

CHARLES FRIEDEL.

Wehmüthig, und doch von Dank und Verehrung erfüllt, möchte ich hier ein Blatt der Erinnerung dem Freunde und Mitarbeiter widmen, dem Manne, an dessen Seite ich 18 Monate in emsiger, rastloser Arbeit gestanden, der mir, dem Jüngeren, bald Lehrer, bald Freund, den Genuss des glücklichen Forschens verschaffte, und den ich in dieser Zeit kennen lernte als einen Menschen von edelstem Charakter, von reinsten Frömmigkeit, von innigster Güte, beseelt von einem energischen Forschungstrieb und ausgestattet mit Allem, was zum Erfolg führt: hervorragende Kenntnisse, scharfe Beobachtungsgabe, besonnenes Urtheil, zähe Geduld und eine glückliche Hand.

Wir arbeiteten damals ganz allein in einem sehr einfach ausgestatteten Raume der Ecole des Mines. Kein Assistent und nur zeitweise ein Diener standen uns zur Verfügung, Mittel waren nicht vorhanden: wir waren ganz auf uns selbst angewiesen. Die äusseren Bedingungen waren also nicht günstig, umso mehr schlossen wir uns aneinander an. Alles, was unsere Wissenschaft betraf, wurde sehr eingehend besprochen, aber auch vieles Andere eifrigst discutirt. Kein Gedanke des Einen blieb dem Andern fremd, aber trotz aller principiellen Verschiedenheiten in politischen und religiösen Fragen kam es niemals zu ernstlichen Differenzen, dazu war Friedel eine viel zu ruhige, besonnene und lebenswürdige Natur, die jeder etwas schroffen Aeusserung meinerseits, eine freundliche Seite abzugewinnen wusste.

Friedel war eine imponirende und bestrickende Persönlichkeit, deren Grundtöne, Intelligenz und Güte, glücklich gemischt sich Jedem offenbarten. Sein Bild von jener Zeit steht heute noch deutlich vor meinen Augen. Aber welche Veränderungen sind in den dazwischen liegenden 30 Jahren vor sich gegangen! Auch er ist davon nicht unberührt geblieben! Nach meiner Abreise aus Paris suchten wir unsere nahen Beziehungen durch eine eifrige Correspondenz aufrecht zu erhalten. Er kam zu mir nach Heidelberg, und wir fuhren zusammen nach Dresden zur Naturforscherversammlung. Nach der Uebergabe von Paris im Jahre 1871 suchte ich ihn in Strassburg auf. Während er in Paris eingeschlossen war, hatte er seine Frau



Charles Friedel

geb. am 12. März 1832, gest. am 20. April 1899.

verloren, die, eines Brustleidens wegen, ein südliches Klima aufgesucht hatte. Er war tief unglücklich, aber auch sehr erregt — und ganz ohne Missklang verlief diese Begegnung nicht. Später habe ich ihn noch wiederholt in Paris und Strassburg aufgesucht, nach Deutschland wollte er nach 1870 um keinen Preis mehr kommen. Unsere Anfangs sehr lebhaftes Correspondenz wurde mit den Jahren merklich ruhiger, und wenn sie auch niemals ganz einschlief, so wurden die Briefe doch inhaltsärmer und die seinigen enthielten zuletzt nur noch Klagen über seine Gesundheit und spärliche Nachrichten über die Familie.

Wenn ich daher jetzt die Feder ergreife, um das Lebensbild des Freundes zu entwerfen, so bin ich doch zunächst auf Berichte und Angaben Anderer angewiesen, und da mir diese nur sehr spärlich zugekommen sind¹⁾, so muss ich sehr fürchten, dass dem Bild die Unmittelbarkeit und Frische fehlt, und dass die Detailzeichnung verwischt und unklar ist.

Charles Friedel wurde am 12. März 1832 in Strassburg geboren. Sein Vater war dort Banquier, seine Mutter, Virginie Duvernoy, die Tochter des bekannten Mineralogen G. L. Duvernoy, Professor am Collège de France und am Musée d'histoire naturelle in Paris.

Seine Schulbildung empfing Friedel am protestantischen Gymnasium seiner Vaterstadt. Im Jahre 1849 erhielt er das Diplom eines Bachelier ès lettres, im Jahre 1850 das eines Bachelier ès sciences physiques. Dann hörte er ein Jahr lang naturwissenschaftliche Vorlesungen an der Strassburger Universität, wo damals u. A. Pasteur und Daubrée lehrten. Auf den Wunsch seines Vaters aber unterbrach er diese Studien und trat in das Geschäft desselben, das er später übernehmen sollte. Allein es zeigte sich sehr bald, dass er dafür nicht geeignet und dass seine Neigung zu den Naturwissenschaften so ausgesprochen war, dass der Vater ihm die Fortsetzung seiner Studien gestatten musste, obgleich er der einzige Sohn war, und deshalb der Fortbestand des Geschäfts in Frage gestellt wurde.

Im Jahre 1852 geht er nach Paris zu seinem Grossvater Duvernoy und erhält schon im Jahre 1853 das Diplom eines Bachelier ès sciences mathématiques. Nun besucht er die Vorlesungen an der Sorbonne und erwirbt sich dort zunächst 1854 den Grad

¹⁾ Nach einer privaten Mittheilung Hanriot's ist Friedel's Haus, Rue Michelet 9. kurze Zeit nach seinem Tode und während der Abwesenheit der Familie, von unbekannten Menschen durchsucht worden, die alle Briefe, Documente u. dergl. zerstört haben.

eines licencié ès sciences mathématiques und später 1855 den eines licencié ès sciences physiques.

Damals war sein Lieblingsfach die Mineralogie, der er auch bis an sein Ende treu blieb, wenn auch seine bedeutendsten Forschungen auf dem Gebiete der Chemie liegen, der er sich aber erst später zuwandte. So erklärt es sich, dass er auf Vorschlag Sénarmont's im Jahre 1856 zum Conservator an der Mineraliensammlung der Ecole des Mines ernannt wird, welche Stellung er bis zum Jahre 1870 inne hat. Nach dem Neubau der Ecole des Mines am Boulevard Sébastopole erhielt er dort eine Privatwohnung, und im Jahre 1866 auch ein kleines Privatlaboratorium.

Seine neue Stellung war weit entfernt, seine ganze gewaltige Arbeitskraft in Anspruch zu nehmen, und so benutzt er die ihm bleibende Musse, um sich in der Chemie, die er bisher nur als Nebenfach behandelt hatte, weiter auszubilden. Sein Landsmann Wurtz war wenige Jahre vorher (1853) Professor an der Ecole de Médecine geworden und hatte dort ein, wenn auch bescheidenes, Unterrichtslaboratorium für Chemiker eingerichtet, das sich sehr bald eines grossen Rufes zu erfreuen hatte. Dort fing er an zu arbeiten, und dort hat er auch seine berühmten Untersuchungen über die Ketone ausgeführt. Zwischen Lehrer und Schüler entwickelte sich sehr bald ein sehr reges Freundschaftsverhältniss, das bis zu Wurtz' Tod dauerte, dem Friedel in seiner Biographie ein rührendes Denkmal der Liebe und Verehrung setzte.

Wurtz, der immer erst nach 10 Uhr in's Laboratorium kam, war gewohnt, uns Alle dort versammelt zu finden. Seine erste Frage galt aber stets Friedel, und nie machte er eine Beobachtung von einiger Wichtigkeit, ohne dass sofort durch das ganze Laboratorium der Ruf erscholl: »Où est ce bon Friedel?« Nicht nur, dass Wurtz das Bedürfniss hatte, von allem Wichtigen Friedel Mittheilung zu machen, sehr oft auch war es Friedel's Hülfe, die er wünschte. Wurtz hatte bei seiner grossen Lebendigkeit häufig kleine Unfälle, und da war es immer Friedel mit seiner Ruhe und Geschicklichkeit, der den Schaden repariren musste.

Aber nicht nur Wurtz stand er nahe, er war Allen im Laboratorium ein treuer Helfer und Berather, und Keiner konnte sich rühmen, so beliebt zu sein wie er. Alle wandten sich in schwierigen Fragen an ihn, wenn der »patron« nicht da war, da Jeder von seiner unermüdlichen Güte, von seiner Rechtschaffenheit und seiner ausserordentlichen Geschicklichkeit überzeugt war.

Im Jahre 1856 verheirathete er sich mit Mlle. Emilie Koechlin aus Mülhausen. Der Ehe, die eine ausserordentlich glückliche war, entsprossen 5 Kinder, ein Sohn und 4 Töchter, von denen allerdings die zweite Tochter mit 3 Jahren starb. Die anderen Töchter sind

verheirathet, die älteste hat aber schon früh ihren Mann verloren. Der Sohn Georges ist seit einigen Jahren Professor der Mineralogie an der Ecole des Mines in St. Etienne bei Paris.

Frau Friedel war nicht nur eine liebevolle Gattin, eine vorzügliche Mutter und Hausfrau, sie hatte denselben tief religiösen Sinn wie ihr Gatte und verwandte einen grossen Theil ihrer freien Zeit auf die Armenpflege, wobei sie übrigens von ihrem Gatten auf das Thatkräftigste unterstützt wurde.

Leider war die Ehe nicht von langer Dauer. Frau Friedel war eine zarte Frau, die frühe zu kränkeln begann. Im Jahre 1870 suchte sie Heilung von einem beginnenden Lungenleiden in Montreux, leider ohne Erfolg. Sie ist dort, wie schon erwähnt, während der Belagerung von Paris gestorben.

Das war für Friedel ein harter Schlag, und nicht nur für ihn, sondern auch für die Kinder, ein unersetzlicher Verlust. Die Sorge um diese und deren Erziehung veranlassten ihn, im Jahre 1873 eine zweite Ehe einzugehen, und zwar wählte er eine Freundin seiner ersten Frau, Frl. Louise Combes, Tochter des bekannten Ingenieur und Director der Ecole des Mines, der im Jahre vorher gestorben war. Sie stand dem Hause schon lange nahe und hatte mit ihnen gemeinschaftlich Wohlthätigkeit geübt und gepflegt. Aus dieser Ehe wurde ihm 1874 noch ein Sohn geboren.

Unterdessen hatte sich Friedel's Stellung wesentlich gebessert. Im Jahre 1871 wurde er nach dem Rücktritt von Des Cloizeaux mit dessen Vorlesungen an der Ecole normale betraut und bald darauf zum Maitre de Conférences daselbst ernannt. 1876 wird er Professor der Mineralogie an der Sorbonne und 1884, nach Wurtz' Tod, erhält er den Lehrstuhl für organische Chemie an der ersten Universität Frankreichs.

Die Einrichtungen des Laboratoriums waren zunächst sehr ungenügend, doch durch den Neubau, der aber erst in den neunziger Jahren vollendet wurde, werden seine Wünsche wenigstens grösstentheils befriedigt.

An der Sorbonne wurde er Chef d'Ecole; dort hat er eine grosse Zahl von Schülern herangebildet, die mit Begeisterung und Verehrung ihm anhängen und seinen Tod als den des Führers und Meisters tief beklagen. Er war ihnen nicht nur in allen wissenschaftlichen Dingen ein treuer Berather, sie verehrten in ihm einen zweiten Vater, der seine Fürsorge auch auf ihr privates Wohl ausdehnte.

Die Stellung, die Friedel als Professor der Sorbonne und Director eines grossen Laboratoriums einnahm, war eine hervorragende, und gross war sein Einfluss, den er ausüben konnte, da er seit Frémy's Tod Senior der chemischen Section in der französischen

Akademie wurde, in die er schon 1878 gewählt worden war. Aber er hat es stets verschmäht, eine grössere politische Rolle zu spielen. Umsomehr aber hat er gewirkt, und überall da hat er seinen ganzen Einfluss eingesetzt, wo er als Fachmann und feuriger Patriot die Ueberzeugung hatte, dass etwas geleistet werden müsse. Namentlich sind es zwei Schöpfungen, die speciell seiner Initiative entsprungen sind. Die eine, l'Ecole Alsacienne, welche schon 1871 in's Leben trat, war eine Schule für den Secundärunterricht, die besser als die »lycées« für die moralische und körperliche Erziehung der Kinder sorgen und diesen liberalere und rationellere Anschauungen beibringen sollte. Friedel war von Anfang an Administrator der Schule und blieb Mitglied des Aufsichtsraths derselben bis zu seinem Tode. Die zweite Schöpfung, die aus denselben Gesichtspunkten hervorgegangen ist, wonach eine Reorganisation der ganzen Bildungs- und Unterrichts-Verhältnisse Frankreichs vorgenommen werden müsse, um das durch den Krieg geschwächte Land zu stärken und gegen neue derartige Krisen zu schützen, war die Einführung des praktischen Unterrichts der angewandten Chemie an der Sorbonne. Welche Kämpfe und Schwierigkeiten ihm hier in den Weg gelegt wurden, kann der ermessen, der ähnlichen Zielen an einer deutschen Universität nachstrebte. Es ist kein Zweifel, dass sein von Hause aus so kräftiger Körper durch die mit diesen Aufregungen verbundenen, seelischen und physischen Anstrengungen sehr gelitten hat, und dass sein Herzleiden und sein früher Tod damit zusammenhängen. Erst nach jahrelangen Kämpfen mit der »Faculté« ist es ihm gelungen, diese von der Richtigkeit seiner Ansichten zu überzeugen, und das Parlament und die Regierung für dieselben zu gewinnen, sodass die Einrichtung 1896 in Kraft trat. Was er damit wollte, brauche ich dem Leserkreis der »Berichte« kaum auseinanderzusetzen: er wollte der Technik ein für diesen Beruf wissenschaftlich und praktisch durchgebildetes Material an jüngeren Leuten liefern, welches diese in Stand setzen sollte, besser als bisher die Concurrenz des Auslandes zu überwinden. Es waren also zwei Factoren, von denen er eine Wiedererstarkung seines geliebten Vaterlandes erwartete: Hebung der sittlichen und physischen Kräfte der Jugend und Aufschwung der Industrie.

Sehr viel Zeit widmete er auch der Société chimique, deren Sitzungen er fast regelmässig beiwohnte und die ihn viermal zu ihrem Präsidenten wählte. Auch war er schon als Präsident für das Ausstellungsjahr 1900 designirt. Dies war der wohlverdiente Dank sowohl für seine wissenschaftlichen Arbeiten, die er fast alle in der Gesellschaft vortrug, als auch für die Sorge, die er an den finanziellen Verhältnissen derselben nahm und die er in Gemeinschaft mit seinem Freunde Scheurer-Kestner günstig dadurch zu gestalten

wusste, dass er die Anregung gab zu der Sammlung eines Kapitals, welches die Industriellen Frankreichs der »Gesellschaft« überwiesen.

Schliesslich muss hier der zeitraubenden Anstrengungen gedacht werden, die er sich zur Herstellung einer neuen Nomenclatur gab.

Auf dem Chemikercongress, der 1889 in Paris tagte, war eine Commission gewählt worden, die sich mit einer Reform der chemischen Nomenclatur beschäftigen sollte. Von dieser wurde er zum Präsidenten ernannt, und so präsidirte er auch dem chemischen Congress in Genf 1894, wo die Principien einer rationellen Nomenclatur wenigstens für einen Theil der organischen Chemie festgelegt wurden.

Schon damals war er leidend und den grossen Anstrengungen seiner vielseitigen Thätigkeit kaum mehr gewachsen. Hätte er Schonung gekannt, so wäre ihm vielleicht ein längeres Leben beschieden gewesen. Er aber hatte Freunden gegenüber erklärt, dass er im Beruf event. während seiner Thätigkeit sterben wolle. Fast hätte sich das Letztere wirklich ereignet, da er in den letzten Monaten seines Lebens häufig mit Herzschwächen zu kämpfen hatte. Ein solcher Anfall befel ihn im März 1899 im Laboratorium und war so heftig, dass man ihn verloren gab. Er raffte sich aber wieder auf und reiste wie meist im Frühjahr zu einer seiner Töchter nach Montauban, die dort an einen Professor verheirathet war; dort aber ist er, umgeben von den Seinigen, am 20. April 1899 einem neuen Anfall erlegen.

Nach diesem kurzen Lebenslauf komme ich zu meiner eigentlichen Aufgabe, der Darstellung der wissenschaftlichen Leistungen Friedel's.

Diese lassen sich in 6 Gruppen theilen:

1. Untersuchungen über Ketone.
2. Arbeiten über Silicium und Titan.
3. Synthese des Glycerins.
4. Neue allgemeine Methode der Synthese in der aromatischen Reihe.
5. Kleinere chemische Arbeiten.
6. Mineralogische Untersuchungen.

1. Untersuchungen über Ketone. 1857—1866.

Als Friedel 1857 seine Arbeiten über die Ketone begann, war die Constitution derselben nur sehr ungenügend bekannt. Chancel hatte 1845 die Ketone den Aldehyden an die Seite gestellt¹⁾, indem er die Analogie ihrer Bildungsweisen hervorhob.

Zu Gunsten dieser Auffassungsweise mehrten sich die Gründe: Seit Langem wusste man²⁾, dass bei der trocknen Destillation essig-

¹⁾ Compt. rend. 20, 580.

²⁾ Vergl. Kopp, Gesch. d. Chem. 4, 342.

saurer Salze ein eigenthümlicher Körper entstehe, dessen Zusammensetzung von Liebig¹⁾ und Dumas²⁾ festgestellt worden war und den man Aceton nannte. Williamson verallgemeinerte diese Bildungsweise, er entdeckte 1851 die gemischten Ketone durch Destillation von Gemengen fettsaurer Salze³⁾. Im Jahre 1855 zeigte Piria⁴⁾ und etwa gleichzeitig auch Limpricht⁵⁾, dass durch Destillation eines Gemenges von fettsauren mit Ameisensauren Salzen Aldehyde entstehen. Schon vorher hatte Bertagnini die bemerkenswerthe Eigenschaft der Aldehyde, sich mit Bisulfiten zu vereinigen, kennen gelehrt⁶⁾ und Limpricht hatte nachgewiesen, dass sich die Ketone ebenso verhalten⁷⁾. Städeler zeigte schliesslich, dass weitere Analogien zwischen Ketonen und Aldehyden in der Additionsfähigkeit beider Körpergruppen für Blausäure⁸⁾ und in ihrem Verhalten gegen Ammoniak gefunden werden können.

In jener Zeit fasste man, diesen Analogien entsprechend, nach dem Vorgang Gerhardt's⁹⁾, die Ketone als Aldehyde auf, in denen ein Wasserstoffatom durch ein Alkyl ersetzt sei. Kekulé nennt sogar noch 1859 die Ketone Aetherarten der Aldehyde¹⁰⁾, schreibt aber die richtige Formel $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$.

Kolbe ist dagegen in seiner berühmten Abhandlung von 1860 der heutigen Auffassung sehr nahe gekommen¹¹⁾, wurde aber wegen seiner eigenthümlichen Schreibweise nur von Wenigen, wenn überhaupt, verstanden. Er hat aber damals mit grosser Bestimmtheit die Entdeckung der secundären und tertiären Alkohole vorausgesagt und angegeben, dass durch Oxydation der secundären Alkohole Ketone entstehen müssen. Freilich hat er nicht gewusst, in welcher Weise solche Alkohole hergestellt werden sollten.

Ich glaube also, dass man, ohne Kolbe zu nahe zu treten, sagen kann, dass erst durch Friedel die Constitution der Ketone festgestellt wurde.

Zunächst studirt Friedel das Verhalten der Ketone gegen Phosphorpentachlorid und zeigt, dass sie sich ebenso wie die Aldehyde verhalten¹²⁾. Cahours hatte aus Benzaldehyd das Benzalchlorid gewonnen¹³⁾, und Friedel weist nach, dass auch bei den Ketonen zu-

¹⁾ Ann. d. Chem. 1, 223.

²⁾ Ann. d. Chem. Phys. (2) 49, 208.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 4, 238.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 100, 104.

⁵⁾ Ann. Chem. 97, 368.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 85, 179, 268.

⁷⁾ ibid. 93, 238.

⁸⁾ ibid. 111, 320; vergl. Winkler, ibid. 18, 310 u. Liebig, ibid. 18, 319.

⁹⁾ Lehrbuch I, 700.

¹⁰⁾ Lehrbuch I, 606.

¹¹⁾ Ann. d. Chem. 113, 305.

¹²⁾ Compt. rend. 45, 1013. Ann. d. Chem. 112, 236.

¹³⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 23, 329. 1848.

nächst eine Vertretung des O durch Cl_2 erfolgt, und so bei dem Aceton das sogenannte Methylchloracetal, isomer dem Propylenchlorid, gebildet wird. Dasselbe verliert leicht Salzsäure und liefert Chlorpropylen. Aehnlich vollzieht sich die Reaction bei dem Butyron, dem Acetophenon und dem Methylpropylketon, die Friedel nach Williamson's Methode kurz vorher entdeckt hatte.

Friedel schliesst aus diesen Versuchen mit Recht, dass das Aceton nicht dem Typus H_2O , sondern dem Typus H_2 entspricht und schreibt es $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$. Nach ihm ist es keine ätherartige Verbindung, und für diese Ansicht findet er den endgültigen Beweis in seinem Verhalten gegen Natriumamalgam, was ihn zur Entdeckung des Isopropylalkohols, des ersten secundären Alkohols, führt (1862).

Wurtz hatte kurz vorher das Aethylenoxyd durch Natriumamalgam in Alkohol verwandelt, hatte aber diese wichtige Reaction nicht auf den Aldehyd ausgedehnt, weil er überzeugt war, dass dieser in der alkalischen Lösung verharzen würde. Friedel dagegen verwandelt Iso Valeral in Amylalkohol und Benzaldehyd in Benzylalkohol¹⁾, wobei er noch ausdrücklich nachweist, dass der Letztere nicht durch Spaltung des Aldehyds in Alkohol und Säure, sondern wirklich durch Wasserstoffaddition gebildet wird. Im Anschluss daran studirt er die Einwirkung des Natriumamalgams auf Aceton, wobei er den Isopropylalkohol erhält, dessen Alkoholnatur er bestimmt nachweist, und aus dem er durch Oxydation Aceton regenerirt²⁾. Er lässt die Frage nach der Identität seines Alkohols mit dem von Berthelot aus Propylen dargestellten³⁾ zunächst unentschieden, und erst nachdem Berthelot den Nachweis erbracht, dass beide Alkohole sich bei der Oxydation identisch verhalten⁴⁾, erkennt er die Identität an.

Durch diese Untersuchungen war die Natur des Acetons und der Ketone überhaupt endgültig festgestellt. Schon die Bildung des Dichlorpropans und des Monochlorpropens, von dem Friedel noch besonders die Identität mit der aus Propen gewonnenen Verbindung darthut, beweisen, wie Friedel auch hervorhebt, dass das Aceton keine ätherartige Verbindung sein kann, und ferner, wie wir heute sagen, dass die drei Kohlenstoffatome in directem Zusammenhang stehen⁵⁾. Diese Ansicht wird gestützt durch die Entstehung des Isopropylalkohols und durch den Nachweis, den Friedel im Jahre 1864 führt, dass das aus Aceton gewonnene Chlorpropen durch Natriumalkoholat in Allylen verwandelt wird.

¹⁾ Compt. rend. 55, 53. Bull. soc. chim. 1862, 18.

²⁾ Compt. rend. 55, 53, 60. Bull. soc. chim. 1863, 247; (2) 2, 82; 3, 250; 5, 322.

³⁾ Ann. Chim. phys. (3) 43, 399. ⁴⁾ Compt. rend. 57, 797.

⁵⁾ Vergl. auch Fittig (Ann. d. Chem. 133, 111).

Gleichzeitig mit dem Isopropylalkohol hatte Friedel Pinakon erhalten¹⁾, das kurz vorher von Fittig bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton entdeckt worden war²⁾, und das von ihm und Städeler³⁾ untersucht, dessen Constitution aber erst durch Friedel endgültig festgestellt wurde.

Dieser zeigt nämlich, dass das Pinakon durch Aufnahme von 2 H an 2 Moleküle Aceton entsteht und dass es ein ditertiäres Glykol mit sechs Kohlenstoffatomen ist. Er gewinnt daraus das Pinakolin, dessen Constitution aber erst viel später durch Butlerow's Arbeiten festgestellt wird.

An diese äusserst wichtigen und folgereichen Untersuchungen schliessen sich dann noch zwei Arbeiten, die er gemeinschaftlich mit Ladenburg ausführt, und von denen die erste die Herstellung eines Kohlenwasserstoffes bezweckt, dessen eines C-Atom mit allen vier Valenzen an Kohlenwasserstoffradicale gebunden ist, welches Ziel durch Behandlung von Methylchloracetol mit Zinkäthyl erreicht wird⁴⁾. Die zweite Untersuchung versucht die Isolirung des dem Methylchloracetol (Dichlor-2-propan) entsprechenden Propens, führt aber zu dem bereits bekannten Propen⁵⁾.

Alle diese Untersuchungen (mit Ausnahme der zwei in letzter Linie erwähnten) vereinigt Friedel im Jahre 1868, und diese bilden die erste These seiner Doctor dissertation, welche er dann im Februar 1869 vor der Examencommission, bestehend aus Delafosse, Desains und Sainte-Claire Deville, vertheidigt.

Untersuchungen über Silicium, gemeinschaftlich mit Crafts und Ladenburg 1863—1870.

Bei Beginn dieser Untersuchungen 1863 war man über das Atomgewicht des Siliciums noch nicht im Klaren. Gestützt auf Berzelius' Autorität hielten manche Chemiker an der Formel SiO_3 für Kieselsäureanhydrid und an dem Atomgewicht $\text{Si} = 21$ fest, obgleich die Bestimmung der Dampfdichte des Chlorsiliciums schon 1826 Dumas zur Aufstellung der Formeln SiCl_2 ($\text{Si} = 14$) oder SiCl_4 ($\text{Si} = 28$) bewogen hatte. Für diese Formulirung trat besonders Gaudin⁶⁾ ein, von dem die Dampfdichtebestimmung als beweisend angesehen wurde. Ein weiteres Argument für diese Auffassung ward von Marignac⁷⁾ gefunden durch den Nachweis des Isomorphismus zwischen Kieselfluor- und Zinnfluor-Verbindungen (1858). Nichtsdestoweniger hält Wöhler noch im Jahr 1857 an der Formel

¹⁾ Compt. rend. 60, 346.

²⁾ Ann. d. Chem. 110, 25; 114, 54.

³⁾ ibid. 111, 277.

⁴⁾ Compt. rend. 63, 1083.

⁵⁾ Bull. soc. chim. (2) 8, 146.

⁶⁾ Ann. chim. phys. 52, 125.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 107, 94.

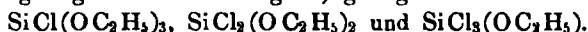
SiCl_3 fest, und Fehling schreibt im Handwörterbuch 1859 (Band VII, 971): Da manche Erscheinungen gegen die Formel Si_2O_4 sprechen, namentlich die einfachere Formel mancher Silicate, so wird das Aequivalentgewicht durchgängig zu $\text{Si} = 21$ angenommen.

Friedel hält durch die von Dumas und Marignac aufgefundenen Thatsachen den Nachweis für das Atomgewicht $\text{Si} = 28$ erbracht. Er will aber diese Auffassung durch chemische Gründe stützen und dies gelingt ihm vollständig, ja, seine Versuche führen ihn weit über das erste Programm hinaus. Es ergibt sich aus ihnen eine Analogie zwischen Silicium und Kohlenstoff, die in der Vierwerthigkeit beider Elemente keinen genügenden Ausdruck findet. Es gelingt nämlich der Nachweis, dass man organische Verbindungen herstellen kann, worin ein Theil des Kohlenstoffs durch Silicium ersetzt ist, und schliesslich wird durch die Entdeckung der Aethylreihe des Siliciums gezeigt, dass das Silicium, ebenso wie der Kohlenstoff, sich mit sich selbst verbinden kann. Freilich sind die meisten derartigen Siliciumverbindungen im Gegensatz zu den Kohlenstoffverbindungen sehr unbeständig, während sich die aus Silicium und Kohlenstoff hergestellten Körper beständig erweisen.

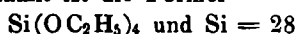
Die Arbeiten beginnen mit der Darstellung von Abkömmlingen des von Ebelmen ¹⁾ entdeckten Kieselsäureesters.

Zur Feststellung des Molekulargewichts desselben auf chemischem Wege wird Friedel durch Williamson's grundlegende Versuche geleitet.

Er lässt Chlorsilicium auf den Ester einwirken, wodurch ihm die Darstellung folgender Verbindungen ²⁾ gelingt:



Es ist also möglich, $\frac{1}{4}$ der vorhandenen OC_2H_5 -Gruppen durch Cl zu ersetzen und damit ist die Formel



endgültig bewiesen.

Aus diesen sog. Chlorhydrinen stellt er durch Behandlung mit Amylalkohol verschiedene Aethylamylester her, die neue Argumente für seine Ansicht liefern.

Ferner erhält er bei der Darstellung des Kieselsäureesters als Nebenproduct den Dikieselsäurehexäthylester, der bei Zugrundelegung des Atomgewichts $\text{Si} = 28$ der Formel $\text{Si}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ entspricht. Man versteht sehr leicht, wie ein solcher Körper aus $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ durch kleine Mengen von Wasser gebildet wird, während das Atomgewicht $\text{Si} = 21$, für diesen Hexäthylester zur unmöglichen Formel $\text{Si}_6\text{O}_8(\text{OC}_2\text{H}_5)_{18}$, also ad absurdum führt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 52, 324. und 57, 319.

²⁾ Friedel und Crafts, Compt. rend. 56, 590 und 60, 970.

Die rasche und endgültige Erledigung der gestellten Aufgabe erweckte den Wunsch, weiter in das Gebiet einzudringen und so wird jetzt nach dem Vorgang von Bunsen, Frankland, Löwig, Cahours u. A. versucht, Silicium-Aethyl und -Methyl darzustellen. Dies gelingt durch Behandlung des Chlorürs mit Zinkalkyl¹⁾. Schon die Beständigkeit des Siliciumäthyls, welches ohne Veränderung mit Alkalien gekocht werden kann und von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, giebt Veranlassung, dasselbe einem Kohlenwasserstoffe an die Seite zu stellen. Diese Analogie findet eine weitgehende Bestätigung bei der Untersuchung der Einwirkungsproducte durch Chlor. Hier wird nicht, wie bei der Behandlung des Arsenmethyls durch Chlor oder des Zinnäthyls durch Jod ein Alkyl durch ein Halogen vertreten, sondern es findet wie bei den Kohlenwasserstoffen Ersatz eines Atoms Wasserstoff durch 1 Atom Chlor statt. Trotz aller Schwierigkeiten gelingt es ihm, den Körper $\text{SiC}_8\text{H}_{19}\text{Cl}$ im reinen Zustand zu isoliren; er weist darauf hin, dass seine Zusammensetzung ein weiteres, schlagendes Argument zu Gunsten der Vierwerthigkeit des Siliciums und dessen Atomgewichts 28 ist, und verwandelt ihn mit Hilfe von Natriumacetat und Kali in den »Silicononylalkohol«, dessen Alkoholnatur durch eine Natriumverbindung bewiesen und der als ein Nonanol aufgefasst wird, dessen eines Kohlenstoffatom durch Silicium ersetzt ist.

Nachdem so die Natur des Siliciums definitiv festgestellt ist, musste gezeigt werden, dass alle Argumente, welche gegen die Vierwerthigkeit desselben geltend gemacht worden waren, auf Irrthum beruhen.

Da waren zunächst eine Reihe von Siliciumverbindungen, die Wöhler und Buff im Jahr 1857 dargestellt hatten und deren Formeln, an und für sich schon sehr unwahrscheinlich, mit dem Atomgewicht $\text{Si} = 28$ unvereinbar waren²⁾. Friedel beschliesst eine Wiederholung dieser Versuche, durch welche eine ganz andere Auffassung der Wöhler'schen Körper möglich wird³⁾.

Das von Wöhler und Buff erhaltene Chlorür entspricht in reinem Zustand der Formel SiCl_3H und wird als Siliciumchloroform angesprochen, es liefert durch Zersetzung mit Wasser bei 0° das Siliciumameisensäureanhydrid, $\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_2$, und durch Alkohol den dem Kay'schen Aether entsprechenden Silicoameisenester, $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Dieser geht durch Natrium in Siliciumwasserstoff, SiH_4 , über, der so zuerst in reinem Zustand erhalten wird.

¹⁾ Friedel und Crafts, Compt. rend. 61, 792; Bull. soc. chim. [2] 3, 356.

²⁾ Ann. d. Chem. 104, 94.

³⁾ Friedel und Ladenburg, Ann. d. Chem. 143, 118.

Ferner wird eine von Pierre erhaltene Verbindung revidirt, deren Formel zu SiCl_2S ($\text{Si} = 21, \text{S} = 16$) angegeben worden war ¹⁾. Die richtige Formel ist SiCl_3SH ($\text{Si} = 28, \text{S} = 32$), es ist ein Trichlormercaptan des Siliciums ²⁾, dessen chemische Natur namentlich durch Behandlung mit Brom festgestellt wird. Dabei entwickelt sich Bromwasserstoff und es bildet sich ein Chlorobromür des Siliciums, welches auch aus Siliciumchloroform und Brom entsteht. Interessant ist, dass die diesem Siliciummercaptan entsprechende Kohlenstoffverbindung erst viel später aufgefunden wurde.

Jetzt versucht Friedel, um die Analogie zwischen Kohlenstoff und Silicium noch weiter zu verfolgen, Verbindungen herzustellen, bei denen 2 Siliciumatome unter einander gebunden sind. Zunächst allerdings gelingt die Herstellung solcher Körper nicht. Beim Durchleiten von SiCl_4 durch glühende Röhren, wirkt der Sauerstoff des Porzellans oxydirend, und es bildet sich Si_2OCl_6 , ein Siliciumoxychlorür ³⁾, das durch Alkohol in den schon oben erwähnten Siliciumhexäthylester und durch Zinkäthyl in Siliciumtriäthoxyd, $\text{Si}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_6$, übergeht, das schon bei der Darstellung des Siliciumäthyls beobachtet worden war.

In jener Zeit hatte Friedel das Jodsilicium, Si_2I_6 , und das Siliciumjodoform, SiH_3J , dargestellt und näher untersucht ⁴⁾. Das Erstere lieferte schliesslich das Material zur Gewinnung der Aethylreihe des Siliciums. Bei der Einwirkung von »molekularem Silber« geht es bei 300° in Siliciumhexajodür über ⁵⁾, aus dem durch Brom und Sublimat die entsprechenden Brom- und Chlor-Verbindungen und durch Wasser die Siliciumoxalsäure, $\text{Si}_2\text{O}_4\text{H}_2$, hergestellt werden. Durch Zinkäthyl entsteht das Siliciumhexäthyl, $\text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$, eine bei 250° unzersetzt siedende, sehr beständige Flüssigkeit.

Noch einer Untersuchung will ich hier gedenken, die schon etwas früher ausgeführt wurde und auch zu interessanten Resultaten führte. Aus dem Monochlorhydrin des Kieselsäureesters (s. o.) wird durch Zinkäthyl und Natrium ein Analogon des Silicoameisenesters, der dreibasische Silicopropionsäureester, $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, dargestellt ⁶⁾. Die Verseifung dieses Esters, die Gewinnung der reinen Silicopropionsäure, bot grosse Schwierigkeiten, sie gelang erst durch Anwendung einer originellen Methode. Der Ester wurde nämlich durch Erhitzen

¹⁾ Ann. d. Chem. 64, 259.

²⁾ Friedel und Ladenburg, Ann. d. Chem. 145, 174.

³⁾ Friedel und Ladenburg, Compt. rend. 66, 530; Ann. d. Chem. 147, 355.

⁴⁾ Friedel, Bull. soc. chim. [2] 9, 1.

⁵⁾ Friedel und Ladenburg, Ann. d. Chem. 203, 241.

⁶⁾ Friedel und Ladenburg, Ann. d. Chem. 159, 259.

mit Acetylchlorid in ein Chlorür, $\text{SiC}_7\text{H}_5\text{Cl}_3$, verwandelt, aus dem durch Wasser die Silicopropionsäure, $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$, entsteht.

An diese Versuche über Silicium schliessen sich solche über Titan an, die 1875 und 1876 gemeinschaftlich mit Guérin ausgeführt wurden, aber keine so glänzenden Resultate, wie jene lieferten. Es soll daher nur kurz über sie referirt werden.

Zunächst wird gezeigt ¹⁾, dass Titantetrachlorid verhältnissmässig leicht aus einem Gemenge von Titansäure (Rutil) und Kohle durch Chlor bei Weissgluth entsteht. Durch Erhitzen desselben mit molekularem Silber wird daraus das Hexachlorid, Ti_2Cl_6 , gewonnen. Dies aber konnte nicht isolirt werden, da es, den Angaben von Ebelmen entgegen, nicht unzersetzt destillirbar ist, sondern sich dabei in das Tetrachlorid und ein Dichlorid, TiCl_2 oder Ti_2Cl_4 , zerlegt. Auch das Letztere ist schwer rein zu erhalten und wird durch ein Bromadditionsproduct TiCl_2Br_2 , eine bei 176° siedende Flüssigkeit, näher charakterisirt.

In derselben Abhandlung wird dann noch ein zweites, bei 154° siedendes Chlorbromür, TiCl_3Br , beschrieben, das aus dem Hexachlorid durch Brom entsteht, ferner ein Oxychlorür, TiO_2Cl_2 , das leicht aus Titandioxyd bei der Einwirkung von Wasserstoff und Titantetrachlorid entsteht. Auch ein Sesquioxyd des Titans wird dargestellt, welches mit dem Eisenoxyd isomorph ist und daher eine bedeutsame Ergänzung der natürlichen Titanoxyde bildet.

Er beschäftigt sich ferner mit den Verbindungen des Titans mit Stickstoff ²⁾ und zeigt, dass nur 2 solche Verbindungen existiren: Ti_3N_4 , das schon von Liebig erhalten worden war und das er in kupferrothen Krusten gewinnt. Beim Glühen im Wasserstoffstrom verwandelt es sich in Ti_2N_2 , welches auch bei der Einwirkung von NH_3 auf Titansesquioxyd gebildet wird.

III. Synthese des Glycerins,

z. Th. gemeinschaftlich mit Silva 1871—1873.

Im Anschluss an seine Versuche mit Aceton studirt Friedel die Einwirkung des Chlors und des Chlorjods auf Isopropylchlorid, Chlorpropylen, Allylchlorid, Allyljodid, Chloroform etc. ³⁾. Durch diese Versuche, auf die näher einzugehen keine besondere Veranlassung vorliegt, gewinnt er die Ueberzeugung, dass es möglich sein müsse, das Glycerin, das bis dahin allen Bemühungen, es synthetisch darzustellen, widerstanden hatte, und dessen Synthese doch als Ausgangspunkt sehr

¹⁾ Friedel und Guérin, *Compt. rend.* 81, 889.

²⁾ Friedel und Guérin, *Ann. chim. phys.* [5] 7, 24.

³⁾ *Compt. rend.* 78, 1379; *Bull. soc. chim.* [2] 17, 386 und 532.

vieler anderer Synthesen von grosser Bedeutung war, aus den Elementen aufzubauen.

Der Versuch wird zunächst in folgender Weise ausgeführt ¹⁾. Jodallyl wird in Propylenchlorür verwandelt, was nach seinen früheren Versuchen leicht möglich ist. Dieses geht durch trocknes Chlorjod in Trichlorhydrin über, aus dem durch Erhitzen mit Wasser Glycerin entsteht.

Da nun Propylenchlorür nach Friedel's früheren Versuchen auch aus Isopropylchlorid erhalten werden kann, dieses selbst aber aus Aceton, dessen vollständige Synthese keine Schwierigkeiten bietet, so war damit, nach Friedel's Ansicht, eine volle Synthese des Glycerins erreicht.

Berthelot ist anderer Ansicht. Er meint, dass bei Friedel's Versuchen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sei, dass das Trichlorhydrin aus Allylverbindungen, d. h. aus Glycerin selbst entsteht, wodurch das Resultat des Versuchs illusorisch werde ²⁾.

Friedel sieht sich daher genöthigt, seine Versuche so auszuführen, dass jeder Einwand ausgeschlossen ist. Er geht von Isopropylalkohol aus ³⁾, verwandelt diesen durch ZnCl_2 in Propylen und stellt daraus Propylenchlorür her, das er wie oben in Trichlorhydrin und Glycerin verwandelt.

IV. Neue Allgemeine Methode der Synthese in der aromatischen Reihe (mit Crafts) 1877—1890.

Die Entdeckung dieser überaus wichtigen Reaction wird vielfach als Friedel's grösste wissenschaftliche That betrachtet. Die Methode ist so bekannt, dass ich mich bei der Darlegung derselben auf wenige Worte beschränken kann.

Dieselbe gestattet die Einführung der verschiedensten Radicale in das Benzol und seine Homologen durch Behandlung derselben mit den Halogenverbindungen jener Radicale bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, und zwar werden dann jene Radicale ein- oder mehrmal in den Kohlenwasserstoffe eingeführt. Ferner gestattet sie, die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff, Schwefel, Kohlensäure- und anderen Säureanhydriden (besonders Phtalsäureanhydrid) direct zu verbinden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ⁴⁾.

Durch diese Reaction ist es möglich geworden, eine sehr grosse Zahl von Körpern, die vorher garnicht oder nur sehr schwer zugänglich waren, mit Leichtigkeit darzustellen und dadurch auch Fragen von

¹⁾ Friedel und Silva, *Compt. rend.* 74, 805.

²⁾ *Bull. soc. chim.* [2] 18, 7.

³⁾ *Compt. rend.* 76, 1594.

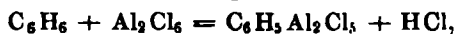
⁴⁾ *Compt. rend.* 84, 1392 und 1450; 85, 74 und 672 etc.

allgemeiner Bedeutung zu lösen. In dieser Hinsicht mag u. A. daran erinnert werden, dass erst durch die Friedel-Crafts'sche Reaction das Triphenylmethan in grösseren Mengen herstellbar und dadurch erst die Möglichkeit gegeben wurde, die Constitution des Rosanilins aufzuklären. Ganz ähnlich liegt der Fall bei dem Phtalophenon, dessen genauere Untersuchung erst den Schlüssel gab für die Aufklärung der Phtaleine.

Interessant ist bei dieser ganz originellen Reaction, die wirklich, wie Minerva dem Haupte Zeus', ganz vollkommen aus dem Kopfe ihres Entdeckers zu Tage trat, die Geschichte ihrer Auffindung kennen zu lernen, über die uns Friedel selbst berichtet¹⁾: Damals sollten Versuche ausgeführt werden, um ein organisches Chlorür in das entsprechende Jodür zu verwandeln, und zwar sollte dies nach Gustavson²⁾ geschehen, d. h. mittels Aluminiumjodid. Statt das Letztere als solches zu verwenden, ward nur Aluminium und Jod zugesetzt, wodurch eine sehr energische Reaction entstand. Aehnliches fand auch statt, wenn nur Spuren von Jod angewendet wurden. Auch so entwickelten sich Ströme von Salzsäure, woraus hervorging, dass die Reaction nicht im erwarteten Sinne verlief. Zur näheren Aufklärung wurde jetzt Aluminiumfeile auf Amylchlorid zur Einwirkung gebracht und dabei auch wieder eine lebhafte Reaction mit Salzsäureentwicklung beobachtet, bei der gleichzeitig gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe auftraten. Es zeigte sich aber dabei, dass die Reaction in dem Maasse, als das Aluminium verschwand und in Aluminiumchlorid überging, immer lebhafter wurde, sodass Friedel auf die Vermuthung kam, dass Letzteres die Zersetzung veranlasste.

Die Reactionsproducte waren übrigens so mannigfaltig, dass eine Einsicht in den Verlauf der Umsetzung nicht möglich wurde. Es schien also angezeigt, andere Beispiele zu wählen, und da kam die Erinnerung an Zincke's Reaction³⁾, welche dazu führte, das Amylchlorür, mit Benzol gemischt, der Einwirkung von Aluminiumchlorid auszusetzen. Hier entstand Amylbenzol und damit war das erste Beispiel für jene bewunderungswerthe Reaction gefunden.

Was die Aufklärung des Reactionsverlaufs betrifft, so liegt darüber eine grosse Zahl von Versuchen vor⁴⁾, doch ist es nicht gelungen, vollständige Klarheit zu erlangen. Sehr wahrscheinlich ist die Ansicht, welche Friedel bis zuletzt vertreten hat, dass zunächst eine Verbindung des aromatischen Kohlenwasserstoffs mit Aluminiumchlorid unter Salzsäureentwicklung eintritt:



¹⁾ Revue scientifique v. 2. März 1870, 820.

²⁾ Diese Berichte 9, 1607. ³⁾ Ann. d. Chem. 159, 367.

⁴⁾ Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. [6] 1, 449; [6] 14, 433.

und dass das zugesetzte Chlorür dann das Aluminiumchlorid regeneriert und den neuen Körper bildet; z. B.



doch ist es nicht gelungen, die Aluminiumchlorbenzolverbindung zu isoliren.

Andererseits ist es durch Behandlung von Aluminium mit Quecksilberphenyl möglich geworden, ein Aluminiumphenyl darzustellen, welches sich der hypothetischen Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{Al}_2\text{Cl}_5$ analog verhält, d. h. das mit Benzylchlorid, aber nicht mit Chlorbenzol reagiert, das durch Sauerstoff Phenol und durch Schwefel Phenylmercaptan erzeugt.

Bei der Durchführung der Reaction, die einer sehr allgemeinen Anwendung fähig ist, haben sich namentlich noch Ador, Balson und Roux betheiligt. Hier möge es genügen, einige der wichtigsten Anwendungen der Methode zu besprechen.

Durch Chlormethyl scheint aus Benzol die ganze Reihe der methylylirten Benzole zu entstehen. Pentamethyl- und Hexamethyl-Benzol wurden so entdeckt und genau untersucht¹⁾. Aehnlich scheint es bei anderen, einwerthigen, aliphatischen Alkylen zu sein, und auch das symmetrische Triäthylbenzol ward einer genauen Untersuchung unterzogen²⁾. Durch Benzylchlorid entsteht sehr leicht Diphenylmethan, das von Neuem eingehend studirt wird³⁾. Aus Chloroform und Benzol entsteht Triphenylmethan; derselbe Körper bildet sich auch aus Tetrachlorkohlenstoff⁴⁾. Acetylchlorid giebt mit Benzol Acetophenon, Benzylchlorid Benzophenon. Phosgen und Benzol liefern Benzoylchlorid und Benzophenon, Phtalsäurechlorid giebt mit Benzol Phtalophenon und Anthrachinon. Durch Sauerstoff entsteht aus Benzol Phenol, durch Schwefel Phenylmercaptan und Phenylsulfid. Aehnlich scheinen sich die homologen Kohlenwasserstoffe zu verhalten. Durch Kohlen säure entsteht Benzoëssäure, durch schweflige Säure Benzolsulfinsäure, durch $(\text{CN})_2$ entsteht Benzonitril, durch Aethylen Aethyl- und Diäthyl-Benzol. Durch Phtalsäureanhydrid und Benzol wird Orthobenzoylbenzoëssäure gebildet⁵⁾. Methylenchlorür liefert mit Benzol Diphenylmethan und Anthracen, mit Toluol Ditolylmethan und Dimethylanthracen⁶⁾, mit m-Xylol bildet sich Tetramethyl- und mit Pseudocumol Hexamethyl-Anthracen.

Von Roux ist dann auf Friedel's Veranlassung gezeigt worden, dass die Methode auch auf das Naphtalin anwendbar ist⁷⁾.

¹⁾ Compt. rend. 91, 257.

²⁾ Bull. soc. chim. [2] 34, 365.

³⁾ Ebenda [2] 33, 337, 587.

⁴⁾ Anfangs glaubte Friedel, dass sich dabei Tetraphenylmethan bilde (vgl. Revue scientifique vom 2. März 1878, p. 821).

⁵⁾ Compt. rend. 86, 1368.

⁶⁾ Bull. soc. chim. [2] 41, 322. Ann. chim. phys. [6] 11, 263.

⁷⁾ Bull. soc. chim. [2] 41, 379.

Gleichzeitig mit der synthetischen übt das Aluminiumchlorür auch eine zersetzende (zersplitternde) Wirkung aus, und auch diese wurde von Friedel eingehend untersucht. Gemeinschaftlich mit Crafts zeigt er, dass aus Benzol so Toluol, Aethylbenzol und Diphenyl entstehen, während Toluol in Xylol, Aethyltoluol, Methylanthracen und Ditolyl verwandelt wird. Ferner zeigen sie, dass Diphenyl aus Benzol und aus Naphtalin entsteht u. s. f.¹⁾

Schliesslich wird die Frage nach der Molekularformel des Aluminiumchlorids einer strengen Prüfung unterzogen und aus der Dampfdichtebestimmung bei nicht zu hohen Temperaturen im Gegensatz zu Nilson und Petterson die Formel Al_2Cl_6 für richtig erklärt²⁾. Auch die Dichte des Eisenchlorids und des Galliumchlorids wird bestimmt, und auch hier führen ihre Beobachtungen zu den Formeln Fe_2Cl_6 und Ga_2Cl_6 ³⁾.

Friedel weiss sehr wohl, dass mit diesen Arbeiten die reiche Fundgrube, die er entdeckt, lange nicht erschöpft ist, doch wendet er sich selbst anderen Arbeiten zu, und überlässt seinen zahlreichen Schülern die weitere Ausarbeitung des reichen Gebietes. Freilich kommt er ein Jahr vor seinem Tode nochmals auf den Gegenstand zurück und untersucht gemeinschaftlich mit Gorgeu die Zersetzung der gesättigten Fettkohlenwasserstoffe durch Aluminiumchlorid⁴⁾. Interessant ist bei dieser Untersuchung, dass Methan und Aethan aus den zugehörigen Quecksilberverbindungen, Hexan aus Mannit dargestellt wird, um die Reinheit der Körper sicher zu stellen.

V. Kleinere chemische Untersuchungen.

Hier ist zunächst über eine Untersuchung mit Wurtz zu berichten⁵⁾, welche die Natur und Constitution der Milchsäure und verwandter Säuren zum Gegenstand hat, und welche sich an andere Abhandlungen von Wurtz über diesen Gegenstand anschliesst. Durch die Darstellung und Eigenschaften des Aethers und Aetheresters der Milchsäure wurde die zweiatomige Natur der Milchsäure, welche bekanntlich Kolbe bestritten hatte, des ferneren festgestellt und weiter nachgewiesen, dass die zwei in der Milchsäure vorhandenen typischen Wasserstoffatome verschiedenwerthig sind. Das eine ist sauer, das andere verhält sich wie das eine Wasserstoffatom des Propylglykols, aus dem die Milchsäure durch Oxydation entsteht. Und so erklären die Autoren die bemerkenswerthe Isomerie zwischen dem Milchsäureester und der Aethylmilchsäure.

An diese wichtige Untersuchung schliessen sich einige kleinere Arbeiten an, die Friedel gemeinschaftlich mit Machucca aus-

¹⁾ Compt. rend. 100, 692.

²⁾ Compt. rend. 106, 1764.

³⁾ Compt. rend. 107, 306; vergl. auch Ann. chim. phys. [6] 19, 171.

⁴⁾ Compt. rend. 127, 590. ⁵⁾ Ann. chim. phys. 3] 63, 101, 1861.

führte¹⁾, und worin der Uebergang der Brompropionsäure in Milchsäure, der der Brombuttersäure in Oxybuttersäure und der Dibrompropionsäure in Glycerinsäure nachgewiesen wird.

Ferner möge hier Erwähnung finden eine Arbeit, die er im Jahre 1863 mit Crafts ausführte und worin gezeigt wird, dass sich Ester mit Alkoholen ganz ähnlich umsetzen wie Salze mit Basen²⁾. So entsteht aus Kieselsäureester durch Amylalkohol kieselsaures Amyl und aus Essigester durch denselben Alkohol Essigsäureamylester etc. Ferner wird gezeigt, wie aus Jodäthyl und Amylalkohol der gemischte Aether neben Jodwasserstoff sich bildet. Lässt man Jodamyl, selbst in kleiner Menge, auf Amylalkohol einwirken, so entstehen beim Erhitzen grosse Mengen von Amyläther, da die freiwerdende Jodwasserstoffsäure aus Amylalkohol immer wieder Jodamyl erzeugt.

An diese Untersuchung schliesst sich eine andere an, die freilich erst 6 Jahre später ausgeführt wurde und die Esterbildung beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholischen Säurelösungen erklärt. Friedel zeigt nämlich, wie eine Säure bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid in ihr Chlorid verwandelt wird, von dem allerdings nur kleine Mengen entstehen. Dieses regenerirt aber Salzsäure, wenn es auf einen Alkohol einwirkt und erzeugt so den Ester³⁾.

Hier möge weiter über eine Untersuchung aus dem Gebiet der physikalischen Chemie berichtet werden, die zu wichtigen Resultaten geführt hat⁴⁾. Bei Gelegenheit einer Arbeit über die Einwirkung von Chlor auf Methyläther entdeckt Friedel eine Verbindung von Methyläther mit Salzsäure, die bei -2° siedet, und bei dieser Temperatur der Formel $6\text{C}_2\text{H}_6\text{O}, 5\text{HCl}$ entspricht. Friedel nimmt nun an, dass man es hier mit einer in Dissociation begriffenen Substanz zu thun habe, der im Zustand der Reinheit die Formel $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}, \text{HCl}$ zukommt und die als eine molekulare Verbindung angesehen werden muss. Er studirt nun diesen Körper sehr eingehend, d. h. er untersucht die Dampfdichte desselben bei den verschiedensten Temperaturen und Drucken, ferner untersucht er die Contraction, die gleiche oder verschiedene Volume von Methyläther und Salzsäure unter den verschiedensten Verhältnissen erleiden. Aus allen diesen Daten kann er dann mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass diese Verbindung auch im Dampfstrom noch existirt, wenn sie auch sehr stark dissociirt ist. Er benutzt diese Thatsache, um gegen die Eintheilung der Verbindungen in atomistische und molekulare zu Felde zu ziehen, da zwischen beiden Arten keine klare Unterscheidung gefunden werden könne.

¹⁾ Bull. soc. chim. 1861, 93. Compt. rend. 52, 1087.

²⁾ Compt. rend. 57, 877, 986.

³⁾ Diese Berichte 2, 80, 313.

⁴⁾ Compt. rend. 81, 152, 236. Bull. soc. chim. [2] 24, 160, 241; 1875.

Aber auch in anderer Beziehung sind seine Versuche von Wichtigkeit geworden. Sie bilden ein sehr schönes Beispiel für die Anwendung der Dissociationstheorie auf Gase, und man darf aus ihnen schliessen, dass bei einem fast völlig dissociirten Gase der nicht dissociirte Antheil dem äusseren Druck proportional ist, und ferner dass durch Beimengung eines der Zersetzungsproducte bei constant erhaltenem Volumen der Dissociationsgrad zurückgeht¹⁾.

Erwähnung darf hier auch finden, dass Friedel die bekannte Methode, aus den Sulfonsäuren die Kohlenwasserstoffe durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf zu regeneriren, selbstständig gefunden hat²⁾, wenn auch Armstrong und Miller ihm in der Veröffentlichung derselben zuvorgekommen sind. Später, 1889, hat er übrigens gezeigt, dass eine in manchen Fällen bessere Methode zur Erreichung desselben Zweckes in der Destillation der Sulfosäuren oder ihrer Salze mit verdünnter Phosphorsäure besteht³⁾.

Nur streifen will ich eine Arbeit über Meso- und Iso-Camphersäure⁴⁾, welche die Beziehungen dieser Säuren zur Camphersäure behandelt, da sich noch nicht übersehen lässt, ob dieselbe bei der definitiven Feststellung der Constitution der Camphergruppe eine grössere Bedeutung gewinnen wird.

Dagegen muss auf eine Untersuchung aus dem Jahre 1891, welche sich mit der Erklärung der zwei isomeren Hexachloride des Benzols beschäftigt⁵⁾, die einige Jahre vorher von Meunier aufgefunden worden waren⁶⁾, hier näher eingegangen werden, schon wegen ihrer Bedeutung, und weil ich der Meinung bin, dass diese bisher nicht genügend gewürdigt wurde.

Friedel erklärt mit Recht jene Isomerie für eine stereochemische. Um aber die Frage möglichst klar zu stellen, sucht er zunächst die vielumstrittene Frage nach der Constitution des Benzols zu lösen. Er bedient sich dabei des Kekulé'schen Sechsecks, überträgt dieses aber in den Raum, indem er sich jedes Kohlenstoffatom als im Mittelpunkt eines regulären Tetraëders denkt. Die sechs Tetraëder sind dann bald doppelt (durch eine Kante) bald einfach (durch eine Ecke) mit einander verbunden. Die Tetraëder werden ferner so zu einander geneigt gedacht, dass die mit den vierten Valenzen verbundenen Wasserstoffatome gleich weit von einander entfernt sind. Dadurch glaubt Friedel dem Einwand, dass mehr als drei isomere Substitutionsproducte möglich sind, zu begegnen, und mir scheint, dass von allen Vorschlägen, die in dieser Hinsicht gemacht wurden, dies der beste ist.

¹⁾ Vergl. Nernst, Theor. Chemie 354, 355.

²⁾ Friedel und Crafts, Bull. soc. chim. 42, 66, 1884.

³⁾ Compt. rend. 109, 95.

⁴⁾ Compt. rend. 113, 825. Bull. soc. chim. [3] 9, 27.

⁵⁾ Bull. soc. chim. [3] 5, 130.

⁶⁾ Ann. chim. phys. [6] 10, 223.

In derselben Arbeit zeigt Friedel ferner, dass aus der Entstehungsart der beiden Hexachlorüre folgt, dass das eine als eine Cis-, das andere als eine Trans-Verbindung aufgefasst werden muss, bei welcher letzterer 2 Atome Chlor in einer anderen Ebene als die übrigen vier liegen. Verfolgt man die Bildungsweise näher, so erkennt man, dass von dem Letzteren die dreifache Menge des Ersteren entstehen muss. Durch den Versuch findet man, dass etwa 1 Th. des octaëdrischen auf 3.5—4 Th. des klinorhombischen Hexachlorürs gebildet wird, also immerhin eine annähernde Bestätigung der Theorie.

Interessant ist ferner eine Arbeit, die Friedel im Jahre 1894 ausführt¹⁾ und durch die er eine ganze Reihe von Thiohypophosphaten im krystallinischen Zustand erhält. Er gewinnt diese Körper durch Erhitzen von Metall (z. B. Eisen, Aluminium, Kupfer, Blei etc.) mit der berechneten Menge von amorphem Phosphor und Schwefel im Einschmelzrohr auf dunkle Rothgluth. Es bilden sich jeweils Krystalle, die mechanisch getrennt werden und den Formeln $P_2S_6M'_4$ entsprechen. Etwas später ist es ihm dann gelungen, ganz ähnlich zusammengesetzte Selenverbindungen darzustellen, von denen das Silbersalz z. B. die Formel $P_2Se_6Ag_4$ besitzt²⁾.

Schliesslich sei erwähnt, dass seine letzte Arbeit aus der organischen Chemie von der Darstellung eines fuchsinrothen Farbstoffs handelt, den er aus Methylacetanilid durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhält, und dem er die Formel $C_{20}H_{19}N_2Cl$ und den Namen Dimethyldiazino-methyldiphenylchlormethan beilegt, und von dem er mehrere Abkömmlinge beschreibt³⁾.

Seine letzte chemische Untersuchung beschäftigt sich mit Gräberfunden in Abydos (Egypten)⁴⁾. Von Interesse ist dabei die Untersuchung der Fette. Aus diesen ist nämlich das Glycerin so gut wie vollständig, offenbar durch langsame Oxydation, verschwunden und nur die Fettsäuren (Palmitin- und Stearin-Säure) sind übrig geblieben. Gleichzeitig fanden sich Azelaïn- und Pimelin-Säure, offenbar Oxydationsproducte jener Fettsäuren.

VI. Mineralogische und krystallographische Untersuchungen⁵⁾.

Es ist bemerkenswerth zu constatiren, wie sich durch das ganze Leben dieses fruchtbaren Forschers auf chemischem Gebiet, das In-

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 11, 1057.

²⁾ Friedel und Chabrié, Bull. soc. chim. [3] 13, 163.

³⁾ Bull. soc. chim. [3] 11, 1028.

⁴⁾ Compt. rend. 124, 648.

⁵⁾ Bei der Ausarbeitung dieses Abschnitts bin ich sehr wesentlich von meinem Collegen, Hrn. Prof. Hintze, unterstützt worden, dem ich dafür auch hier meinen ganz besonderen Dank ausspreche.

teresse an Mineralogie und Krystallographie wach erhält. Auch hier hat er Hochbedeutendes geleistet, und seine ersten und letzten Arbeiten gelten diesen Wissensgebieten.

Hier soll davon nur das Wichtigste hervorgehoben werden.

Ich gehe daher ganz kurz über seine zwei ersten Arbeiten, die sich mit einem Diamant-Zwilling¹⁾ und über Zirkonkrystalle mit Basis²⁾ beschäftigen, hinweg. Von Bedeutung aber war die Entdeckung des Wurtzits, des hexagonalen Schwefelzinks³⁾. Etwa gleichzeitig hatten St. Claire Deville und Troost⁴⁾ durch Erhitzen von amorphem Schwefelzink im Wasserstoffstrom zur lebhaften Rothgluth hexagone Lamellen erhalten. Auch grössere Krystalle desselben Systems waren von ihnen durch Schmelzen eines Gemenges von Zinksulfat und Schwefelbaryum unter Zusatz von Flussspath erhalten worden. Eine genaue krystallographische Untersuchung des Wurtzits wurde Friedel erst möglich⁵⁾, als er die von Sidot⁶⁾ durch Erhitzen von Zinkoxyd im Schwefeldampf erhaltenen Krystalle einer näheren Prüfung unterziehen konnte. Er fand daran ausser den schon von Deville und Troost beobachteten zwei Prismen (1010) und (1120) und der Basis (0001) noch zwei Pyramiden (1011) und (2021).

In demselben Jahre, 1866, entdeckt Friedel in der Sammlung des Hrn. Adam den Adamin, das dem Libethenit und Olivenit entsprechende Zinkarseniat⁷⁾. Man hat

Libethenit, $\text{PO}_4\text{Cu}(\text{CuOH})$

Olivenit, $\text{AsO}_4\text{Cu}(\text{CuOH})$

Adamin, $\text{AsO}_4\text{Zn}(\text{ZnOH})$.

(Friedel schrieb damals $3\text{ZnO}, \text{As}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}, \text{H}_2\text{O}$.) Die krystallographische Aehnlichkeit dieser Mineralien wurde durch Messungen von Des Cloizeaux, die Friedel ergänzte, nachgewiesen.

Nicht vollständig aufgeklärt ist die Stellung des von Friedel entdeckten Delafossits⁸⁾, den er in der Sammlung der Ecole des Mines unter einer Suite von Graphiten aus Jekaterinburg im Ural auffand. Es besteht aus den Oxyden von Kupfer, Eisen und Aluminium und wird als ein Kupferoxydsalz des Eisenhydroxyds $(\text{FeO}_2)_2\text{Cu}_2\text{O}$ gedeutet⁹⁾.

¹⁾ Dufrenoy, *Traité de Minéralogie*, 2. Ausgabe, II, 92.

²⁾ *Annales des mines* [5] 9, 629.

³⁾ *Compt. rend.* 52, 983.

⁴⁾ *Compt. rend.* 52, 920.

⁵⁾ *Compt. rend.* 62, 1001, 1866.

⁶⁾ *Compt. rend.* 62, 999.

⁷⁾ *Compt. rend.* 62, 692 und *Bull. soc. chim.* [2] 7, 97.

⁸⁾ *Compt. rend.* 77, 211. *Bull. soc. chim.* [2] 20, 99. *Assoc. française, Session de Lyon* p. 245.

⁹⁾ Groth, *Tabell. Uebers.* 1898, 79.

Auch seine letzte Untersuchung hat die Entdeckung eines neuen Minerals zum Gegenstand¹⁾. Unter dem Namen Uranocker war ihm von Amerika ein Mineral gesandt worden, dessen Analyse ihn zur Formel $2\text{U}_2\text{O}_3$, Vd_2O_3 , K_2O , $3\text{H}_2\text{O}$ führt und das er Carnotit nennt, zu Ehren des Inspektors der Ecole des Mines, Carnot.

Eine Reihe mineralogischer Mittheilungen Friedel's beschäftigt sich mit Mineralanalysen, so z. B. des Tellurgoldsilbers²⁾, des Adamins von Laurion³⁾, des Nesquehonits⁴⁾, andere wieder mit krystallographischen Bestimmungen⁵⁾ an namentlich künstlich hergestellten Mineralien und anderen chemischen Verbindungen.

Besondere Erwähnung verdient, dass Friedel an künstlich von ihm hergestellten Quarzkrystallen ein neues Zwillingsgesetz⁶⁾ aufgefunden hat, wonach rechtwinklige Durchkreuzungen nach (4489) als Zwillingsebene auftreten.

Sehr eingehend beschäftigte sich Friedel mit den pyroelektrischen Eigenschaften der Mineralien, und schon seine zweite Doctorthese ist derartigen Untersuchungen gewidmet. Später hat er dieselben ausgedehnt auf Quarz, Topas, Zinkblende, Boracit, Skolecit und Natriumchlorat⁷⁾.

Der Schwerpunkt aber von Friedel's Bedeutung für die neuere Mineralogie liegt in seinen Erfolgen bei der Synthese von Mineralien. Von der sehr stattlichen Anzahl, die er gewonnen, seien hier die folgenden erwähnt⁸⁾: Atacamit, Rutil, Kupfer- und Zink-Arseniat, Hopeit, Mellit, Quarz, Tridymit, die verschiedensten Feldspathe, Leadhillit, Calciumcarbonat, Wollastonit, Topas, Leucit, Percylith u. s. w.

Auf alle diese Synthesen näher einzugehen, scheint mir nicht geboten, doch glaube ich drei derartige Versuche näher beschreiben zu sollen, weil sie eine besondere Bedeutung erlangt haben. Des Cloizeaux und Damour hatten ein neues Kupfererz aus Argentinien unter dem Namen Chalcomenit beschrieben⁹⁾, dem sie nach der Analyse die Formel CuSeO_3 , $2\text{H}_2\text{O}$ beileigten. Dieselbe erschien aber ungewöhnlich, sodass eine Bestätigung erwünscht war. Diese liefert

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 21, 328, 1899.

²⁾ Ebenda [2] 20, 481.

³⁾ Bull. soc. min. 1, 31.

⁴⁾ Ebenda 14, 60.

⁵⁾ Bull. soc. chim. [2] 7, 97; 11, 38; 25, 49. Bull. soc. min. 2, 203; 4, 228 etc.

⁶⁾ Bull. soc. min. 11, 29.

⁷⁾ Ebenda 2, 31; 5, 282; 6, 191; 8, 75. Compt. rend. 97, 61; 98, 1262, 1389; 100, 213.

⁸⁾ Bull. soc. chim. [2] 20, 99; 25, 482; 44, 50. Bull. soc. min. 2, 113, 153; 4, 26, 175, 225; 5, 32, 121; 9, 193 etc.

⁹⁾ Bull. soc. min. 4, 51, 164.

Friedel durch die Synthese¹⁾. Er erhitzt amorphes, selenigsaures Kupfer mit Wasser auf 25° in zugeschmolzenen Röhren und erhält eine krystallinische Verbindung, die in der Form und Zusammensetzung mit dem Chalcocoenit übereinstimmt.

Von Wichtigkeit ist ferner seine Synthese des Feldspaths auf wässrigem Wege²⁾, und die Synthese des Hopeits, eines Minerals, das schon Brewster 1823 entdeckt hatte, das aber so selten ist, dass man seine Zusammensetzung nicht kannte. Erst Damour wies nach, dass es Phosphor und Zink enthält³⁾. Friedel gelang die Synthese des Minerals, und zwar erhielt er es in denselben grossen und schönen Krystallen, beim Erhitzen einer Phosphorsäurelösung mit Zinkoxyd auf 150—180°⁴⁾ und stellte so erst die Zusammensetzung fest.

Neben dieser grossen und überaus fruchtbaren Thätigkeit als Experimentator hat Friedel auch sehr schöne litterarische Leistungen aufzuweisen, die meist nicht genügend geschätzt werden, weil er keine grösseren Werke geschrieben hat. Und doch erinnere ich mich, dass er Morgens fast immer Correcturbogen in das Laboratorium brachte, welche er in der Nacht oder den Abend vorher erledigt hatte.

In jener Zeit beschäftigte er sich sehr eingehend mit der Redaction des Bulletin de la société chimique, die er später abgab, aber doch bis zuletzt überwachte. Dann ist seine grosse Thätigkeit an dem von Wurtz herausgegebenen Dictionnaire de Chimie zu erwähnen. Wie viele und musterhaft gearbeitete Artikel verdankt dieser seiner Feder! Und wie konnte er für seinen Freund und Lehrer eintreten, wenn es galt, Schwierigkeiten zu überwinden! In späteren Jahren hat er auch an der Redaction theilgenommen und nach dem Tode von Wurtz 1884 diese vollständig übernommen, sodass das »Zweite Supplement«, soweit es erschienen ist, unter seiner Leitung bearbeitet wurde. Im Jahre 1896 hat er eine Revue unter dem Namen »Les Actualités chimiques« gegründet, welche unter seiner Leitung redigirt wurde, und welche eine wichtige und interessante Sammlung von Vorträgen, die meist in seinem Laboratorium gehalten worden waren, enthält. Im Jahre 1899 gründete er die »Revue Générale de Chimie pure et appliquée«, welche offenbar im Zusammenhang steht mit der Einführung des praktischen Unterrichts in der angewandten Chemie. Leider musste schon die fünfte Nummer dieser Zeitschrift die Nachricht vom Tode ihres Gründers bringen!

Zu seinen grösseren literarischen Leistungen müssen auch eine Anzahl von Vorträgen gezählt werden, die er in der Association

¹⁾ Friedel und Sarrasin, Bull. soc. min. 4, 225.

²⁾ Compt. rend. 92, 1374; 97, 290.

³⁾ Bull. soc. chim. 2, 131.

⁴⁾ ibid. 2, 153.

française oder bei ähnlichen Gelegenheiten gehalten hat und die zum Theil in der »Revue scientifique« erschienen sind. Wir finden da Vorträge »Ueber eine allgemeine Methode der Synthese in der aromatischen Reihe«, »Ueber die Geschichte der Mineralogie«, »Ueber die künstliche Herstellung von Mineralien« etc., die sich alle durch eine besondere Klarheit und Sachlichkeit auszeichnen und in einem sehr einfachen Styl gehalten sind. Dass er aber auch redegewandt war, dass er die Schönheiten seiner Muttersprache zu gebrauchen und zu verwerthen wusste, dass er gedankenreich war und eine tiefe Gemüthswelt in seinem Innern barg, der er bei Gelegenheit beredete Worte zu leihen wusste — das zeigen seine meisterhaften Biographien, unter denen die von Wurtz den ersten Platz einnimmt. Aber auch seinen Freunden Schützenberger und Salet, seinem Assistenten und Schwager Combes und seinem Mitarbeiter Silva widmete er Worte voll innigen Empfindens und voll treuer Hingabe, die immer wieder zeigen, wie sehr er fremdes Verdienst zu schätzen wusste und wie er innerlich bescheiden war! Diesem Grundzug seines Wesens entsprechend, ist auch diese Schilderung seines Lebensganges möglichst einfach und frei von rhetorischen Floskeln gehalten. Dem Leserkreis dieser »Berichte« wird sie hoffentlich doch ein lebendiges Bild geben von der Bedeutung des Forschers und dem grossen und edlen Charakter des Menschen.

A. Ladenburg.
