

stark angegriffenen Grundmasse (Eutektikum?). Es ist daher wahrscheinlich, daß auch in diesen Legierungen, die wir noch genauer untersuchen wollen, keine Verbindungsbildung stattfindet und daß ihr Verhalten dem der Lanthan-Mangan-Legierungen ähnlich sein könnte.

Es ist bekannt, daß die Struktur intermetallischer Verbindungen der elektropositiveren Elemente, auch der seltenen Erden, im wesentlichen durch die Dimensionen der Atome der beiden Bestandteile bedingt wird, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den edleren Elementen, bei denen die Valenz einen großen Einfluß ausübt. Wie F. Laves<sup>6)</sup> im Fall des Systems K—Na in glänzender Weise gezeigt hat, wird hier das Verhalten des Systems geradezu bestimmt durch das Verhältnis der Atomradien, das in diesem Fall die Existenz eines  $\text{MgZn}_2$ -Gitters mit höherer Koordinationszahl als der der Einzelgitter zuläßt sowie durch die allgemeine Tendenz zur maximalen Raumerfüllung. Hierdurch tritt die Bildung einer Verbindung mit verdecktem Maximum ein, deren Existenz wegen der Ähnlichkeit der beiden Metalle nicht vorausszusehen ist. Die von uns an den Lanthan-Mangan-Legierungen erhaltenen Ergebnisse zeigen indessen, daß die geometrischen Faktoren, obwohl sie von wesentlicher Bedeutung sind, nicht ausreichen, um das Verhalten der beiden Metalle zueinander zu bestimmen, sondern daß man wohl auch ihre elektronischen Eigenschaften zu berücksichtigen hat. Denn das Mangan hat ungefähr den gleichen Atomradius wie Eisen und Nickel, und auf Grund dieser Tatsache ist die Abwesenheit von Verbindungen nicht vorausszusehen, noch weniger das Vorhandensein einer Mischungslücke im flüssigen Zustand<sup>7)</sup>. Auch für das Chrom und Titan könnte man dieselbe Überlegung anstellen, wenn die vollständige Untersuchung des Systems das aus den oben erwähnten Versuchen hervorgehende Verhalten bestätigen sollte. Wenn hinreichend genaue Versuchsdaten über die Legierungen von Übergangselementen mit Metallen der seltenen Erden vorliegen werden, wird es vielleicht möglich sein, diese Tatsachen auf Grund der modernen Theorie der Metalle zu erklären.

### 285. Domenico Marotta:

#### Die Begründer der italienischen Schule der Chemie.

(Aus Rom eingegangen am 7. Dezember 1942.)

In einem der von mir gesammelten und unter Förderung der *Associazione Italiana di Chimica* anläßlich des hundertsten Geburtstages Stanislaw Cannizzaros herausgegebenen Briefe<sup>1)</sup> schreibt Cannizzaro an den Freund und Kollegen Cesare Bertagnini: „Gerne schloße ich mich einem allgemeinen Arbeitsplan unter der Leitung von Piria an; es ist dies ein schöner und fruchtbarer Gedanke, der den Aufstieg der italienischen chemischen Schule fördern könnte. In mir hätte man einen eifrigen Arbeiter bei

<sup>6)</sup> F. Laves u. H. I. Walbaum, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **250**, 110 [1942].

<sup>7)</sup> Vom Eisen ist das System Ce—Fe bekannt; es wurde von R. Vogel untersucht (*Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **99**, 25 [1917]); aus einer thermischen Untersuchung des Systems La—Ni von L. Mazza u. A. Iandelli (noch nicht veröffentlicht) ergibt sich ein ähnliches Verhalten, wie das von Ce—Fe; außer einem sehr nahe beim Lanthan liegenden Eutektikum zwei Verbindungen mit verdecktem Maximum und eine mit Maximum, wahrscheinlich der Formel  $\text{LaNi}_6$  entsprechend.

<sup>1)</sup> D. Marotta: St. Cannizzaro. *Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita* (Tip. Leonardo da Vinci, Roma 1926).

der Errichtung dieses Gebäudes. Ich weiß zwar nicht, um welche Art von Arbeit es sich da handelt, aber ich bin immer bereit, wenn der Antrieb von Piria ausgeht....“

Es erscheint kühn, im Jahre 1854 von einer italienischen Schule der Chemie zu sprechen; tatsächlich hatten sich in einem Gefühl der Freundschaft und Achtung, Bertagnini (1827—1857) und Cannizzaro (1826—1910) an Raffaele Piria (1814—1865) eng angeschlossen; auch begannen sich um Piria die Lernbegierigen zu scharen, vertrauensvoll auf ihn wie auf einen Heerführer, der den Sieg gewährleistet, blickend. Ein starker und stolzer Geist, der sich durch glänzendes Wissen und hartnäckigen Willen auszeichnete, dessen überragende Gesinnung seine Handlungsweise beherrschte. Wissenschaftliche Untersuchungen hat Piria stets mit zwingender Logik durchgeführt, Tatsachen und Theorien, die Ergebnisse tiefgründiger Betrachtungen und absoluter Überzeugungen, mit krystallner Klarheit erläutert. Er bereicherte die Wissenschaft um grundlegende Arbeiten. So schrieb J. B. Dumas<sup>2)</sup>: „Piria hat eine Verbindung, die dem Chemiker nichts versprach, für immer berühmt gemacht: das Salicin. Vielleicht würdigt man heutzutage nicht ohne weiteres die Schwierigkeiten, die zu überwinden er erst lernen mußte, und den besonderen Auftrieb, den man seinen Forschungen verdankte, aber alle seine Zeitgenossen würden sich darin einig sein, unter den neueren chemischen Errungenschaften seinen Entdeckungen den ersten Platz zuzuweisen.“

Nicht nur seine Untersuchungen über Salicin, über Populin und Asparagin, auch all sein übriges Schaffen ist tiefgründig und genial. So sagt Dumas<sup>3)</sup> weiter: „Piria gehört nicht zu der großen Klasse von Forschern, die eine Tatsache, eine zufällig gemachte Beobachtung zum Ausgangspunkt nehmen und daraus nun Bedeutendes oder weniger Bedeutendes entwickeln. Er überlegte viel, lange und geduldig, und er setzte sich nicht eher an die Arbeit, bevor er nicht einen genauen Plan hatte. Es ist nun wunderbar zu sehen, wie er seine Gedanken verwirklichte in Versuchen, die er zu wiederholen schien, auch wenn er sie zum ersten Male ausführte; so sehr entsprach ihr Verlauf dem, was er vorausgesehen hatte. Ich habe viele und zwar die berühmtesten Chemiker gekannt, aber nur von Piria könnte ich mit Recht sagen, daß er fast nichts dem Zufall verdankt und daß der Versuch bei ihm fast immer die einfache Übertragung einer in seinem Geiste entstandenen und dort herrschenden Wahrheit in die Sprache der Tatsachen war.“

Piria verdanken wir zusammenfassende Untersuchungen über die Strukturanalyse der organischen Verbindungen zu einer Zeit, als man sich noch über Typen, Radikale und Reste stritt, als sich Gerhardt und Laurent noch wegen ihrer Anschauungen über die Einheit des Moleküls bekämpften. Piria verdanken wir die durch die Strukturanalyse angeregten chemischen Synthesen; denn er zerlegte das Molekül in seine einzelnen Bestandteile und baute es wieder auf. Piria verdanken wir auch eine grundlegende Vervollkommnung der organischen Analyse. Auch zahlreiche andere Untersuchungen von Bedeutung, zahlreiche praktische Anregungen gehen auf ihn

<sup>2)</sup> Rede in der Académie de France in der Sitzung vom 7. August 1865; vergl. auch D. Marotta, Raffaele Piria, *Lavori scientifici e scritti vari* (Tip. Editrice Italia, Roma 1932).

<sup>3)</sup> Rede von St. Cannizzaro in der Kgl. Universität Turin bei Einweihung der Büste von R. Piria am 14. März 1883; vergl. auch D. Marotta, Raffaele Piria usw., I. c.

zurück; so unter anderem die katalytische Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch Überleiten von Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff über erhitzten platinieren Bimsstein.

Als Quintino Sella sich nur noch der Politik widmete, rief Raffaele Piria mit Bitterkeit aus: „Aber wißt Ihr denn nicht, daß es ein Frevel war, Quintino Sella in die politische Laufbahn zu drängen; die Wissenschaft wird Euch eines Tages für diese Fahnenflucht zur Rechenschaft ziehen“<sup>4)</sup>.

Und doch trieb es auch ihn zur Politik, als nämlich Politik gleichbedeutend war mit Vaterland.

Er sagte, man könne Italien ebenso mit der Retorte wie mit der Flinte dienen; im Jahre 1848 verließ er das Laboratorium zu Pisa und wurde in Curtatone und Montanara Führer der Studenten. Zwölf Jahre später übernahm er in Neapel während der Diktatur von Farini die Verwaltung für öffentlichen Unterricht. Der große Calabrese starb in Turin 1865 im Alter von nur 51 Jahren.

Von seinen Schülern und engeren Mitarbeitern war Bertagnini im Dezember 1857 gestorben; durch seine Arbeiten über Enzyme, Aldehyde und Alkaloide hatte er sich, obwohl kaum dreißig Jahre alt, die Anerkennung der Chemiker seiner Zeit und der Nachwelt erworben. Übrig blieb Stanislaw Cannizzaro, auf den die Führung der italienischen Schule der Chemie überging.

Beim Tode von Piria hatte Cannizzaro schon den Lehrstuhl Palermos, seiner Vaterstadt, inne. Sein Name war bereits auf Grund der in Alessandria durchgeführten Untersuchungen über Benzaldehyd, Anisalkohol, Cuminalkohol, Benzylalkohol u. a. bekannt geworden. Nun drang sein Ruhm weiter über die Grenzen Italiens hinaus, als er nämlich jenes Atomgesetz, auf Grund dessen die Chemie sich von den Fesseln künstlicher und widersprechender Theorien freimachte, und das ihr eine so glänzende Entwicklung ermöglichte, 1858 in dem „Nuovo Cimento“<sup>5)</sup> und 1860 auf dem Karlsruher Kongreß veröffentlichte. An Hand des Avogadroschen Gesetzes gelang es ihm, alle offensichtlichen Widersprüche aufzudecken und zahlreiche noch nach so vielen Jahren experimenteller Forschung vorhandene Unklarheiten zu beseitigen. Auf seine Darlegungen gründet sich die Definition des relativen Atomgewichts, das die gesamte moderne Chemie beherrscht: „Die verschiedenen Mengen desselben Elements, die in verschiedenen Molekülen enthalten sind, sind alle ganze Vielfache ein- und derselben Menge, die, da sie immer als Ganzes auftritt, mit Recht Atom genannt werden muß.“ Er zeigte dies an den Gewichtsverhältnissen der verschiedenen Verbindungen, die aus Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor gebildet sind. Das Atomgewicht erhält man auf anderem Wege, indem man nämlich die Zusammensetzung gleicher Volumina der Körper in gasförmigem Zustand unter gleichen Bedingungen vergleicht. So gelangt man zu der Feststellung: „Gleiche Mengen desselben Elements in gleichen Volumina des freien Elements oder seiner Verbindungen sind alle ganze Vielfache derselben Menge“<sup>6)</sup>.

<sup>4)</sup> P. Boselli, Italien u. Quintino Sella, Nuova Antologia 1927.

<sup>5)</sup> Nuovo Cimento 6, 24—31 [1857].

<sup>6)</sup> St. Cannizzaro, Auszug aus einem Kursus für chemische Philosophie an der Kgl. Universität Genua, aus dem Werk „Scritti intorno alla teoria molecolare ed atomica ed alla notazione chimica“, veröffentlicht zum 70. Geburtstag. Druckerei Lo Statuto. Palermo 1896.

Später würdigte man in Cannizzaro auch den Begründer der Valenztheorie, den Forscher, der die OH-Gruppe definiert und die Konstitution des Santonins aufgeklärt hatte, den unübertrefflichen Meister und Anreger; mit der Entdeckung des Atomgesetzes jedoch gehörte er schon der Geschichte der Wissenschaft an als einer der Begründer der modernen Chemie, dessen Name die Chemical Society of London neben die von Galilei, Torricelli, Volta und Galvani stellte.

Die Tätigkeit als Forscher, die den Geist Pirias nicht befriedigt hatte, füllte auch Cannizzaro nicht aus. Als das Vaterland seine Einheit und Unabhängigkeit wieder erlangt hatte, mußte man, wie in anderen Ländern, auch die italienische Schule der Chemie fördern, eine Schar von Lernbegierigen und von leidenschaftlichen, der Wissenschaft treu ergebenen Forschern zu gemeinsamer Arbeit sammeln.

Es ging nicht länger an, daß die italienische Wissenschaft sich isolierte. Sie hatte zwar schon früher Erfolge aufzuweisen; so hatte Bartolomeo Beccari (1682—1766) das Glutin entdeckt und die Einwirkung des Lichtes auf Silbersalze untersucht, Bartolomeo Bizio (1791—1862) war es gelungen, die Anwesenheit von Kupfer in einigen tierischen und pflanzlichen Organismen festzustellen, Domenico Morichini (1773—1836) entdeckte die elektromagnetische Kraft im äußeren Limbus des violetten Spektrallichtes und die Anwesenheit von Fluor in den Zähnen, Guiseppe Gazzeri (1771—1847) machte auf die adsorbierende Fähigkeit des Ackerbodens aufmerksam, Ascanio Sobrero (1812—1888) gelang die Synthese des Nitroglycerins. Francesco Selmi (1817—1881) entdeckte das Ptomain und schuf die Anfänge der Kolloid-Chemie, Luigi Chiozza (1828—1887) führte die Synthesen durch, um derentwillen er von Berthelot als Vorläufer der organisch-chemischen Synthese durch Kondensation bezeichnet wurde.

Ein Bild über die Lage der Chemie in Italien um 1870 gibt uns E. Paternò<sup>7)</sup>: „In Deutschland, in Frankreich, in England, stand die Chemie in höchster Blüte; zahlreiche Laboratorien, geleitet von bedeutenden Männern, waren wahre Werkstätten wissenschaftlicher Produktion, wie sie Francis Bacon mit seiner lebhaften Phantasie in der „Neuen Atlantis“ entworfen hat. Es mag genügen, die Namen von Perkin, Williamson, Roscoe, Odlinge, Graham, Gladstone in England zu erwähnen; in Deutschland Bunsen, Hofmann, Kékulé, Kolbe, Baeyer; in Frankreich Wurtz, Berthelot, Frémy, H. Sainte-Claire Deville, Gautier, Debray; in Österreich Hittorf, Maly, Lieben; in Rußland Zinin, Mendeleeff, Beilstein, Butlerow und andere. In Italien war Piria schon einige Jahre tot; de Luca aus Neapel kam nach einem vielversprechenden Anfang nicht mehr für die Wissenschaft in Frage. Sobrero war unproduktiv, Selmi durch die Publikation der Encyklopädie vollkommen absorbiert; ein einziger Name glänzte in der Chemie: der Cannizzaros. Dieser Mann, wenn auch durch die allgemein verbreitete Krankheit Politik abgelenkt, war immer vom heiligen Feuer der Wissenschaft beseelt und hielt sich über jeden Fortschritt auf dem laufenden. Außer Cannizzaro waren es nur Ausländer, die sich in Italien mit wissenschaftlichen Untersuchungen beschäftigten, U. Schiff, A. Lieben, A. Naquet und W. Körner. Bemerkenswert ist, daß drei von diesen, durch den Ruf Cannizzaros angezogen, in Palermo arbeiteten. Man kann sagen, daß in der Zeit von 1860—1870 ein einziges Leuchtfeuer erstrahlte, und das fand sich in dem alten Sizilien.

<sup>7)</sup> Gazz. chim. Ital. 50, 1 [1920].

Von diesem Laboratorium im obersten Stockwerk der Universität, wo ich 5 Jahrzehnte meines Lebens verbrachte, als Student, als Assistent, als Professor, ging die Erneuerung der Chemie in Italien aus.“

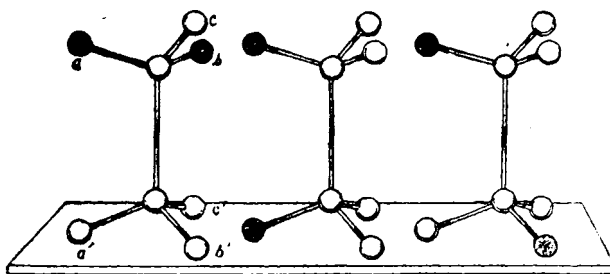
Das Laboratorium war für Cannizzaro der Tempel, in dem das Feuer der Wissenschaft nie verlöschen durfte. Dort entfaltete er eine bewundernswerte Aktivität. Dorthin trug er täglich seine Ideen, weckte in seinen Mitarbeitern Begeisterung für die Forschung, hatte für jeden ein Wort der Ermutigung und des Lobes, wohlwollende Nachsicht gegenüber Fehlern und wohlthuenden Zuspruch bei Mißerfolgen, in Laboratorium und Vorlesung ein vorbildlicher Lehrer!

1871 wurde Cannizzaro auf den Lehrstuhl von Rom, der Hauptstadt des geeinten Italien berufen; dort schuf er aus dem alten Kloster San Lorenzo in Panisperma, das erste große italienische Institut für Chemie.

Palermo blieb bei diesen Bestrebungen nicht zurück; den Lehrstuhl Cannizzaros übernahm Emanuele Paternò (1847—1935), der bedeutendste seiner Schüler und selbst einer der größten Chemiker. Seine Tätigkeit erstreckte sich hauptsächlich auf die organische Chemie, in der er schnell Meister wurde.

Kaum 20 Jahre alt, hatte sich Paternò mit glühendem Eifer der Wissenschaft gewidmet; mit 22 Jahren hatte er als erster die Hypothese des Kohlenstofftetraeders aufgestellt und damit Isomerien verständlich gemacht, die auf andere Weise sich nicht erklären ließen; hiermit erschloß und beleuchtete er ein weites Feld der organischen Chemie.

Seine diesbezügliche Arbeit wurde von Cannizzaro mit lobenden Worten eingereicht und im Jahre 1869<sup>8)</sup> veröffentlicht.



Abbild. Tetraedermodell von E. Paternò, aus: *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche* (Palermo) 5, 121 [1869].

5 Jahre später stellten Le Bel und van't Hoff dieselbe Theorie auf, und, glücklicher als Paternò, sahen sie, wie ihre Namen überall als die der Entdecker der Tetraeder-Struktur des Kohlenstoffatoms genannt wurden. Aber ohne Zweifel ist Paternò der erste und einer der hervorragendsten Pioniere auf dem Gebiet der Stereochemie.

Daß diese Entdeckung so wenig bekannt wurde, ist sicher auf den Mangel einer chemischen Zeitschrift in Italien zurückzuführen, die italienisches Geistesgut in der Welt hätte bekannt machen und ihm die ihm zukommende Priorität hätte sichern können.

<sup>8)</sup> *Giorn. Scienze Naturali Economiche* (Palermo) 5, 117 [1869].

„Einige italienische Arbeiten“ schreibt Paternò<sup>7)</sup> „waren in den Annalen der Chemie und Pharmazie oder in den Comptes rendus de l'Academie des Sciences veröffentlicht worden, andere in den Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo, das zu dieser Zeit die Schriften und Arbeiten von Naquet, Schiff, Lieben und Körner enthielt, Arbeiten ersten Ranges, die jedoch unbekannt blieben, wenn man sie nicht auch im Ausland drucken ließ. Niemand dachte an eine italienische Zeitschrift, die sich auch bei dem geringen Umfang der Produktion kaum gelohnt hätte. Dazu kam noch folgendes:

Ich pflegte meine Arbeiten an Wurtz zu schicken, den ich damals nicht persönlich kannte, der aber ein Freund Cannizzaros war und Naquets geliebter Meister; Wurtz reichte die Arbeiten dann bei der Akademie ein. Als ich aber in einer Abhandlung andeutete, die Existenz des Äthylidenbromids schiene mir nicht bewiesen und die Synthese des von ihm erhaltenen Acetals nicht sicher, legte Wurtz meine Arbeit nicht vor; auch beantwortete er meine Briefe nicht mehr. Dadurch wurde die Schaffung einer italienischen Zeitschrift dringend erforderlich. Ich begann nun Cannizzaro zu drängen, die Initiative zu ergreifen, aber Cannizzaro war unschlüssig.“

Bei einer Zusammenkunft der Chemiker in Florenz drang Paternò mit seinen Plänen durch, und am 31. März 1871 erschien zu Palermo das erste Heft der „Gazzetta Chimica Italiana“, einer Zeitschrift, die unser Ansehen in Italien und im Auslande aufrecht hielt und auch heute noch immer hält.

Auch auf anderem Gebiete wirkte Paternòs Einfluß nachhaltig; in einer Reihe von Untersuchungen, die gemeinsam mit Nasini durchgeführt wurden, konnte er zeigen, welch wunderbares Werkzeug zur Bestimmung des Atomgewichts organischer Verbindungen man in den Gesetzen von Raoult besaß. So viele bisher unlösliche und unlösbar erscheinende Fragen fanden nun ihre Beantwortung. Diese Arbeiten veranlassten andere, aus denen sich dann die Theorie der festen Lösungen ergab.

Die Untersuchungen über das Molekular-Gewicht der Kolloide führten Paternò zu jenen tiefgründigen, damals noch sehr kühnen Anschauungen über die Natur kolloider Lösungen und die der Kolloide überhaupt.

Meilensteine der Wissenschaft sind auch die Synthese des Kohlenstoffoxychlorids durch Katalyse, die Photosynthese eines Alkaloids und die von Harzen.

Paternò war ohne Zweifel einer der umfassendsten, stärksten und genialsten Geister der italienischen Chemie; immer, wenn es galt, die italienische Chemie vorwärts zu bringen oder sie zu verteidigen, ertönte seine Stimme, mutig, stark und anfeuernd. Es war schade, daß er sich der Wissenschaft nicht ganz widmen konnte und ihr, wie er selbst sagte, „ein glühender und leidenschaftlicher, aber oft untreuer Liebhaber“ war<sup>8)</sup>. Es läßt sich von ihm genau dasselbe sagen, was Piria über Quintino Sella ausgesprochen hat.

Palermo von 1861—1871, Rom und Palermo von 1871—1893 — in diesem Jahre wurde auch Paternò nach Rom berufen—, das waren die beiden Mittelpunkte, wo sich um zwei Meister die auserwählten Chemiker Italiens sammelten, die ihrerseits wieder angehende Forscher um sich scharten. In allen italienischen Laboratorien wurde eifrig gedacht und gearbeitet, neue Meister legten die Fackel, die ihnen selbst übergeben worden war, ihren zahlreichen Schülern in die Hände, auf daß Italien in der wissenschaftlichen Forschung immer einen der ersten Plätze innehave.

<sup>7)</sup> E. Paternò, Conferenze e discorsi scientifici. Verlag Paolo Cremonese, Rom 1928.