie zu kennzeichnen. Dementsprechend findet sich auch der Wandel, der sich in der allgemeinen Denk- und Arbeitsweise unserer Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten vollzogen hat, in den *Biltzschen* Arbeiten besonders klar ausgeprägt. Um die Jahrhundertwende waren Problemstellungen und Arbeitsmittel seiner Untersuchungen im wesentlichen von der Thermodynamik bestimmt: Es sollten energetische Zusammenhänge über einen großen Stoffbereich erarbeitet werden; die Methoden waren die der Gleichgewichtslehre. Mit dem Fortschreiten der Arbeiten trat immer mehr eine neue Denkweise hervor, bei der der atomistische Aufbau der Stoffe, die Einflüsse der Elektronenanordnung und Ähnliches im Vordergrund standen. Von manchen werden solche Neuorientierungen überschätzt; bei *Biltz* war das nicht der Fall. Seine Ziele blieben unverändert bestehen; sie wurden durch neue Hilfsmittel und neue Methoden nicht geändert, sondern nur erweitert. Es ist z. B. charakteristisch für ihn, daß in seinen Untersuchungen zur Verwandtschaftslehre thermodynamische Methoden in den letzten Jahren seines Schaffens genau so herangezogen wurden wie in den ersten, oder aber, daß er mit der Wiederbelebung der Volumenchemie bewußt an Halbvergessenes anknüpfte. Es schien vielleicht rückständig, daß im *Biltzschen* Institut in so weitem Umfang pyknometrische Dichtebestimmungen durchgeführt wurden in einer Zeit, in der röntgenographische Strukturbestimmungen diese Dichten als Nebenergebnis viel zuverlässiger zu liefern schienen. Es hat sich inzwischen gezeigt, daß die pyknometrische Dichtebestimmung unter keinen Umständen zu entbehren ist, da die zunächst stillschweigend gemachte Annahme, daß die Gitter vollständig besetzt sind, in vielen Fällen gar nicht zutrifft und Fehlstellen sehr häufig sind. Die entscheidende Dichte ist also die pyknometrische, vorausgesetzt, daß sie einwandfrei bestimmt ist, was allerdings nicht immer ganz leicht ist.

So umfassend und vielseitig die wissenschaftliche Tätigkeit von *W. Biltz* auch war, so waren es doch selbstverständlich nur Teilgebiete der anorganischen Chemie, die er bearbeiten konnte. Es drängt sich daher zum Abschluß unserer Übersicht die Frage auf: Welches ist der derzeitige Stand der wissenschaftlichen anorganischen Chemie, welche Probleme stehen im Vordergrunde und welche werden voraussichtlich auch noch weiterhin die Forschung beschäftigen? Es sei gestattet, mit wenigen Strichen ein Bild der Lage zu zeichnen.

Da die Chemie die Lehre vom Stoff ist, sind die Herstellung neuer Stoffe und das Auffinden besserer Methoden zur Darstellung schon bekannter Verbindungen die wichtigste Aufgabe sowohl der organischen als auch der anorganischen Chemie. Man hat manchmal geglaubt, daß die präparative anorganische Chemie im wesentlichen fertig sei. Dem ist durchaus nicht so. Die Hochvakuumtechnik, bequeme Methoden zur Herstellung tiefer und hoher Temperaturen, neue Werkstoffe, insbes. für hohe Temperaturen, die Herstellung „seltener“ Elemente durch die Technik u. a. lassen heute die erfolgversprechende Inangriffnahme vieler Aufgaben zu, die früher kaum lösbar waren. Gerade in den letzten Jahrzehnten ist eine Reihe bemerkenswerter Ergebnisse erzielt worden, und es besteht kein Zweifel, daß verfeinerte Experimentalkunst und neue experimentelle Hilfsmittel noch zu weiteren Erfolgen führen werden. Besondere präparative Aufgaben ergeben sich auf dem Gebiete der Kernchemie, wo es gilt, die unwäg-

baren Substanzmengen, die man bei künstlichen Atomumwandlungen erhält, in möglichst trägerfreier Form zu gewinnen. Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß die chemischen Trennungsmethoden sich hierbei von einer erstaunlichen Leistungsfähigkeit erweisen.

Daß die Frage nach den Gesetzen, nach denen sich die Elemente miteinander verbinden, selbst für Zweistoffsysteme noch nicht voll gelöst ist, wurde schon besprochen. Diese Frage ist durch eine bloße Statistik, welche Verbindungen existieren und welche nicht, nicht zu lösen. Durch Erkundung der energetischen Verhältnisse muß geklärt werden, welches die unter Gleichgewichtsbedingungen beständigen Stoffe sind und welche zwar durch die Kunst des Chemikers hergestellt werden können, aber an sich instabil sind. Zum andern muß die „Konstitution“ der Stoffe eingehend erforscht werden, was in der Regel nur durch physikalische Methoden möglich ist; durch die Heranziehung möglichst vielseitiger Methoden lassen sich die Ergebnisse vertiefen und erweitern. Das Zentralproblem bilden hier die festen Stoffe, bei denen man durch die Röntgenanalyse jetzt wenigstens die Schwerpunktsslagen der Atome feststellen kann. Es muß jedoch mit Nachdruck betont werden, daß damit nur ein erster Schritt getan ist und daß erst durch die Anwendung sehr vieler physikalischer Methoden die Elektronenzustände wirklich geklärt werden können.

Mit der Fragestellung und Aufklärung der „Gleichgewichtsverbindungen“ ist jedoch nur eine Teilaufgabe gelöst; ein nicht unbeträchtlicher Anteil der Forschungsarbeit auf dem Gebiet der anorganischen Chemie wird auf die instabilen Verbindungen verwendet, deren Erforschung sowohl wegen ihrer technischen Bedeutung als auch aus systematischen Gründen wichtig ist. Eine besondere Bedeutung besitzen die aktiven Zustände der Materie, weil diese sowohl wissenschaftlich als auch vor allem praktisch (Katalyse!) eine besondere Bedeutung besitzen. Hierher gehören auch wesentliche Teile der Kolloidchemie; denn die Probleme der Kolloidchemie betreffen ja nicht nur physikalisch-chemische, sondern vor allem auch stoffliche Fragen, die zum großen Teil zur anorganischen Chemie gehören.

Von besonderer Bedeutung für die Zukunft erscheint die Entwicklung einer Chemie der Oberflächen, für die Ansätze vorhanden sind. Freilich ist auf diesem Gebiet mit chemischen Methoden allein kaum weiterzukommen; eine enge Zusammenarbeit von Chemiker und Physiker ist hier Grundvoraussetzung für erfolgreiches Arbeiten. In diesen Fragenkomplex gehört auch die Topochemie.

Neben der Erkenntnis der Zustände der Stoffe interessieren ihre chemischen Umsetzungen. Diese

wurden früher in der anorganischen Chemie fast ausschließlich in wäßriger Lösung durchgeführt. Auch heute ist die Chemie der wäßrigen Lösungen keineswegs erschöpft; so ist z. B. in jüngster Zeit eine Reihe neuartiger Trennungsverfahren entwickelt worden. Darüber hinaus sind in den letzten Jahrzehnten in immer steigendem Maße andere Lösungsmittel herangezogen worden; die Chemie der „nicht wäßrigen Lösungen“ hat sicherlich noch eine große Zukunft vor sich. Vor allem aber bemüht man sich, die nivellierenden Einflüsse von Lösungsmitteln ganz auszuschließen und Reaktionen in der Schmelze und im festen Zustand durchzuführen, was wiederum von erheblichem technischen Interesse ist. Noch immer steht im Vordergrund die Untersuchung der Endprodukte; die Erforschung des Verlaufs der Reaktionen ist noch in den Anfängen.

Die bisher genannten Aufgabenkreise betreffen zum großen Teil Probleme, bei denen chemische und physikalische Fragestellungen und Methoden sich aufs engste berühren. Die Grenzen zwischen anorganischer und physikalischer Chemie, ja zwischen Chemie und Physik fallen hier immer mehr; in steigendem Maße durchdringen sich diese beiden großen Gebiete der Naturwissenschaften und befruchten sich gegenseitig. Daneben gibt es Fragestellungen, die von einer ganz anderen Seite herkommen, nämlich von der Geologie. Was letzten Endes die lebende Welt für die organische Chemie ist, das sind für die anorganische Chemie die stofflichen Vorgänge in der Erde, insbes. in der Erdkruste. Sie liefert uns die Rohstoffe für Wissenschaft und Technik; die Gewinnung dieser Stoffe, vor allem der Metalle in den „Hütten“, ist eine Technik von Jahrtausende alter Tradition. Die hier gesammelten Kenntnisse und Erfahrungen sind wissenschaftlich durchaus noch nicht ausgeschöpft. Freilich erfordert die Bearbeitung von Fragen der Hüttenchemie eine Beschäftigung mit sehr verwickelten Systemen. Die Geochemie verlangt zudem zum Teil Untersuchungen bei extremen Bedingungen von Druck und Temperatur, für die noch Pionierarbeiten zu leisten sind.

Diese kurzen Hinweise zeigen, welche großen Probleme auf dem Gebiete der anorganischen Chemie noch zu lösen sind. Wir können mit Befriedigung feststellen, daß Deutschland auf diesem Zweige der Wissenschaft heute die unbestrittene Führung besitzt. Außer Schweden gibt es kein Land, in dem auf dem Gebiet der anorganischen Chemie ähnlich intensiv und erfolgreich gearbeitet wird wie in Deutschland. Zu denen, die diese Vormachtstellung gewonnen haben, gehört nicht zuletzt auch Wilhelm Biltz!

[A. 40.]

W. Klemm.

Neuere Ergebnisse der Schwefel-Chemie

Von Prof. Dr. H. STAMM und Doz. Dr. M. GOEHRING

Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts d. Univ. Halle

Die Schwefelsauerstoffsäuren und den Schwefelwasserstoff kann man als Grundkörper der gesamten Schwefel-Chemie betrachten; denn die meisten übrigen Schwefel-Verbindungen lassen sich als Derivate davon auffassen, wie die folgende Tabelle (Seite 53) zeigt.

An dieser Zusammenstellung fällt sofort auf, daß von den Grundkörpern nur wenige isolierbar sind, u. zw. von den Schwefelsauerstoffsäuren diejenigen, bei denen die vier Koordinationsstellen des Schwefels durch Sauerstoff besetzt sind. Einige der nicht isolierbaren Sauerstoffsäuren des Schwefels sind wenigstens in verdünnter wäßriger Lösung soweit beständig, daß man ihre Reaktionen studieren kann; dies gilt z. B. für die schweflige Säure, die Thioschwefelsäure, die Dithionsäure und die Polythionsäuren. Von anderen Schwefelsauerstoffsäuren aber wußte man lange Zeit recht wenig, insbes. von den sauerstoff-ärmsten Verbindungen, $H_2S_2O_2$, H_2SO_2 und H_2SO , aber auch von $H_2S_2O_4$. Offenbar sind diese Stoffe so instabil, daß sie überhaupt nicht existieren oder, wenn sie irgendwo entstehen, sich äußerst rasch umwandeln; d. h. es muß sich um ganz besonders reaktionsfähige Substanzen handeln. Gerade die zu erwartende Umsetzungsfreudigkeit macht diese Stoffe aber interessant; denn es ist zu vermuten¹⁾, daß sie als Reaktionszwischenstoffe bei der Umwandlung von

Schwefel-Derivaten in einander und besonders auch beim Aufbau komplizierterer Substanzen aus einfachen — etwa der Polythionsäuren aus H_2S und SO_2 — eine wichtige Rolle spielen. Vielleicht hätte man einen Schlüssel zum Verständnis der gesamten Schwefel-Chemie in der Hand, wenn man die Reaktionen der O-ärmsten Schwefelsauerstoffsäuren kennen würde.

Diese Überlegung gab uns den Anreiz zu versuchen, ob man Näheres vor allem über die thioschweflige Säure ($H_2S_2O_2$) und über die Sulfoxylsäure (H_2SO_2) erfahren könne.

Thioschweflige Säure, $H_2S_2O_2$.

Ersetzt man in der Summenformel der schwefligen Säure ein O-Atom durch S, so erhält man die Formel der thioschwefligen Säure: $H_2S_2O_2$. Alle Versuche, eine Verbindung von dieser Zusammensetzung zu isolieren, sind bisher fehlgeschlagen. Man kennt aber Derivate davon, z. B. Dialkylthiosulfate der allgemeinen Formel $S_2(OR)_2$; solche Ester entstehen, wenn man Dischwefeldichlorid unter geeigneten Bedingungen auf Alkohole einwirken läßt²⁾. Es war zu erwarten, daß bei der Verseifung von Thioschwefligesäureestern als erstes Reaktionsprodukt die freie thioschweflige Säure auftrete. Das Verhalten des $H_2S_2O_2$ sollte sich demnach studieren lassen,

¹⁾ Annahmen in der Richtung sind immer wieder gemacht worden; Literatur dazu vgl. z. B. bei H. Stamm, Chemiker-Ztg. 68, 580 [1942].

²⁾ F. Lengfeld, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 449 [1895]; A. Meuwissen, ebenda 68, 121 [1935]; H. Stamm, ebenda 68, 679 [1935].