

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

65. Jahrgang · Nr. 6 · Seite 149-172 · 21. März 1953

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Jacobus Henricus van't Hoff

zum 100. Geburtstag

Von Prof. Dr. J. D'ANS, Berlin

Von Leben, Persönlichkeit und Leistungen *Jacobus Henricus van't Hoff's* auf den wenigen zur Verfügung stehenden Blättern ein zutreffendes und lebendiges Bild zu entwerfen, ist schwierig. Dennoch mag dies gewagt sein, hoffend, daß die Erinnerungen aus der Arbeitszeit 1904/05 in *van't Hoff's* Laboratorium in Berlin und ein Miterleben von 50 Jahren Entwicklung der Chemie eine anschauliche Wiedergabe des Wichtigsten möglich machen werden<sup>1)</sup>.

Die Vorfahren *van't Hoff's* besaßen über ein Jahrhundert lang ein größeres Gehöft bei Groote Lind an der Maas, das im Lande als „*Hof*“ benannt wurde, woraus sich dann auch der Familienname der Besitzer entwickelte. Diese müssen recht angesehene Leute gewesen sein, denn durch Generationen war das Familieneroberhaupt Deichrat. Der Vater, gleichfalls *Jacobus Henricus* genannt, war erst Schiffarzt, dann ließ er sich als Arzt in Rotterdam nieder und heiratete *Alida Jacoba Koff* (23. 3. 1848), die ihm sieben Kinder schenkte, von denen unser *Jacobus Henricus* das dritte war. Schon in der Schule zeigte sich sein vielfältiges und großes Interesse für alle Naturwissenschaften und seine besondere Begabung für die Mathematik. Im Gesang und im Klavierspiel errang er wiederholt erste Preise. In der Hoogere Burgerschool war er stets einer der ersten und zeichnete sich durch seine geistige Frühreife aus. Der Chemieunterricht war so anregend, daß er die Versuche zu Hause fortsetzte und sie gegen Eintrittsgeld Verwandten und Bekannten vorführte. Das Geld verbrauchte er zu Neuanschaffungen für weitere Versuche.

Die mündliche Reifeprüfung hat er am 7. 8. 1869, also siebzehnjährig, in Leiden abgelegt mit den Noten: Mathematik und Mechanik, vorzüglich; Physikalische Wissenschaften, sehr gut; Geschichte, Staats- und Handelswissenschaften gut; Sprachen und Literatur, genügend; Zeichnen, genügend. Schon im September bezieht er die Polytechnische Schule zu Delft, an der er mit großem Eifer seine Chemiestudien fortsetzt. Schon nach zwei Jahren, statt drei, legte er die Diplomprüfung ab. Von Bedeutung für das Verständnis seiner geistigen Interessen ist einmal sein starker Trieb zum Studium der Differential- und Integralrechnung, wie aber auch seine Vertiefung in philosophische Probleme. Er stu-

derte intensiv *Auguste Comtes* Werk „*Cours de philosophie positive*“, das offensichtlich einen großen Einfluß auf ihn ausgeübt hat. Es finden sich in diesem Werk Hinweise über die Wichtigkeit einer mathematischen Behandlung der Chemie. Er hat ferner des englischen Philosophen *William Whewell* „*History of the inductive sciences from the earliest to the present time*“ ferner *Taines* „*De l'intelligence*“ gelesen. Dazu liest er die Werke *Lord Byrons*, die ihn sein ganzes Leben lang begleiten sollten.

Von Delft ging er nach Leiden zur Universität, wo er hauptsächlich Mathematik studierte und nebenbei Entomologie. In Studentenkreisen war er sehr beliebt, und man schätzte sehr die Unbefangenheit und Originalität seines Urteils. Seine Briefe an die Eltern enthalten oft Bemerkungen über die Stimmungen seines Gemütes, die ein geistig weitgereiftes, von sich stark eingetogenes Denken verraten.

Am 21. 6. 1872 besteht er das „Kandidatenexamen“ und zieht dann zu *Kekulé* nach Bonn, wo für ihn alles Poesie ist, während Leiden ihm stets eine lugubre und morose Erinnerung hinterlassen hat.

Er arbeitet im Laboratorium sehr angestrengt und weiß, daß er manches gutmachen muß, da er sich kein Thema zu einer Arbeit von *Kekulé* hat geben lassen, sondern selbstständig drauflosarbeitete. Er schreibt selbstsicher und sehr befriedigt nach Hause. Seine gute Mutter nimmt öfters Anlaß, ihn zu ermahnen, nicht überheblich zu werden. Er versichert ihr immer, daß ihm das nicht liege. Er ist es auch

Bild: Deutsches Museum, München

nicht geworden, als sich Ehre über Ehren auf ihn häufte.

Anderthalb Jahre bleibt er in Bonn, dann kehrt er nach Utrecht zurück und besteht dort am 22. Dezember 1873 das „Doktoral“-Examen. Darauf geht er auf ein halbes Jahr nach Paris zu *Wurtz*. Dort werden im Laboratorium die wissenschaftlichen Tagesprobleme auf das lebhafteste diskutiert. *Wurtz* greift ein und leitet sie, denn auch er hat nur seinen Platz im großen Laboratorium, und experimentiert dabei weiter. Diese Diskussionen waren es, die seine Schule so berühmt gemacht haben. *van't Hoff* war so still, daß man ihm nicht viel Aufmerksamkeit zuwandte. Bei *Wurtz* lernte er auch *Le Bel* kennen. Die gute Freundschaft ist bei beiden zeitlebens erhalten geblieben.

Die allerersten wissenschaftlichen Mitteilungen *van't Hoff's* sind organischen Inhalts, die erste noch aus seiner Bonner Zeit über eine Synthese der Propionsäure. Sie sind in den *Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft* erschienen. Im Juni 1874 kehrt er nach Utrecht heim und veröffentlicht dort, noch vor seiner Immatrikulation zur Erlangung der Promotion, seine erste wissenschaftliche,

<sup>1)</sup> Diese Ausführungen sind eine Zusammenfassung der Gedenkrede, die anlässlich der *van't Hoff*-Gedenkfeier der GDCh in Braunschweig am 26. September und der, die bei der Tagung des Verbandes der Physikalischen Gesellschaften am 28. Sept. in der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg, gesprochen wurden. — Die biographischen Unterlagen sind dem Werk: *Ernst Cohen*: „*Jacobus Henricus van't Hoff, sein Leben und Wirken*“, Leipzig 1912, entnommen.

selbständige Tat, eine kleine 11 Seiten starke Broschüre in holländischer Sprache, die im September 1874 erschien, aber wenig Beachtung fand. Es ist die historisch gewordene Urschrift über räumliche Strukturformeln und über den Zusammenhang von optischer Aktivität und Konstitution. Einige Monate später, auch noch 1874, veröffentlicht *Le Bel* ganz ähnliche Anschauungen. Aber die Behandlung durch *van't Hoff* ist die weiter gehende. Er berücksichtigt nicht nur das asymmetrische Kohlenstoffatom, sondern auch die tetraedrische Lagerung der daran gebundenen Gruppen und die Isomerie bei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen, die später von A. v. Baeyer cis-trans-Isomerie benannt worden ist. 1875 erscheint die Schrift *van't Hoffs* in französischer Übersetzung unter dem Titel „*Chimie dans l'espace*“. Diese wird bekannter.

*van't Hoff* erzählt, daß er eine Abhandlung von *Wislicenus* über die Isomerien der Milchsäuren, die nur geometrischer Art sein konnten, zur Hälfte gelesen liegenließ, um einen Spaziergang zu machen. Da sei ihm an der frischen Luft der Gedanke der räumlichen Anordnung der Atome und Atomgruppen tetraedrisch um das Kohlenstoffatom aufgetaucht. Dieser geniale Gedanke gründet auf dem, was in seiner Gegenwart in Bonn und in Paris als offene, drängende Fragen diskutiert wurde. Sein Beweis durch die Zahl der möglichen Isomeriefälle ist klassisch geblieben. Für *van't Hoff* kennzeichnend ist die scharfe logische Art und die umfassende Sicht, in der er gleich die ganzen Fragen erfaßt hat. Er hat die Arbeit *Wislicenus* zugesandt, der sie mit vollster Zustimmung aufnahm und eine deutsche Übersetzung durch Dr. *Herrmann* veranlaßte. Die Übersetzung erschien 1877 unter dem berühmt gewordenen Titel „*Die Lagerung der Atome im Raume*“ und hat *van't Hoffs* Ruhm begründet. Es ist bei einer so umwälzenden geistigen Tat immer so, daß sie schärfste Gegner und manchen Zustimmenenden findet. Die Schrift ist in der Geschichte der Chemie auch bekannt wegen der scharfen kritischen Worte *Herman Kolbes*.

„Ein Dr. J. H. *van't Hoff* .... findet, wie es scheint, an exakter chemischer Forschung keinen Geschmack. Er hat es bequemer erachtet, den *Pegasus* zu besteigen (offenbar der *Tierarzneischule* entlehnt) und .... zu verkünden, wie ihm auf dem durch kühnen Flug erklimmten chemischen *Parnass* die Atome im Weltraume gelagert erschienen sind“. Und einige Jahre später: „Wenn irgend etwas geeignet ist, darzutun, welche Verwirrung bis zur Verwüstung in den Köpfen der Chemiker die Strukturchemie angerichtet hat, so ist es die vor ein paar Jahren erschienene Schrift von *van't Hoff* .... Ich würde dieses Buch und den unglaublichen chemischen Unsinn, den es bringt, hier unerwähnt lassen, wenn dasselbe nicht unter den Auspizien von *Kekulé* entstanden und wenn es nicht von *Wislicenus* warm empfohlen wäre — auch ein Zeichen der Zeit“.

*van't Hoff* antwortete, nachdem er durch neue Versuche Einwendungen zu seiner Theorie als nicht zu Recht bestehend nachgewiesen hatte, auf den Angriff *Kolbes*:

„Wenn nun jemand, sei es auch ein um die Chemie verdienter Mann wie *Kolbe*, meint, daß ein Chemiker sich mit den Theorien nicht plagen soll, weil er noch unbekannt und an einer *Tierarzneischule* angestellt ist; wenn er es nicht für unwürdig hält, den Vertreter einer neuen (eventuell irgendeiner) Ansicht zu begrüßen, wie die Helden des Homer ihre Gegner vor dem Kampfe, so behaupte ich, daß ein derartiges Benehmen glücklicherweise nicht als Zeichen der Zeit .... gedeutet werden soll“.

Der Widerstand gegen die neue Lehre war bald überwunden. *van't Hoff* selbst und viele andere Forscher konnten schnell widersprechende oder unsichere Fälle aufklären. Durch die neuen stereochemischen Anschauungen gefördert, traten überdies zahlreiche neue, die Richtigkeit der Theorie beweisende Beispiele in rasch zunehmender Zahl hinzu. Den Ausdruck „stereochemisch“ hat *V. Meyer* geprägt. Langsamer fand Eingang das Verständnis für die cis- und trans-Isomerie.

Aber viel wichtiger als die Vermehrung der Zahl der Stoffe, die unmittelbar unter die Regeln der Theorie fielen, war die Bedeutung der Verbreitung der Anschauung selbst, daß nämlich eine Lagerung der Atome im Raume als etwas der Realität gemäß angesehen werden darf. *Wilhelm Ostwald* stimmte bedingungslos der Stereochemie zu, und doch gehörte er jahrelang zu den „Energetikern“, die die individuelle Existenz der Atome ablehnten. An der Entwicklung der Stereochemie läßt sich die große Wirkung einer zutreffenden Anschauung mit wenigen Schlagworten erweisen:

- 1890 cis-trans Isomerie beim Stickstoff *A. Werner* und *A. Hantzsch*.
- 1896 *Waldensche* Umkehrung von *P. Walden*, die von ganz besonderer Bedeutung für die Chemie der optisch aktiven Verbindungen ist.
- 1899 Spaltung einer asymmetrischen N-Verbindung *W. J. Pope*.
- 1900 Spaltung einer Sulfonium-Verbindung *W. J. Pope*.
- 1900 Spaltung einer Zinn-Verbindung *W. J. Pope*.
- 1908 Spaltung von Aminoxyden *J. Meisenheimer*.
- 1911 Spaltung von Phosphinoxyden *J. Meisenheimer*.
- 1911 Optische Isomerie bei Metallkomplexen *A. Werner*.
- 1912 cis-trans-Isomerie bei Metallkomplexen und Oktaedertheorie *A. Werner*.
- 1923 cis- und trans-Dekahydronaphthalin *W. Hückel*.
- 1925 Spaltung von Sulfoxiden und Sulfinsäureestern *H. Phillips* und *J. Kenyon*.

1874 hat *van't Hoff* seine Theorie an Hand von etwa 20 optisch aktiven Verbindungen begründet. *H. Landolt* konnte 1879 bereits 140 nennen, 1898 waren es 700. *Walden* führt 1904 über 900 an, und 1933 umfaßt die von *K. Freudenberg* herausgegebene Stereochemie über 1500 Seiten. Und in *P. Waldens* „Geschichte der organischen Chemie“ nimmt die Schilderung der hierher gehörenden Probleme einen Raum von über 150 Seiten ein!

Heute bedeutet die Stereochemie für die ganzen exakten Naturwissenschaften ein sicheres Fundament, das durch die verfeinerten, neuen physikalischen Untersuchungsmethoden und Anschauungen über den Aufbau der Atome nicht beeinträchtigt, sondern nur noch erhärtet und vertieft worden ist.

Schon im Dezember 1874 promoviert *van't Hoff* in Utrecht zum „*Matheseos Magister et Philosophiae naturalis Doctor*“. Und dann kommt für ihn eine unerfreuliche Wartezzeit, die er mit Stunden geben in Botanik und mit Experimentalarbeiten an der Universität Utrecht ausfüllt. Er bewirbt sich als Lehrer höherer Schulen. Der Schuldirektor in Breda urteilt über ihn: „Er gräbt, er ist vertieft in seine Entdeckung ... Er sieht schlampig aus“. Endlich am 1. März 1876 wird ihm eine Assistentenstelle an der Reichs-Tierarzneischule in Utrecht übertragen. Dort macht er weitere Arbeiten zur Stütze seiner Theorien. Er ist immer noch der gute Gesellschafter. Schon am 12. 9. 1877 wird er durch *Gunning* nach Amsterdam an das „*Athenaeum illustre*“ berufen, das am 15. 10. 1877 zur Universität wird. 1878 erhält er noch einen Lehrauftrag für Mineralogie und Geologie. Um sich in Kristallographie zu vervollkommen, geht er während der Sommerferien zu *P. Groth* nach Straßburg. Im Juni wird er zum ordentlichen Professor für Chemie, Mineralogie und Geologie ernannt und heiratet darauf im Dezember *Johanna Francina Mees*, die ihm sein ganzes Leben lang treu verbunden bleibt. Der Ehe sind zwei Töchter und zwei Söhne entsprossen. Nur die älteren leben noch, ein Sohn ist im ersten Weltkrieg gefallen.

*van't Hoff* war im Kreise seiner Kollegen und Freunde wegen seiner Freundlichkeit und seiner allgemeinen Bildung sehr beliebt. Von seinen Mitarbeitern wurde er hoch geschätzt, und seine Studenten lobten seine klaren und anregenden Vorlesungen. Neben all dieser großen akademischen Arbeitslast verfaßte er in diesen ersten Jahren seiner Universitätslaufbahn das Buch „*Ansichten über die organische Chemie*“, das in zwei Bänden 1878 und 1881 bei Vieweg in Braunschweig erschien. Wegen des unbefriedigenden Zustandes der damaligen Anschauung in der organischen Chemie hebt er die Bedeutung der Verfolgung von Reaktionsgeschwindigkeiten und die Ermittlung von Gleichgewichten hervor. Das Werk hat in der Entwicklung der organischen Chemie nur einen geringen Einfluß ausgeübt, und *van't Hoff* sagt selbst in einem Vortrage 1894, diese „Ansichten“ werden „Sie wohl nicht kennen. Es lohnt sich kaum. Nur hatten sie für mich den Wert, daß sie eine bestehende Lücke mir sehr scharf zeigten.“

Dieses Erkennen der Lücke führte ihn zu seinem Hauptwerk. Die literarischen und die experimentellen Arbeiten jener Jahre galten im wesentlichen der Lagerung der Atome im Raume. Sie brachten ihn in Berührung mit kinetischen Problemen. Auch hier wieder geht er bis auf den Grund der Dinge, wobei ihm seine vortrefflichen mathematischen Kenntnisse zustatten kommen. Erste Ansätze anderer kennend, die Experimentaluntersuchungen von *M. Berthelot* und *Péan de St. Gilles* über die Esterbildung rechnerisch auswertend, sich auf die thermodynamischen Arbeiten von *A. F. Horstmann* stützend, veröffentlichte er wieder als selbständige Schrift 1884 die „*Études de dynamique chimique*“. In diesem Werk werden auf nur 215 Seiten, in klassisch kurzer Form die Grundgesetze der Kinetik chemischer Umsetzungen, der katalytischen Einflüsse, der chemischen Umsetzungen in homogenen und heterogenen Systemen und die ihrer Veränderungen mit Temperatur und Druck entwickelt und begründet. Die Sicherheit, die *van't Hoff* stets von der absoluten Richtigkeit seiner durch intensivste Geistesarbeit erzielten Deduktionen und Anschauungen erfüllte, geht nicht allein von der kurzen, behauptenden Fassung seiner Arbeiten hervor, sondern ganz besonders bei den „*Études*“ von der treffenden Wahl der wenigen Beispiele, mit denen er seine neuen Lehrsätze experimentell stützt. Auch bei den „*Études*“ wiederholt sich wie stets in der Wissenschaftsgeschichte, daß die Zahl der Nichtversteher und der Gleichgültigen zunächst überwiegend in der Mehrzahl ist. Die Bedeutung der „*Études*“, wie sie damals von den Verstehenden empfunden worden ist, sei mit den Worten eines Zeitgenossen des jungen *van't Hoff* gekennzeichnet:

„In seinen Werken legt der Verfasser ein ganz außergewöhnliches Talent an den Tag, eine große Reihe verschiedenartiger Tatsachen unter denselben Gesichtspunkten zu bringen, und es gelingt ihm, mit dem vorhandenen relativ dürftigen experimentellen Material ein großartiges und harmonisch angelegtes Schema des ganzen Gebietes der chemischen Einflüsse und Wirkungen zu entwickeln. Obwohl sich der Verfasser bereits früher einen hervorragenden Namen erworben hat durch sein Vermögen, der Natur ihre Geheimnisse zu entlocken, so werden seine früheren Leistungen dennoch völlig in den Schatten gestellt durch dieses Werk. Welch ein gewaltiger Unterschied zwischen den heutigen Vorkämpfern der Thermochemie und dem Verfasser! Erstere suchen ängstlich die physikalischen Erscheinungen zu umgehen, von denen gesagt wird, daß sie die chemischen Reaktionen stören, und kommen dennoch auf jeder Seite damit in Widerspruch. Ganz anders der Verfasser. Indem er dem Fußspuren Horstmanns folgt, reißt er der Natur die Janusmaske ab, die die Thermochemiker ihr in eignisnärriger Weise aufsetzen wollen....“ Und weiter: „Dem Verfasser ist es ferner gelungen, auf rein mechanischem Wege darzutun, daß die Affinität, d. h. die chemische Arbeit, nicht bloß der Wärmetönung proportional ist, sondern in vollkommen bestimmter Weise von der Temperatur abhängt. Damit ist es dem Verfasser gleichfalls gelungen, eine Erklärung für die früher als sehr eigenartig angesehene Tatsache zu finden, daß die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette nicht der Wärmeentwicklung der darin stattfindenden Prozesse proportional ist, sondern bisweilen sogar von entgegengesetztem Vorzeichen sein kann“....

„Es war die Absicht des Rezensenten, auf die großartige Perspektive hinzuweisen, die die Arbeit des Verfassers für die künftige Forschung geöffnet hat..... Denn nachdem Helmholtz, der in physikalischen Kreisen den Ton angibt, seine Aufmerksamkeit in der letzten Zeit diesem Punkte zugewandt hat, wird es wohl nicht lange dauern, bis eine große Anzahl emsiger Forscher dieses Feld bearbeiten werden“.

Diese Sätze ehren auch ihren Verfasser. Sie erschienen am 31. März 1885 in der „*Nordisk Revy*“ zu Upsala aus der Feder des 26jährigen *Svante Arrhenius*. Meiner Überzeugung nach sollten die „*Études*“ im Unterricht der exakten Naturwissenschaften ebenso behandelt werden, wie wir es von unseren Klassikern der Weltliteratur mit Recht gewohnt sind. Man kann ruhig behaupten, daß dies das Werk sei, das die Physikalische Chemie als selbständigen Zweig der Chemie begründet hat. Januar 1887 erscheint das erste

Heft der „*Zeitschrift für Physikalische Chemie*“ mit einem Vorwort von *Wilhelm Ostwald*, der damals noch in Riga war. Er und *van't Hoff* zeichnen als Herausgeber.

Es ist uns heute eine Selbstverständlichkeit geworden, die Fragen der Umsetzungen in der Chemie so zu behandeln, wie es uns vor fast 70 Jahren *van't Hoff* gelehrt hat. Wer denkt noch daran, daß die Kennzeichnung einer Umsetzung, die zu einem Gleichgewicht führt, mit den zwei entgegengesetzt gerichteten Pfeilen erstmalig in den „*Études*“ benutzt, wer, daß ein Ausdruck wie Übergangs- oder Umwandlungspunkt dort geprägt, oder daß die systematische Benutzung der Begriffe mono-, di- oder polymolekulare Reaktionen dort entwickelt worden ist?

Der heutige Stand und die heutige Bedeutung der Lehre der Kinetik und der chemischen Gleichgewichte ist jedem geläufig. Nur drei Namen seien hier genannt: *S. Arrhenius* und seine Aktivierungsenergien, *Walter Nernst*, der die chemische Thermodynamik fruchtbar angewandt und entwickelt hat, bis er mit seinem Wärmesatz und der Theorie der elektromotorischen Ketten ihr neue wertvolle Grundlagen gab. In seiner Theoretischen Chemie von 1903 beruft er sich fast 60 mal auf *van't Hoff*. Und als dritter sei *Max Planck* erwähnt mit seinem berühmten Buch der Thermodynamik.

*van't Hoff* geht immer von Anschauungen aus. Man meine nicht, daß ihm diese nur so zugeflogen kamen, sie waren die Frucht einer einzigartigen Fähigkeit des Denkens, das ihn fast quälend beherrschte. Auch in seinen mathematischen Ableitungen sucht er stets den anschaulichen Boden zu behalten. Das ist für sein gesamtes Schaffen charakteristisch. Die heutige Form der Behandlung thermodynamischer Fragen geht den Weg der Mathematik, der stark formalen Bearbeitung der Probleme, und so kommt es, daß in *Euckens* dreibändiger „*Chemischer Physik*“ der Name *van't Hoff* nur viermal zu finden ist. Diese Entwicklung hat zweifellos Wertvolles gebracht, sie birgt aber im Einzelfall die Gefahr in sich, daß die lange Rechnung wohl hervorragend, aber die Grundanschauung, auf der sie aufgebaut ist, doch ein klein wenig falsch sein kann.

Es sollen hier keine Rangstreitigkeiten zwischen Chemie und Physik berührt werden. Indessen setzt die Verschiedenheit der Ausbildung, die schon im vergangenen Jahrhundert immer schärfer geworden ist und in der Zukunft leider noch weit schärfer werden wird, auch eine verschiedene Denkungsart voraus und pflegt sie. In *van't Hoff* war dieser Dualismus des Denkens und Handelns, des Wissens und Könnens in wunderbarer Weise vereinigt. Er geht stets vom chemischen Tatsachenvorrat aus und holt aus diesem die Unterlagen für die Schaffung der großen physikalischen und mathematischen Gesetze im Reiche des Stofflichen, souverän nur das Wichtige hervorhebend. Überaus klein ist dabei auch die Zahl von Versuchen, die er ausführt, um die Schlüsse zu überprüfen. Sie dienen ihm nur als Beweise für das gedanklich Erforschte, nicht als Ausgangspunkt für neue Folgerungen.

Er hat die von ihm bearbeiteten großen Probleme niemals wieder aufgenommen oder an ihnen weitergearbeitet. Von diesen wissenschaftlichen Großtaten *van't Hoff*s hat zweifellos seine dritte, die Theorie der Lösungen und des osmotischen Druckes, sofort größte Beachtung gefunden und größten Einfluß ausgeübt. Die Wurzeln dieser Arbeit gehen auf die „*Études*“ zurück, deren thermodynamische Rechenmethoden er weitgehend für diese neue Aufgabe ausnutzt. Wieder erleben wir das Zusammenfassen vieler verstreuter Erscheinungen und der Auswertung von Ergebnissen der Experimentaluntersuchungen verschiedener Forscher durch einen einzigen sie verbindenden

genialen Gedanken, nämlich durch die Anwendung des Avogadroschen Satzes auf Lösungen. Schon einmal bei den „Études“ hatte ihm dieser Satz die glückliche und einfache Formulierung der thermodynamischen Ableitungen gebracht. Sein Satz, die Grenzgesetze idealer Gase sind auch auf Lösungen anwendbar und der osmotische Druck entspricht dem Partialdruck bei den Gasen, hat heute noch die gleiche fundamentale Bedeutung für unsere ganzen physikalisch-chemischen Grundanschauungen der Lösungen, wie jene fast 300 bzw. 150 Jahre alten Gasgesetze von Boyle-Mariotte und von Gay-Lussac für das Verhalten der Gase.

*van't Hoff* hat die osmotischen Versuche von *de Vries*, aber namentlich die des Leipziger Botanikers *Pfeffer* benutzt, um die Gesetzmäßigkeiten thermodynamisch zu begründen. Die Messungen von *Raoult* über die Dampfdruck- und Schmelzpunktserniedrigung hat er vornehmlich verwendet um zu zeigen, daß diese thermodynamisch die Erscheinungen beherrscht, und daß die Gesetze der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunkterhöhung nur als Konsequenzen der Dampfdruckerniedrigung betrachtet werden können. Wie bei den Gasen und bei den Gasgleichgewichten die Kreisprozesse und der Gleichgewichtskasten benutzt werden, so hier für die osmotischen Prozesse der Kasten mit halbdurchlässigen Wänden. Neben dem Anschaulichen, dessen wichtige Funktion für allen wissenschaftlichen Fortschritt nicht genügend betont werden kann, hatte diese dritte *van't Hoff'sche* Großtat die eminente praktische Bedeutung, daß sie verschiedene Wege öffnete, um in einfacher Weise die Molekulargewichte der Stoffe in Lösung zu bestimmen. Man brauchte nur nach Beispielen zu greifen, um unzählige offene Fragen zu lösen. Die Methoden der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunkterhöhung wurden wesentlich verbessert. Ich nenne nur *E. Beckmann* und das *Beckmann-Thermometer*.

Eine große Reihe von Stoffen verlangte aber bei der thermodynamischen Behandlung durch *van't Hoff* die Berücksichtigung eines Faktors, dem er den Buchstaben *i*, den des isotonischen Koeffizienten von *de Vries* beibehaltend, gab. Was dieser bedeutete, hat *van't Hoff* nicht gelöst. Aber wenige Monate nach der ersten Veröffentlichung seiner Arbeit in den Abhandlungen der Schwedischen Akademie in Stockholm hat *Svante Arrhenius* aus ihr die letzten von ihm noch benötigten Beweisstücke und quantitativen Zusammenhänge für seine Theorie der elektrolytischen Dissoziation geschöpft. Aus diesem wissenschaftlichen Zusammenspiel ist eine warme Freundschaft entstanden, die einen ergreifenden Ausdruck fand, als *van't Hoff* als Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft im Januar 1905 die Urkunde der Ehrenmitgliedschaft dem jüngeren Freunde überreichte. Wenn die *van't Hoff'sche* Theorie der Lösung nur diese von *Arrhenius* gelöste Folgerung gebracht hätte, so wäre sie bereits genau so ein Markstein in der Entwicklung der Chemie, wie diese es ist.

Auch in seiner Theorie der Lösungen, ich nehme zur Hand eine Zusammenfassung aus dem Jahre 1900, fällt die souveräne Übersicht auf. Ausgehend vom osmotischen Druck verdünnter Lösungen, *van't Hoff* unterstreicht immer wieder die Bedeutung dieser Einschränkung, den er gleichwertig einem Partialdruck einsetzt, ergeben sich:

die Proportionalität des Druckes zur Konzentration; der Temperaturkoeffizient des osmotischen Druckes; durch Einbeziehen des Avogadroschen Satzes die Möglichkeit der Bestimmung von Molekulargewichten gelöster Stoffe aus osmotischen Messungen, der Dampfdruckerniedrigung, der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunkterhöhung, Löslichkeitsänderungen mit der Tempera-

tur, der Absorption von Gasen durch Lösungen, dem Verteilungsverhältnis. Ferner die Möglichkeit der theoretischen Berechnung der molekularen Erniedrigung der Gefrierpunkte bzw. Erhöhung der Siedepunkte aus den Schmelz- bzw. Verdampfungswärmen oder umgekehrt diese aus jenen; die Ermittlung von Gleichgewichten in Lösungen, von Dissoziatoren in Lösungen und Berechnung von *i* bzw. des Dissoziationsgrades, von abnormen Verhältnissen und ihres Nachweises, Assoziationen usw.

Dem schließt sich ein bedeutungsvoller, wieder origineller Gedanke *van't Hoff's* an, indem er die Erkenntnisse, die er für flüssige Lösungen gewonnen hat, auf den festen Zustand überträgt und den Begriff der festen Lösungen schafft, der den der isomorphen Mischungen erweitert und theoretisch und experimentell zu behandeln ermöglicht. Feste Lösungen sind für uns ein selbstverständlicher Begriff, von größter Bedeutung z. B. bei der Behandlung von Schmelzen, insbesondere Metallschmelzen. Auch diese Bedeutung war *van't Hoff* klar.

Und als letzten Punkt greift er zurück auf seine Stereochemie und weist darauf hin, daß ungeklärte Fälle durch die Molekulargewichtsbestimmungen und durch die Bildung unerwarteter Isomorphien ihre Bedeutung gefunden haben.

*van't Hoff* nennt nun Leipzig die „Hauptagentur für Ionen-spaltung“ und meint, in die chemische Welt sei die „Eiszeit“ eingezogen, da alle über Gefrierpunktserniedrigungen arbeite. Wie *van't Hoff* in jener Zeit sich selber sah, geht aus seiner launigen Äußerung hervor: „*Unser vortrefflicher Vorlesungsdiener Claessens* (wurde) von den Studenten *kurzweg Professor* genannt .... weil er die mir fehlenden Allüren meines Amtes ersetze ....“

Das Jahr 1887 brachte *van't Hoff* einen Ruf an die Universität Leipzig. Die Stadtverwaltung Amsterdam konnte sich jahrelang nicht entscheiden, den dringend notwendigen Neubau eines chemischen Institutes für die Universität zu bewilligen. Die Reise *van't Hoff's* nach Leipzig hat bewirkt, daß in acht Tagen die Bewilligung perfekt war. Der Bau eines neuen Institutes ist für die Institutsleiter gewöhnlich mit sehr viel Arbeit und Sorgen verknüpft. Wie jeder Aufgabe, so hat *van't Hoff* sich auch dieser mit allen Kräften gewidmet. Aber nach den überwältigenden wissenschaftlichen Leistungen hat ihm weder der schöne Neubau noch die Hochschätzung aller Kreise, noch die Liebe und Anhänglichkeit seiner Studenten und Assistenten die Seelenruhe erhalten, die er nun einmal für seine wissenschaftlichen Arbeiten brauchte. Seine Arbeitskraft war zu sehr durch allerhand Anforderungen seiner Stellung und der Verwaltung des größeren Institutes in Anspruch genommen. Schon 1894 werden ihm von Berlin aus Angebote gemacht. Erst wurde er nach dem Tode von *August Kundt* für den Lehrstuhl für Physik vorgeschlagen. Sendbote von *Geh.-Rat Althoff* war kein Geringerer als *Max Planck*. Dann schaltete sich auch *Emil Fischer* ein, aber *van't Hoff* konnte sich bei einem Besuch in Berlin nicht entschließen, die Professur anzunehmen. Die Verhandlungen zogen sich weiter hin. Er erhält den „Pour le Mérite“ für Kunst und Wissenschaften. Auch von holländischer Seite wurden ihm Angebote gemacht. Dennoch kündigte er am 2. Mai 1895 zum 16. September seine Professur. Damit dies geheim bleibe, hat er selbst den Brief zum Rathause gebracht, aber schon am nächsten Tage brachten die Zeitungen die Nachricht. Erst im Herbst verdichteten sich die Verhandlungen wieder, und am 30. Januar 1896 erhielt er auf telegraphischem Wege die endgültige Zusage von Berlin, daß ihm eine erstmalig neugeschaffene Akademieprofessur zugebilligt sei.

Was *van't Hoff* letzten Endes veranlaßt hat, die Heimat zu verlassen, ist sehr schwer zu sagen. Wohl die Anhäufung vieler durch die Pehörden verschuldeter kleiner Fitternisse, denen sich aber eine grundsätzliche Frage beige stellt hatte. Über diese ist manches aus der Rede zu entnehmen, die er am 19. April 1895 zur Eröffnung des Kongresses holländischer Naturforscher und Ärzte in Amsterdam hiebt:

„Wenn die Verbreitung des Wissens eine staatliche Angelegenheit ist, so meine ich, daß auch die Vermehrung desselben darauf Anspruch machen kann! Und bei unserem heutigen vigerenden System findet gerade diese Vermehrung so „*au petit bonheur*“ statt. Eine Preisaufgabe, ein Stipendium für einige Studienjahre oder für eine Expedition. Ist es nicht mehr oder weniger Flickwerk? Müßte es neben unseren Männern, deren Pflicht es ist, zu unterrichten, und die, wenn ihnen dazu Lust und Muße bleibt, auch forschen dürfen, nicht solche geben, deren Pflicht es ist, zu forschen, und die, wenn ihnen dazu Lust und Zeit bleibt, auch unterrichten dürfen?“ Und *van't Hoff's* Biograph *Ernest Cohen* fügt dem an einer späteren

Stelle hinz: „Nach eingehendem Studium der Akten ... kann ich nicht umhin, die Worte zu wiederholen, die ich vor einigen Jahren an anderer Stelle niederschrieb: Solange für unsere höchsten Regierungsbeamten Namen wie eines Robert Mayer, Faraday, Hertz, Sadi Carnot, Dalton, Berzelius bloß Namen bleiben, d. h. solange in der Erziehung dieser Beamten die Naturwissenschaft eine so untergeordnete Rolle spielt, wie dies leider noch heute der Fall ist, solange werden ministerielle Beschlüsse wie diese uns bedrohen. Mögen die Leiter des Staates doch davon überzeugt sein, daß die Taten eines Colbert, eines Robert Peel länger in der Kulturgeschichte der Menschheit fortleben werden als soviele der ihrigen, welchen die große Masse besondere Bedeutung beilegen zu müssen glaubt.“

van't Hoff selbst sagt bei seiner Antrittsrede an der Berliner Akademie am 2. Juli 1896: „Ich habe mein Vaterland verlassen, eben weil ich weiß, wie speziell die deutsche Wissenschaft von der Überzeugung durchdrungen ist, daß die Pflege des Wissens selbst schließlich die höchsten Ziele des menschlichen Strebens am besten fördert.“

Im Jahre, als van't Hoff starb, ist in Berlin-Dahlem das erste Institut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, das Physikalisch-Chemische Institut eröffnet worden, dessen Leitung Fritz Haber erhalten hatte. Wir dürfen aber sehr wohl das Holzhaus in Norwegischen Stil, das van't Hoff zur Schonung seiner Gesundheit 1908 bauen ließ, als bescheidenen Vorläufer der Kaiser-Wilhelm-Institute ansehen, denn für dieses Haus wurden die ersten Pläne zur Aufteilung der kaiserlichen Domäne Dahlem für wissenschaftliche Zwecke aufgestellt.

Die vierte der großen Leistungen van't Hoff's, die Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, ist in seinen letzten Amsterdamer Jahren begonnen und dann in ganz breiter Form in Berlin mit zahlreichen Mitarbeitern fortgesetzt worden. Diese Untersuchungen haben ihren Ausgangsgedanken weniger in der Theorie der Lösungen als vielmehr in den „Études de dynamique chimique“. Es handelt sich vornehmlich um die Bildungs- und Spaltungstemperaturen der Doppelsalze, die sich analog den Umwandlungspunkten der allotropen Modifikationen eines Stoffes darstellen lassen. Von den behandelten Beispielen waren für van't Hoff besonders bedeutungsvoll die Fälle der Spaltung von Doppelracematen in die Einzelracemate.

Daß diese Arbeiten hauptsächlich in den „Études“ wuzeln und andererseits ein Beweis sind für die untrügliche Übersicht, die van't Hoff auf allen großen von ihm bearbeiteten Gebieten hatte, zeigt der Umstand, daß er die Erniedrigung der Umwandlungspunkte von Salhydraten durch fremde Stoffe zu deren Molekulargewichtsbestimmung anwandte. Diese interessante Methode war so gut wie in Vergessenheit geraten, erst neuerdings ist sie wieder aufgegriffen worden. Sie verspricht einen Einblick in die Gleichgewichte der Lösungen.

van't Hoff wohnte in Berlin in der Uhlandstraße. Im Erdgeschoss des Hauses 39 hatte er mit Meyerhoffer ein Laboratorium eingerichtet. Den bescheidenen zur Verfügung stehenden Mitteln gemäß mußte eine Aufgabe in Angriff genommen werden, die mit sehr einfachen Laboratoriumseinrichtungen durchführbar war. Man entschloß sich, auf der Bahn der letzten Amsterdamer Arbeiten fortzufahren und die sehr umfassende Arbeit über die Lösungsgleichgewichte der Salze ozeanischer Salzablagerungen in Angriff zu nehmen. Es war auch dabei van't Hoff's Wunsch von Gewicht, eine Arbeit zu vollbringen, die von einigem Wert für Deutschlands Kaliindustrie werden konnte und die vielleicht eine Deutung der Bildungsverhältnisse der großmächtigen Deutschen Kaliszäger ermöglichen würde. Ich glaube aber, daß sowohl er wie Meyerhoffer die Hoffnung hegten, daß diese große Arbeit einen tiefen Einblick in das Wesen der Lösungen öffnen könnte. van't Hoff gibt offen zu, daß sie sich über den Umfang und die Schwierigkeiten der Arbeit getäuscht hätten, dennoch, und das ist beiden hoch anzurechnen, haben sie die Arbeit durchgehalten. Sie war Ende 1905 experimentell beendet. Meyerhoffer starb in Meran am 21. 4. 1906, van't Hoff erkrankte schwer im Frühjahr 1907.

Diese Untersuchungen sind ein Muster zielbewußter und systematischer Arbeit zur Aufklärung der Lösungsgleichgewichte von Systemen mit drei, vier, fünf und sechs Komponenten, die bis in ihre letzten Einzelheiten vom Meister selbst übersehen und geleitet wurden.

Spezielle Grundlage für diese Aufgabe bildeten die schon in Amsterdam durchgeführten Untersuchungen über die reziproken Salzpaare, für deren graphische Darstellung K. Löwenherz bekanntlich für eine Isotherme den Raum einer auf ihre Spitze gestellten regelmäßigen vierseitigen Pyramide gewählt hat. Zeichnerisch wiedergegeben wird die orthogonale Projektion der räumlichen Sättigungsflächen. van't Hoff hat schon in seinen ersten Arbeiten, besonders in den „Études“ von graphischen Darstellungen und von geometrischen Ableitungen Gebrauch gemacht und sie bei den Untersuchungen über die Bildung und Spaltung von Doppelsalzen weiterentwickelt. Ihm war die große Bedeutung dieses Hilfsmittels zur Wiedergabe von Versuchsergebnissen komplizierter Systeme, und um aus diesen weitere wichtige Folgerungen ziehen zu können, wohl bewußt. Mit der von ihm entwickelten Darstellung der Isothermen des quinären Systems der Salze ozeanischer Salzablagerungen die eine geometrisch unbefriedigende Hilfsachse für das Natriumsulfat hatte, war er nicht zufrieden. Er beauftragte mich einmal, eine bessere zu suchen. Damals gelang es mir nicht. E. Jänecke hat dann die Darstellung im Dreieck, für die einfachen reziproken Salzpaare im Viereck, entwickelt. Die Darstellung in einer dreiseitigen Pyramide kam als die letzte; diese erlaubt es, sei es durch Anwendung noch einer Parallelprojektion, sei es der einfacheren Methode der Schnitte auf rein graphischem Wege, alle Probleme des Lösens, des Kristallisierens, isotherm und polytherm zu verfolgen, ohne viel Rechenarbeiten, da diese Darstellungen sich der absoluten Koordinaten bedienen. Die Vorgänge in den übersättigten wie auch in den nur an Kochsalz gesättigten Lösungen lassen sich am besten mit der Methode der Schnitte beherrschen.

Man wird diese Pflege der graphischen Darstellungsmethoden durch van't Hoff vielleicht als etwas Nebensächliches betrachten, und doch darf aus der Erfahrung heraus darauf hingewiesen werden, daß gerade ihre weitere Fortführung die Anwendung der van't Hoff'schen Untersuchungen in der Praxis bestimmt hat. Zunächst wurden die Untersuchungen über die ozeanischen Salzablagerungen eifrig von mineralogischer und geologischer Seite aufgegriffen, um sie als Leitfaden für die Untersuchung der Kaliszäger zu benutzen und zu versuchen, die Bildung der Salzlager zu erforschen. Fr. Rinne an der Spitze, Lachmann, Rózsa, Harbort, H. Precht, Jänecke sind von den vielen einige der bekannteren Namen.

Die Kaliindustrie hat erst nach dem ersten Weltkriege versucht, die wichtigen Unterlagen, die für sie in den Untersuchungen schlummerte, auszunutzen. Sie hat hierzu, und zu ihrer Rationalisierung, 1918 die Kali-Forschungs-Anstalt gegründet, die 1919 ihre Arbeiten begann. Und heute noch arbeitet die Kaliorschungsstelle in Hannover, um die Ausbeute aus diesen Arbeiten zu mehren.

Es muß auch unser Verwundern erregen, daß van't Hoff, der bisher nur große Fragen, die ihm seine begnadete wissenschaftliche Phantasie schenkte, mit viel Arbeit, aber wenig Versuchen bearbeitet hatte, sich nun ganz umstellt und mit der gleichen Hingabe sich einer Frage zuwendet und sie mit sehr viel Arbeit und noch viel mehr Versuchen auf das sorgfältigste, täglich zehn Jahre lang mit Hand anlegend, bis zum Ende bearbeitet, „und ausweichen gab es nicht, wie es der Fall ist bei freier Wahl des Beobachtungsobjektes“ schreibt er in seinem Nachruf für W. Meyerhoffer. Das muß ihm die Deutsche Kaliindustrie danken, für die er die Arbeit unternommen hat, und das auszusprechen empfinde ich als Pflicht.

Ein besonders wohlunterrichteter Herr soll einmal geäußert haben, van't Hoff sei ja gar nicht so bekannt und er könnte doch auch gar nicht so Bedeutendes geleistet haben, da von ihm weder ein technisches Verfahren stamme, noch habe er jemals ein Patent erteilt erhalten. Den Wert theoretischer Erkenntnisse für die Praxis zu ermessen oder in irgendwelchen, sei es relativen, Werten angeben zu wollen, ist unmöglich, denn sie leiten Entwicklungen ein oder beschleunigen sie, und zwar nicht eine oder wenige, sondern eine überaus große Zahl, oder endlich durch ihre allgemeine Gültigkeit bestimmen sie das ganze Denken und Handeln

der technischen Wirtschaft. Solcherart sind die theoretischen Leistungen *van't Hoff's*, sei es die Lagerung der Atome im Raume, sei es die Theorie der Lösungen oder die Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, aber alle überragend die „*Études de dynamique chimique*“.

Schauen wir in die Entwicklung der chemischen Technik zurück, so stoßen wir in den 90er Jahren auf die Synthese des Schwefelsäureanhydrids, bei der *R. Knietsch* die Thermodynamik des Gasgleichgewichte als Stütze hatte. Nicht anders später bei der Luftverbrennung unter Bildung einer endothermen Verbindung des Stickstoffmonoxydes, ebenso bei den wissenschaftlichen Arbeiten von *Wa. Nernst* und *Fr. Haber* über die Ammoniaksynthese, oder denken wir an die wertvollen Ansätze zur Anwendung der Lehren der chemischen Gleichgewichte und der Kinetik auf die so verwickelten Prozesse der Crackung der Kohlenwasserstoffe und der hydrierenden Synthesen der Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd oder der Alkohole aus diesem. Nach dem Beispiel der ozeanischen Salzablagerungen sind später die für die Salpeterindustrie Chiles so wertvollen Untersuchungen für die Aufarbeitung des Caliche entstanden, in den USA die bewundernswerten Untersuchungen von *J. E. Teeple* zur Verarbeitung der Laugen des Searless-See, die neben anderen Alkalisalzen noch Borate, Phosphate und Carbonate enthalten.

Die indirekten Förderungen lassen sich kaum erkennen. Als Beispiel sei hervorgehoben die Förderung der Elektrochemie durch die theoretische Berechnung der Potentiale, durch die Fortsetzung dieser Theorien durch *Nernst* und durch die der elektrolytischen Dissoziation von *Arrhenius*.

Die theoretischen Leistungen *van't Hoff's* sind 50 bis 70 Jahre alt, und doch kann man nicht sagen, daß ihre maßgebliche Wirkung auf die praktische Chemie ausgeschöpft wäre. Dies ist hier ausgesprochen, nicht um das Prinzip für die Grundlagenforschung in Anspruch zu nehmen, sondern um an diesem bedeutsamen Beispiel zu zeigen, daß es nur eine Chemie gibt und daß sie zu ihrem Fortschritt der Theorie wie der praktischen Anwendung gleichermaßen und gleichwertig nebeneinander bedarf.

Zwei Arbeiten hat *van't Hoff* unvollendet hinterlassen, die eine über die elektrischen Erscheinungen, die er bei Autoxydationserscheinungen beobachtet hatte, weil ihm in Berlin die dafür erforderlichen wertvollen Einrichtungen nicht zur Verfügung standen, um sie eingehender fortsetzen zu können, und die zweite, seit Jahrzehnten geplante über die synthetischen Fermentwirkungen, die er nach seiner schweren Erkrankung aufgenommen hat, und deren Fortsetzung Krankheit und Tod verwehrten. Über diese liegen nur 2 kurze Abhandlungen vor.

Er starb am 1. März 1911. Seine Asche ruht auf dem alten St. Annen-Kirchhof in Dahlem.

In Zahlen ausgedrückt hat *van't Hoff* veröffentlicht: 37 größere und kleinere selbständige Arbeiten, 28 Vorträge und Reden, 137 wissenschaftliche Abhandlungen, 21 Nekrologie, Gedächtnisreden und allgemeine Schriften, zusammen 223; davon stammen 154 aus seinen Berliner Jahren. Aus seinem Laboratorium in Holland stammen außerdem noch 68, aus dem Berliner 38 Veröffentlichungen seiner Mitarbeiter.

An Ehrungen hat er empfangen: 52 Ehren- und Mitgliedschaften wissenschaftlicher Gesellschaften, 10 Ehrendoktorate, 5 Medaillen, 7 Orden und 1901 den ersten Nobelpreis für Chemie.

Wir verfolgen die Lebensschicksale und die Leistungen einmaliger Geistesheroen aus Bewunderung und aus Dankbarkeit für das, was sie uns an Wertvollem hinterlassen haben, wir tun es aber auch, um aus der Geschichte Lehren für uns selbst zu entnehmen. *van't Hoff* entstammt einem kinderreichen Geschlecht und er hatte das Glück, Eltern zu haben, die seine Fähigkeiten entwickelten und seine Selbsterziehung mit Güte und Klugheit lenkten. Denn diese ist die wertvollste Schule des Menschen in jedem Alter und in jeder Lebenslage. Er hatte auch das Glück, die vortrefflichen höheren Bürgerschulen Hollands besuchen zu können. Aus einer fröhlichen Jünglingszeit kommt er, der Frühreife, fast plötzlich in seine geniale Schaffensperiode, die ihn unbarmherzig fast zwei Jahrzehnte be-

herrscht. Wir lernen, wieso eine einzigartige, der geistigen Arbeit ganz hingebene starke Persönlichkeit besonders empfindlich gegen Bitternisse ist, die eine nichtverstehende Staats- und Verwaltungsordnung hervorruft, und erleben an *van't Hoff* selbst, wie die Erlösung von diesem Druck ihm die Wohltat der Befreiung von schwerster Depression bringt. *Althoff* ist es zu danken, daß er einem *van't Hoff* großzügig über alle Bedenken hinweg eine Stellung und eine Tätigkeitsmöglichkeit gab, die ihn nach Berlin brachte und ihn uns und der Welt noch anderthalb Jahrzehnte lang erhalten hat. Er hat es reich vergolten. So können wir ihm mit größtem Stolz und tiefster Dankbarkeit zu seinem hundertsten Geburtstage als einem der unsrigen unsere Huldigung darbringen, sein Land und sein Volk beglückwünschend, daß es ihn zu einem seiner allergrößten naturwissenschaftlichen Gelehrten zählen darf.

Zum Schlusse sei noch kurz auf *van't Hoff* selbst in seiner Berliner Zeit zurückgekommen. *van't Hoff* war vielseitig begabt. Neben seiner Muttersprache und Deutsch beherrschte er vollkommen Englisch und Französisch. Er war vielseitig gebildet und interessiert, sehr belesen, dabei konnte er von einer bestrickenden Liebenswürdigkeit sein. Es ist daher nicht anders zu erwarten, als daß man ihn gern und oft zum Präsidenten gelehrter Gesellschaften wählte.

Zweimal war *van't Hoff* Präsident der *Deutschen Chemischen Gesellschaft* 1901 und 1905. Zu ihrem Ehrenmitgliede war er schon 1889, also siebenunddreißigjährig, ernannt worden. — Ehrenmitglied des *Vereins Deutscher Chemiker* wurde er 1906. — Er war Präsident der *Bunsengesellschaft*, der Naturforscher- und Ärzteversammlung, des *Vereins Deutscher Chemiker*. — *van't Hoff* besuchte gerne wissenschaftliche Kongresse, er hatte dies in seiner Tätigkeit in Holland allzu schmerzlich entbehrt, 1901 wurde er nach Chicago, dann nach St. Louis eingeladen.

Er besuchte regelmäßig die Sitzungen der Akademie und trug dort laufend die Fortschritte seiner Untersuchungen vor; 52 sind es in 10 Jahren gewesen. Zwei Auflagen erlebten seine „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie“. Sie sind geschrieben auf Grund seiner Amsterdamer Vorlesungen und seiner einstündigen Vorlesung an der Universität Berlin. Reich, überreich ist die von ihm in Berlin geleistete Arbeit.

Das wissenschaftliche Leben in Berlin war damals, besonders auf den Gebieten der Chemie und Physik, außerordentlich rege, und klangvolle Namen in großer Zahl waren dort versammelt. Es sei nur an einige erinnert, so an: *Emil Fischer*, *C. Liebermann*, *H. Landolt*, *O. N. Witt*, *Max Planck*, *Wa. Nernst*, *Slaby*, *E. du Bois Reymond*, *C. Gabriel*, *W. Bezoil*, *Fr. Kohlrausch*, *E. Warburg*, *E. Goldstein*, *R. Börnstein*, *P. Drude*, *H. Rubens*, von jüngeren Chemikern *A. Stock*, *Wa. Roth*, *O. Ruff* und viele andere.

Menschen, die vom Dämon der wissenschaftlichen Geistesarbeit ganz besessen sind, können, im landläufigen Sinne, nicht ausgeglichene Persönlichkeiten sein. Für das Tagtägliche fehlt ihnen die Frische des freien Geistes, und im Menschlichen handeln sie nach der ihnen gewordenen Natur. In den Lebensbeschreibungen wird in der Regel denen ihrer Lebensäußerungen Aufmerksamkeit geschenkt, die der großen Allgemeinheit Fortschritt und Nutzen bringen. Wir kümmern uns zu wenig um den Menschen selbst und sind gewohnt, in den Biographien nur Gutes zu finden oder irgendwelche erheiternden menschlichen Schwächen.

Aus den Briefen, Reden, Schriften *van't Hoff's* könnte man viele Aussprüche, geistreiche Bemerkungen, kritische Äußerungen entnehmen, die uns zeigen, welch ein Mensch er im Fühlen war. Seine Grundnatur war eine sehr gütige und herzliche. Als er den Nobelpreis erhielt, schreibt ihm seine Mutter, zu der er ein schönes menschliches Verhältnis hatte, er möge ihn für wissenschaftliche oder wohltätige Zwecke nobel verwenden. Er hat es sehr reich getan.

Den so viel jüngeren Mitarbeitern hat er niemals erwidert, ihre Behauptungen seien falsch, sondern immer gefragt: „*Warum denken Sie so?*“, eine gütige und pädagogisch außerordentlich heilsame Art der Fragestellung. So

ließe sich noch vieles sagen von seiner Abneigung gegen Polemiken, von seiner Liebenswürdigkeit, von seinen anregenden Gesprächen, aber er mußte zu diesen aus seinem Sinn herausgerissen werden. Daher seine Freude in Berlin an wissenschaftlichen Tagungen, an gelehrten Sitzungen, an Reisen. Wenn er an Sonntagen abends offenes Haus und Gäste hatte, da konnte man ihn in Gedanken vertieft mitunter auf dem Flur auf und ab gehen sehen, bis ihn eine der Töchter holte und er mit seinem so viel Geist ausstrahlenden Gesicht als liebenswürdigster Gastherr zu der schon versammelten Gesellschaft trat. So möge er uns immer erscheinen.

Die Zeit läßt Grundmauern immer tiefer und tiefer sinken, sie drohen unter den auf ihnen errichteten, mit der Zeit immer höher, größer und prächtiger geführten Bauten

der Vergessenheit anheimzufallen. Der Bau kann zum Teil einstürzen, waren die alten Grundmauern aber fest und wohlgefügt, so wird auf ihnen ein neuer Bau wieder emporgerichtet. Wir haben die Pflicht, an diese tragenden Grundmauern zu denken, nicht aus Freude an Antiquitäten, sondern weil wir nur aus ihnen erkennen können, wieso und warum der ganze Bau steht, und weil wir auch die Pflicht haben, mit dankbarem Sinn der genialen Baumeister zu denken, die sie entworfen und so unerschütterlich begründet haben. So mögen diese bescheidenen Worte der Huldigung für *van't Hoff* zu seinem 100. Geburtstage aufgefaßt werden, der der Chemie und Physik vier fundamentale Gedanken geschenkt hat, die heute noch Grundlagen unseres Wissens sind und in weiter, weiter Zukunft es noch bleiben werden.

[A 484]

## Theorie und Praxis der Sandmeyerschen Reaktion

Von Doz. Dr. EMANUEL PFEIL

Chemisches Institut der Universität Marburg

Englische und deutsche Arbeiten haben den Mechanismus der präparativ wichtigen Sandmeyerschen Reaktion weitgehend aufgeklärt. Danach beginnt die Umsetzung mit der Bildung eines Primärkomplexes aus Diazonium-Ion und Kupfer(I)-halogenid. Die Abspaltung des molekularen Stickstoffs wird durch das lockere Elektron des Kupfersalzes eingeleitet. Obwohl die Reaktion in radikalischen Stufen abläuft, kommt es doch in keiner Phase zur Abspaltung von freien Radikalen, welche nach der älteren Auffassung die Ursache der nebenher gebildeten Azo-Substanz und Diphenyl-Derivate sein sollten.

Vor nunmehr beinahe 70 Jahren entdeckte *T. Sandmeyer*<sup>1)</sup> bei dem Versuch, Kupferacetylid mit Diazoniumsalzen umzusetzen, die nach ihm benannte Reaktion. Als „Sandmeyersche Reaktion“ soll dabei hier nur der unter der katalytischen Mitwirkung von Metallsalzen, speziell Kupfer(I)-Verbindungen, eintretende Ersatz der Diazonium-Gruppe durch Halogen oder Pseudohalogen verstanden werden. Die nicht katalysierte Umsetzung, die bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Diazonium-Lösungen ebenfalls zu Halogenarylen führt, gehorcht einem anderen Mechanismus und wird daher zweckmäßig nicht als „Sandmeyersche“ Reaktion bezeichnet.

Bei dem steigenden Interesse an den Mechanismen organischer Reaktionen konnte es nicht ausbleiben, daß die Sandmeyersche Reaktion an mehreren Stellen gleichzeitig bearbeitet wurde. So ist diese von *W. Waters*, von *H. Hodgson* und seiner Schule, von *W. A. Cowdrey* und *D. S. Davies* und von unserem Arbeitskreis untersucht worden; ihr Verlauf darf in allen wesentlichen Teilen als gesichert angesehen werden.

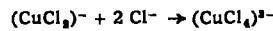
### Der Katalysator

Bei älteren kinetischen Untersuchungen<sup>2)</sup> hatte es sich schon herausgestellt, daß es sehr schwer ist, Bedingungen zu finden, unter denen die Sandmeyersche Reaktion einigermaßen einheitlich abläuft. Immerhin steht seit den Untersuchungen von *P. Waentig* und *J. Thomas*<sup>3)</sup> fest, daß es sich um eine katalysierte Reaktion handelt, die unter günstigen Bedingungen dem Zeitgesetz der Reaktionen erster Ordnung gehorcht. Der reguläre Ablauf der Um-

setzung wird jedoch durch Nebenreaktionen stark beeinflußt. Dieses Ergebnis wurde in neuerer Zeit mehrfach bestätigt<sup>4,5)</sup>.

Ganz besonders auffällig ist der ebenfalls schon von *P. Waentig* und *J. Thomas* beobachtete Einfluß der Salzsäure-Konzentration, mit deren Ansteigen die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark abfällt. *W. A. Cowdrey* und *D. S. Davies*<sup>4)</sup> und unabhängig davon *E. Pfeil* und *O. Velten*<sup>5)</sup> zeigten, daß die Chlor-Ionen der Salzsäure das wirksame Agens sind. Die Wasserstoff-Ionen bleiben in weiten Grenzen ohne Einfluß. Der Zusatz von Halogen-Ionen macht offenbar den Katalysator unwirksam; da die Geschwindigkeit der Reaktion etwa umgekehrt proportional dem Quadrat der Halogenionen-Konzentration ist, müssen an der Hemmung des Katalysators zwei Ionen beteiligt sein.

*W. A. Cowdrey* und *D. S. Davies* nehmen auf Grund von Löslichkeitsmessungen an, daß bei der Auflösung von Kupfer(I)-chlorid in Salzsäure das komplexe Anion  $(\text{CuCl}_4)^{3-}$  gebildet wird. Da in dem von ihnen untersuchten Konzentrationsbereich vorwiegend quadratische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Chlorionen-Konzentration herrscht, schließen sie, daß der Komplex  $(\text{CuCl}_2)^{-}$  der eigentliche Katalysator der Sandmeyerschen Reaktion sein müsse, und formulieren die Hemmungsreaktion:



Allerdings stehen die Ergebnisse von *W. A. Cowdrey* und *D. S. Davies* in direktem Gegensatz zu allen anderen Angaben in der Literatur, welche darin übereinstimmen, daß in salzsäuren Lösungen des Kupfer(I)-chlorids, zum mindesten in den von den genannten Autoren untersuchten

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1633, 2650 [1884].

<sup>2)</sup> G. Heller u. W. Tischner, diese Ztschr. 23, 389 [1910]; G. Heller, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 250 [1911].

<sup>3)</sup> Ebenda 46, 3923 [1913].

<sup>4)</sup> W. A. Cowdrey u. D. S. Davies, J. Chem. Soc. [London] Suppl. Issue 1, 1949, 48.

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. 562, 163 [1949]; 565, 183 [1949].