

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1926, 12 (Schlußheft). — Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

30. Dezember.

CARL DIETRICH HARRIES.**Lebensbeschreibung.****Begegnungen.**

Es ist die Zeit von Carl Harries sechzigstem Geburtstag, da ich mich anschicke, dem Präsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft in den Jahren 1920 bis 1922, dem zu früh, so unerschöpft uns Entrissenen ein Blatt der Erinnerung zu widmen. Dreißig Jahre sind verflossen, seit wir uns auf der Frankfurter Naturforscher-Versammlung (1896) kennen gelernt. In der ersten Sitzung der Abteilung für Chemie, als bei der üblichen Vorstellung ein Teilnehmer nach dem anderen aufstand, um Namen und Ort zu nennen, erhob sich in der Bankreihe vor mir ein ungemein frisch aussehender Norddeutscher, mittelgroße Erscheinung mit lebhaften braunen Augen und braunem Vollbart: Harries, Berlin. Sogleich begrüßten wir uns herzlich, denn eine Begegnung auf unseren Arbeitsgebieten hatte schon ein warmes persönliches Interesse des einen am anderen geweckt. Die folgenden Tage brachten anregende und heitere Stunden geselligen Zusammenseins. Es war in Frankfurt a. M., was auf solchen Versammlungen immer sein sollte, aber selten geworden ist, trefflich durch Martin Freund dafür gesorgt, daß die Fachgenossen auch außerhalb der wissenschaftlichen Sitzungen zu persönlicher Aussprache sich in einem stimmungsvollen, ruhigen Raume treffen und einander näher treten konnten. In einem größeren Kreise von jungen Dozenten und von angehenden Forschern, die erst die Habilitation anstrebten, knüpften wir, ohne mit den Stunden der Nacht zu geizen, angenehme und dauernde Beziehungen an. So begründete auch meine Begegnung mit Harries ein freundschaftliches Verhältnis und einen brieflichen Gedankenaustausch, der in seiner Junggesellenzeit eifrig war und sich dann, freilich mit immer weiteren Abständen, bis fast zu seinem Lebensende fortsetzte. Auch besuchte mich Harries, so lange er unverheiratet war, regelmäßig in München auf seinen Ferienreisen ins Gebirge. Ein Vortrag, den ich Anfang 1903 vor der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft in Berlin hielt, bot mir eine angenehme Gelegenheit, den Besuch zu erwidern und im Siemensschen Hause an der Berliner Straße Frau Hertha Harries kennen zu lernen. Von der Harmonie der Ehe meines Kollegen gewann ich einen tiefen Eindruck. Nach langer Unterbrechung während meiner ganzen Züricher Zeit begegnete ich Harries wieder in den letzten Jahren vor dem Kriege bei den Eröffnungsfeiern der Kaiser-Wilhelm-Institute. Während des Krieges



Charles

siedelte Harries in die Reichshauptstadt über, die ich um dieselbe Zeit verließ. Und es kam nur noch selten zu Begegnungen, einmal als Harries mich in München im Hause an der Arcisstraße aufsuchte und ich ihn bei einer guten Flasche Wein daran erinnerte, daß wir das fünfundzwanzigjährige Jubiläum unseres freundschaftlichen Verhältnisses feiern durften; dann zum letzten Male im Oktober 1922 beim Stapellauf des Stinnes-Dampfers „Adolf von Baeyer“ in Wilhelmshaven.

So habe ich wohl ein volles Bild von Carl Harries starker und eigenartiger Persönlichkeit und von seinem reichen Schaffen, aber nur lückenhafte Kenntnis von seinem Lebensgange. Doch wird mir die Aufgabe, von seinem Leben zu schreiben, dadurch recht erleichtert, daß Frau Geheimrat Harries mir Einblick gewährte in die Briefe des jungen Harries an seine Eltern, fast 50 Briefe aus dem Jahrzehnt 1888—1898, und noch mehr, daß sie mir ihre eigenen getreuen Aufzeichnungen über Carl Dietrichs Jugend und über die Zeit der Ehe freundlichst zur Verfügung stellte.

Im Elternhause.

Carl Harries entstammte von väterlicher Seite einem holsteinischen Geschlechte. Urgroßvater war der Pastor Heinrich Harries (gest. 1802), der das Flensburger Wochenblatt redigierte und darin (27. Januar 1790) seinen Vaterlandsgesang „Heil Dir im Siegerkranz“ veröffentlichte, in der ursprünglichen Form ein „Lied für den dänischen Untertan, an seines Königs Geburtstag zu singen nach der Melodie des englischen Volksliedes...“. Der Vater, Dr. jur. Theodor H. Harries, in Fehmarn unter dänischer Herrschaft geboren, stand im preußischen Justizdienst. Er war Amtsrichter in Luckenwalde, wurde für einige Jahre nach Berlin versetzt und wirkte etwa von 1878 an als Rat am Oberlandesgericht in Jena. Harries Mutter Mathilde, geb. Groschuff, gehörte einer Altberliner Familie an. Ihr Vater, ein angesehenener Jurist, war mit der Tochter einer französischen Emigrantin (geb. du Tremot) verheiratet. In Carls wenigen Berliner Kindheitsjahren spielte die Großmutter eine wichtige Rolle, eine Dame von feiner französischer Art, die den Enkel ins Herz schloß und ganz früh erkannte, daß er für ein bedeutendes Schicksal bestimmt war.

Carl Dietrich Harries wurde am 5. August 1866 zu Luckenwalde geboren. Einige frühe Jugendjahre in Berlin waren von eindruckweckenden Ferienreisen aufs Land, ins Holsteinische zu einem Oheim, angenehm unterbrochen. Vom zwölften Lebensjahre an wuchs Carl in Jena auf, in einem herrlichen Thüringer Jugendlande. Er war ein lebhaftes und phantasiereiches, unternehmungslustiges und tätiges Kind, hatte Liebe für alles Lebende, modellierte Tiere aus Ton, ging mit der Harpune, die eigentlich ein Besen war, auf die Jagd nach dem Walfisch aus, der in gewaltiger Größe aus Zeitungspapier modelliert und zusammengeklebt war, und kommandierte bei seinen größeren Unternehmungen der um ein Jahr jüngeren Schwester. Die Mutter war eine warmherzige, pflichttreue und kluge Frau von etwas nüchterner altberliner Bürgerart, der Vater vielseitig begabt und liebenswürdig, empfänglich für die Erscheinungen in der Natur, für Farben und Formen. Die Ehe der Eltern war glücklich, das Elternhaus arbeitsam und wohlgeordnet, aber eng, von altpreußischer Einfachheit und Strenge. Der Vater verstand es gut, sich mit den Kindern zu befassen, er wußte ihnen Spielzeug zu verfertigen und mit dem Jungen Schmetterlinge und Käfer zu fangen. Wichtiger

als der Schulbesuch war es für den kleinen Carl, in der reizvollen Umgegend herumzuströmen, Raupen und Schmetterlinge zu sammeln, von Vogelfängern und Fischdieben die Künste der Niederjagd zu lernen. Mit besonderer Vorliebe betrieb er eine ansehnliche Vogelzucht; er verstand die gefangenen Vögel zu zählen, er verfertigte Bauer für sie, zog Jungvögel auf und trieb mit seinen Schulkameraden einen kleinen Handel, der ihm etwas Taschengeld verschaffte. So konnte er sich aus Erspartem ein Lötrohr und eine zusammenlegbare Flinte erwerben. Wehrhaftigkeit lag ihm im Blut, und sein Leben lang hatte er Freude an Waffen. Vom Vater besaß der Kleine eine alte Pistole, mit der er nächtlicherweile das Haus zu bewachen liebte. Die Schule aber warf auf die frohe Jugendzeit einen Schatten. Anfangs war sie dem Kinde langweilig, dann verursachte sie ihm Schwierigkeiten und Nöte, und schließlich wurde sie ihm zur Qual. Dem lebhaften und schnell auffassenden Jungen fehlte für Sprachen Begabung und Gedächtnis. Latein-Unterricht war ihm eine schwere Last, mit dem Griechischen ging es ein wenig besser, da die Welt der Griechen sein für das Künstlerische empfängliches Gemüt anzog. Eine verbotene Schülerverbindung, die studentische Kneipsitten nachahmte — wer von uns hat diese Dummheiten nicht mitgemacht? —, wurde aufgedeckt, an Carl Dietrich, dem Präses, statuierte die Schule ein Exempel, und er fiel in der Maturitätsprüfung durch. Der Vater war aufs äußerste aufgebracht und wollte von Wiederholung nichts wissen, aber der Sohn, dem praktische Klugheit und Wirklichkeitssinn in hohem Maße eigen waren, erkannte das Notwendige. So absolvierte er das Gymnasium 20 Jahre alt und gewann die Freiheit für seine selbständige Entwicklung.

Vorbereitung.

Harries widmete sich in seinen drei ersten Semestern an der Jenaer Universität dem Studium der Naturwissenschaften, hauptsächlich der Zoologie, durch tief eingewurzelte Neigung und von der großen Persönlichkeit Ernst Häckels angezogen. Aber Häckel riet wegen der günstigeren praktischen Aussichten mehr zur Chemie, die in Jena A. Geuther, damals in seinen letzten Lebensjahren, lehrte. Schon Ostern 1888 verließ Harries Jena und ging für ein Semester nach München, wo er von Adolf Baeyers Vorlesungen über organische Chemie in ihrer Einfachheit und Klarheit einen tiefen Eindruck empfing. Im Laboratorium, bei 4 quantitativen Analysen und etwas Maßanalyse, faßte er noch nicht recht festen Fuß.

Für seine einfache Lebensführung war sein bescheidenes Monatsgeld bestimmend. Aus den Beamten-Familien und sonst aus dem guten Mittelstand kommen unsere besten Studenten an die Hochschule. Das Geld reicht ihnen nicht zu üppiger Lebensweise, nicht einmal für viele Wirtshaus-Abende, und es bleibt ihnen nichts übrig, als fleißig zu studieren. Der schmale Wechsel erzieht die jungen Leute zu Bravheit und Tüchtigkeit. So war es mit Harries: „in spartanischer Einfachheit erzogen, mit meinen Mitteln kleinlich zu rechnen gezwungen“¹⁾. „Ich muß jetzt ... im Augustiner essen. Hier kriege ich jeden Tag dasselbe, nämlich Ochsenfleisch mit Kartoffelsalat, das kostet 40 Pfg. und eine halbe Maß Bier dazu macht 51 Pfg. Bezahlen muß ich jedoch jedesmal 55 Pfg. an den Kellner, weil er mir sonst nichts bringt“. — Es wird übrigens eine Kellnerin gewesen sein.

¹⁾ B. 53, 156 (A) [1920].

Im Herbst 1889 übersiedelte Harries an die Universität Berlin, an der sich der Aufstieg des jungen Studenten zum preußischen Ordinarius vollzog. Er trat in das Laboratorium August Wilhelm von Hofmann ein, des Siebzigjährigen, der unermüdet seine glänzende Experimentalvorlesung hielt und der eine große Schule um sich scharte. Ende Januar 1889 bekam Harries von Prof. Ferdinand Tiemann, Hofmanns Schwager, für seine Doktorarbeit die Aufgabe „Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Oxyaldehyde der aromatischen Reihe“. Tiemann hatte nach seinen erfolgreichen Arbeiten über Vanillin gemeinsam mit Reimer die aromatischen Oxyaldehyde durch eine schöne Synthese leicht zugänglich gemacht, und er war zu jener Zeit schon mit seinen Untersuchungen über die Bestandteile der Veilchenwurzel beschäftigt. An seine Eltern berichtet Harries: „Wenn Prof. Tiemann wüßte, daß ich erst im fünften Semester bin und vier Semester nur halbtägig das Laboratorium besucht hätte, so würde er mich schon ausgelacht haben, daß ich jetzt schon meine Arbeit hätte haben wollen“. Das war eben ehe es ein Verbandsexamen gab. Drei Monate später: „Tiemann kommt zwar alle Tage einmal zu mir, aber nur auf einen Augenblick und räsoniert immer, er ist nie zufrieden ... Ich bin denn auch sehr herabgestimmt und erwarte nicht mehr, daß ich in diesem Semester meine Arbeit beenden werde. Dann kommen so mal dazwischen auch noch Pechtage, wo man beinahe alles, was man in die Hände nimmt, kaputschmeißt“. Nun, an Zähigkeit bei der Arbeit ließ es der Doctorand nicht fehlen, aber sein Temperament fügte sich nicht leicht der wiederholten Korrektur seiner Dissertation. „Es ist beinahe zu verzweifeln, die Geschichten, die man bereits ein dutzendmal niedergeschrieben, immer wieder durchzukauen. Ich komme mir heute wirklich wie ein ganz dummer Junge vor, der nie etwas erreichen wird.“ Endlich im Juli 1890, am Schlusse des achten Semesters, bestand er „cum laude“ das Examen rigorosum, und Ende des Monats fand der damals noch obligatorische Promotionsakt statt.

Ein näheres Verhältnis zwischen Tiemann und Harries hat sich nicht entwickelt, aber Tiemann empfahl ihn seinem Schwager Hofmann, und im Herbst 1890 wurde Harries von Prof. Hofmann als Volontärassistent in sein Privatlaboratorium aufgenommen. Die vollkommene Hingabe des alten Gelehrten an die Laboratoriumsarbeit, seine Begeisterung für jede neue Beobachtung, für die Überwindung jeder experimentellen Schwierigkeit mußte in dem jungen Gehilfen die Freude am Forschen und tiefe, alle kleinen Enttäuschungen überdauernde Verehrung wecken. Nach einem Jahre machte ihn Hofmann zum Vorlesungs-Assistenten, freilich auch noch ohne etatsmäßige Stelle.

Es gibt im Laboratorium keine Stelle mit so viel Mühe und Sorge wie die des Vorlesungs-Assistenten. Zehn, zwanzig Experimente müssen von einem Tag auf den anderen vorbereitet sein. Jedes muß im rechten Augenblick schnell, präzise, eindrucksvoll von statten gehen. Wehe, wenn die Röhre mit der Holzkohle nicht heiß genug wird! Viel schlimmer, wenn die Retorte mit dem Quecksilberoxyd durchschmilzt. Steht der Assistent am linken Ende des breiten Tisches, so sollte nicht am rechten ein Schlauch vom Wasserhahn abspringen. Eilt der Assistent hinüber, so darf er auf dem schmalen Wege nicht mit dem Professor zusammenstoßen, der in diesem Augenblick von der Tafel zurücktritt. Gelingt dem Assistenten ein Experiment, so stellt sich am Ende der Professor dahin und seine Handbewegung scheint zu zeigen,

wie schön er selbst die Sache gemacht habe. Mißlingt ein Experiment, so mißlingt auch das nächste. Die Studenten lachen. Schon beim dritten Experiment, das mißlang, sind die Nerven des alten Professors gereizt. Wenn er nur nicht dem Assistenten eine Grobheit an den Kopf wirft!

Kein Wunder, daß der temperamentvolle junge Harries schon acht Tage nach Antritt der Stelle in den Briefen an die Eltern überschäumt. Es gibt so viel für den nächsten Tag zu besorgen, aber einer von den Versuchen will nicht gelingen. „Ich ging nun zum Alten hinüber und teilte ihm mein Ergebnis mit. Er wurde eklig und sagte, ich müßte die Sache so lange probieren (es war um $\frac{1}{2}$ 8 Uhr), bis sie ginge. Ich gestattete mir zu bemerken, daß ich nicht gut mehr probieren könne, weil ich bei Dr. Mahla zum Abendessen eingeladen sei. Das ließe ihn ganz kalt, die Vorlesung ginge vor, und ich müsse die Einladung fallen lassen. Ich schluckte meinen Ärger hinunter, ging fort und stellte wieder den Versuch an mit noch ungünstigerem Resultat.“

Harries war keine Assistenten-Natur, und dennoch stehen ihm so viele Assistentenjahre bevor. Dieses erste Semester seines Vorbereitungsdienstes für die Vorlesung sollte Hofmanns letztes Semester sein. Im März begleitete Harries die Hofmannsche Familie auf einer Reise nach Blankenburg am Harz, wo Dr. Friedrich Mahla, Schüler von Wöhler und alter Freund Hofmanns und Tiemanns, schon ein Sechziger, mit viel Prunk seine Hochzeit feierte. Hofmann verbrachte dann die Osterferien in Italien. Kurz nach seiner Heimkehr, zu Beginn des Semesters (am 5. Mai 1892), wurde Hofmann, der noch gegen Abend Doktorprüfung abgehalten, im Kreise seiner Familie und von Gästen von einem Unwohlsein jäh überfallen. Er starb noch am selben Abend. Die Aera Hofmann von 27 Jahren an der Berliner Universität fand ihren natürlichen Abschluß, als zugleich mit der schöpferischen Kraft des berühmten Mannes auch seine Lebenskraft verbraucht war.

Jene ersten Jahre nach der Doktor-Promotion waren für Carl Harries Entwicklung entscheidend. In den frühen Jahren spiegelt sich noch seine ganze Lebhaftigkeit in den Briefen an die Eltern wieder in ausführlichen Schilderungen von geselligem und gesellschaftlichem Erleben; manchmal ist von einer Gemäldegalerie die Rede, von einer Theateraufführung, auch nicht wenig von einem guten Trunke, von Zigarren und vom Essen. Keine kleine Rolle spielen die Jenaer Würste, die von daheim mit der Wäscheseudung mitkommen. In Berlin sehen wir Harries viel bei den Geschwistern der Mutter verkehren, beim Onkel Albert Groschuff, dem Kammergerichts-Präsidenten, und bei seinen Tanten im alten Familienhause am Kupfergraben, lebenswürdigen, gemüthlichen Frauen. Bald findet er auch im gastlichen Hause Hofmanns Zutritt. Von der ersten Einladung erzählt er: „Es waren ca. 12 Herren, nachdem alles vorgestellt war und keiner sich der Frau des Hauses widmete, sie trauten sich wohl nicht heran, dachte ich: Carl, jetzt kannst Du mal zeigen, daß du 'n schneidiger Kerl bist und begab mich zu ihr“. Er kam nicht um in dieser Gefahr. Bald war Harries bei Hofmanns wohl gelitten und wurde von ihnen ausgezeichnet. Kein Wunder, der 26-jährige war lebenswürdig, sprühend lebhaft, gewandt und dabei ein wenig derb, ein eifriger Turner — dennoch wurde er militärfrei —, ein flotter Tänzer und musiklebend; besaß er doch eine schöne und gut ausgebildete Baritonstimme.

Aber allmählich findet man in den Briefen, wie stark die Arbeit die ganze Lebendigkeit seines Wesens an sich zieht, wie in den größeren Aufgaben des Berufes und der wissenschaftlichen Arbeit er selbst sich entwickelt, wächst.

Er bemerkt zwar, die Eltern könnten nichts davon verstehen, und dennoch kann er ausführliche Betrachtungen über chemische Fragen, sogar komplizierte Konstitutionsformeln in den Briefen nicht unterdrücken. Von den Abenden in der Deutschen Chemischen Gesellschaft ging ein nachhaltiger Einfluß aus, namentlich von den zusammenfassenden Vorträgen. Begeistert berichtet er von den Sitzungen, in denen V. Meyer über „Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschungen“, H. Caro „Über die Entwicklung der Teerfarben-Industrie“, J. H. van't Hoff „Wie die Theorie der Lösungen entstand“, vortrug. Nach E. Fischers Vortrag (23. 6. 90) über „Synthesen in der Zuckergruppe“ schreibt er den Eltern: „Für Unsereinen muß aber eine solche Arbeit einen Sporn bilden und die Überzeugung erwecken, daß, wenn man nur will, man auf logischem Wege alles erreichen kann.“

Akademische Laufbahn.

Harries hatte das Glück, seinem Lehrer Hofmann, dem er allerdings erst in dessen letzten Lebensjahren assistierte, und dem auf der Höhe des Schaffens stehenden Nachfolger Emil Fischer näherzutreten. Im Privatlaboratorium von Hofmann gab es freilich keine weitreichenden Pläne mehr, keine großen Aufgaben, es gab Nachläufer der bewunderungswürdigen alten Arbeiten über die Amine. Der Gang der Arbeit hing nur von einzelnen Beobachtungen ab. Es ist kein Widerspruch zu einer hohen Einschätzung, mit der übrigens auch Harries als reifer Mann stets von Hofmann gesprochen hat, wenn wir in den aus den Mühen und Enttäuschungen geschriebenen Briefen Äußerungen des Unmuts finden. „Wir haben irgend etwas vollendet und wollen nun etwas Neues beginnen, dann weiß er gewöhnlich gar nichts zu sagen. Ich besinne mich einen Augenblick und schlage dann irgend etwas vor, um weiter zu gehen. Meistens habe ich die Sache vorher ausgedacht, so daß sie ganz richtig ist. Sofort akzeptiert er den Vorschlag . . . ist fürchterlich eigensinnig, verschmiert eine Unmenge der teureren Substanzen zu Vorversuchen, die gewöhnlich zu gar nichts führen; ich muß dabei stehen und den Handlanger spielen. So viel ist gewiß, jetzt ist für mich in praktischer Beziehung nichts mehr bei ihm zu lernen . . .“ (Mai 1891). Die Jungen wissen eben nicht, wie sehr die älteren Professoren durch Vorlesung, Verwaltung, Unterricht, Prüfungen, Sitzungen, Ehrenämter und Repräsentation gehandicapt sind. — Soll nun der Biograph das für seinen Helden Charakteristische aus dem Weg räumen, soll er statt des Menschen, der sich durch Drang und Kampf emporringt, eine Schablone zeichnen? Man würde dem unerschrocken aufrichtigen Harries Unrecht tun, wollte man sein Wesen von allen Eigentümlichkeiten und Schlacken frei retouchieren. Ein wenig retouchiere ich schon.

Kein Zweifel, es ist das Vorbild der wissenschaftlichen Arbeit, das anfeuernd wirkt. So wie das Kolleg auf die Hörer in einer der vordersten Bänke viel unmittelbarer, persönlicher einwirkt, als auf die Besucher in der zwanzigsten Sitzreihe, so ist es auch mit dem Beispiel, das der Gelehrte in seiner Werkstätte bei der wissenschaftlichen Arbeit und an seinem Schreibtisch bei der Verwertung der Ergebnisse gibt. Die Gelegenheit, den Naturforscher in unmittelbarer Nähe kennen zu lernen, in seiner Denkweise und Anschauung, im Spiel von Phantasie, Beobachtung und Kombination, in der Verwertung von Selbsterlebtem wie bei der Anwendung der mannigfaltigen Erfahrungen

seiner Zeitgenossen und früherer Generationen, in der methodischen Ausgestaltung und Kontrolle, im Abwägen der denkbaren Möglichkeiten, vor allem in der gewissenhaften Kritik: das ist das Bestimmende für den Jüngeren. Das Wesen eines großen Mannes bescheiden, aufnahmebereit und verehrend zu beobachten, hilft weiter als das Studium von Lehrbüchern und Literatur. Der alte Professor spricht in seinem Privatlaboratorium nicht nur von Oxydationen, von Kondensationen und anderen chemischen Methoden. Die Arbeit wird unterbrochen von Meldungen, von nicht abzuweisenden Besuchen und von Gesprächen über Ereignisse in der Fachwelt. Der junge Assistent gewahrt zum ersten Male in seinem Leben eine ungemeine Tiefe in der Behandlung beruflicher Fragen und menschlicher Verhältnisse, und er lernt den Meister kennen über die wissenschaftliche Leistung hinaus, das Größere, die Persönlichkeit.

Das Beispiel des Forschens erzieht Forscher. Das ist die Organisation der akademischen Laufbahn. Zwar meint H. G. Wells in seinem Roman „Die Geschichte einer Ehe“: „Der geschulte Forscher ist die sinnloseste Figur in der Farce unseres zeitgenössischen intellektuellen Lebens; er ist wie ein Rollstuhl, der auf Grund einer dazu erteilten Erlaubnis darauf ausgeht, den Himalaya zu überqueren. Für eine solche Unternehmung muß man Flügel haben. Organisation und Genie sind unvereinbar.“ Dies mag eher in der Kunst zu Recht bestehen. In der Forschung kommen die großen Leistungen selten von ungeschulten genialen Jünglingen. Es ist wenig Aussicht, daß der originelle und sogar der geniale Anfänger imstande sein wird, den Gipfel zu erklimmen, ohne daß der gereifte Führer ihm Stetigkeit und Ausdauer, Hingebung und Uneigennützigkeit als selbstverständliche Eigenschaften des Forschers und des Lehrers alltäglich vor Augen stellt.

Auch von Harries selbst ist der Einfluß der Schule auf den Forscher hoch veranschlagt worden. In seinem Piloty-Nachruf urteilt er²⁾ darüber: „Der große Erfolg der Baeyer-Fischerschen Schule beruht nach meiner Meinung darin, daß sie Schüler heranbildete, denen sie das Vermögen einimpfte, selbständig Gedanken zu fassen, aber nicht doktrinär an diesen hängen zu bleiben, sondern unerwarteten Befunden nachzugehen und der sich bei der Untersuchung ergebenden experimentellen Schwierigkeiten in origineller Weise Herr zu werden.“ Mit diesen Worten hat Harries seine eigene Arbeitsweise schön beschrieben.

Emil Fischer übernahm im Herbst 1892 das „für chemische Zwecke recht unpraktisch gebaute“ Institut in der Georgenstraße. Zu Hofmanns Stab, dem Tiemann und Gabriel angehörten, brachte er seine Würzburger Assistenten Piloty, Fogh und Lorenz Ach mit. Ministerialdirektor Althoff, mit dem Vater Harries befreundet, stellte den Sohn mit warmer Empfehlung Prof. Fischer vor. So blieb Harries Vorlesungsassistent — noch für einige Jahre — und rückte nun in die Liste der planmäßigen Assistenten als Sechster ein, um langsam darin zu avancieren. Er war stolz darauf, daß er die Tradition und Erfahrungen der in der experimentellen Ausgestaltung vorbildlichen Hofmannschen Vorlesung dem Nachfolger überliefern konnte. Auch in den Fragen der Laboratoriumsorganisation und bei der bald beginnenden und sieben Jahre dauernden Vorbereitung des Neubaus und der Neueinrichtung des großen Laboratoriums in der Hessischen Straße wurde

²⁾ B. 53, 153 (A), und zwar S. 158 [1920].

Harries viel von Fischer zugezogen. Fischer erkannte rasch die Begabung und Selbständigkeit seines Assistenten und riet ihm zur Habilitation. Er empfahl ihm eindringlich, jede von den dienstlichen Verpflichtungen freigelassene Stunde auf eigene wissenschaftliche Arbeit zu verwenden, für die er seinem Vorlesungsassistenten alsbald einen eigenen Arbeitsplatz nahe dem Hörsaal einrichten ließ. Nun kamen Jahre und Jahre mit heißem, zähem Bemühen um wissenschaftlichen Erfolg, mit Hoffnungen und Enttäuschungen, wobei Fischers Vertrauen und Ermutigung und sein wissenschaftlicher Rat nie fehlten. Emil Fischer schreibt darüber in „Aus meinem Leben“: „Seine selbständigen Versuche begann er zu meiner Zeit, und bei dem dauernden persönlichen und wissenschaftlichen Verkehr, in dem wir jahrelang standen, hat er sicherlich so viel von mir gelernt, daß er wohl auch zu meinen Schülern gezählt werden darf.“

Das Auf und Nieder des Hoffens beim Experimentieren, das wir Chemiker so stark erleben, ohne in Jahrzehnten uns dagegen abzustumpfen, drückt sich wieder in den Briefen lebhaft aus: „Bei mir geht das nun schon seit Anfang Oktober, daß ich immer zwischen der freudigsten Erregung und der größten Zerschlagenheit schwebe, je nachdem das Zünglein der Wage so oder so sich neigt“ (2. II. 93). Er berichtet, daß er lebe wie ein Einsiedler und arbeite wie ein Besessener, für keinerlei Verkehr mehr Zeit und Lust übrig habe und das Tageslicht gar nicht mehr zu sehen bekomme. Wie er auf andere damals wirkte, erzählte er selbst mit Behagen; Piloty habe ihn einen ganz z'wideren Kerl genannt.

Als Harries im Jahre 1895 seinen Dienst für die Vorlesung mit einer Unterrichts-Assistentenstelle im Organikersaal vertauschte, besserten sich seine Aussichten. Er bekam gute Mitarbeiter, wie G. Eschenbach und F. Hübner, und eröffnete ergiebige Arbeitsgebiete, wie die Reaktionen ungesättigter Ketone und die Abkömmlinge der cyclischen Acetonbasen. Die Klarlegung der Isomerie des Tropins und Pseudotropins und der in ihrer physiologischen Wirkung verschiedenen Tropeine in meinen Arbeiten regte Harries an, in der von G. Merling mit günstigen Aussichten technisch erschlossenen Gruppe des Triacetonamins die analogen Verbindungen aufzusuchen. So kam Harries, von Merling, damals Direktor der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, liberal und freundschaftlich mit Ausgangsmaterial unterstützt, zu den technischen Erfolgen des Mydriaticums Euphthalmin und des Anästheticums Eucaïn B. „Wenn ich nicht die Freundschaft mit Merling hätte, wo wäre ich dann?“ Ein Vertrag mit Schering in dieser Zeit brachte ihm mit einigen Einnahmen die lang ersehnte Verbesserung seiner finanziellen Lage. Er fuhr nach Jena ins Elternhaus und klapperte mit den selbsterworbenen Goldstücken in der Hosentasche zum freudigen Erstaunen des Vaters. Damals ermöglichten ihm seine wissenschaftlichen Erfolge die Habilitation. Sie geschah auf Grund der Annalen-Arbeit „Stereochemische Untersuchungen in der Piperidin-Reihe“, da in Berlin keine besondere Habilitationsschrift verlangt wurde. Der Probevortrag vor der Fakultät behandelte³⁾ den „Einfluß Liebig's auf die Entwicklung der Chemie“, die Antrittsvorlesung den „Campher“. „Es waren ungeheuer viele Studenten da, wenn ich solches Kolleg immer hätte, könnte ich gute Geschäfte machen.“ Das erste Kolleg, vor etwa 10 Hörern, also kein so gutes Geschäft, begann er im November 1897.

³⁾ Nach einer Notiz von Frau Geheimrat Harries.

Schon in der ersten Privatdozentenzeit, in der die Aufgaben und wissenschaftlichen Ergebnisse wuchsen, trat die Versuchung an Harries heran, die unsichere und langwierige akademische Laufbahn zugunsten eines Beamtenpostens oder einer Stellung in der Industrie aufzugeben. Harries war schwankend, Fischers guter Rat, den auch der freundschaftlich gesinnte Jacobson unterstützte, war entscheidend. Im Februar schien die Stelle eines Hilfsarbeiters im Reichsgesundheitsamt verlockend, die von Buchka anbot, im November 1898 kam schon eine Stelle in Betracht wie die Nachfolge von Bernthsen in der Leitung des wissenschaftlichen Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- u. Sodafabrik mit einem Anfangsfixum von 12 000 Mk. Er schrieb nach Hause: „So viel Geld ist kaum zu glauben; ick mit meinem Verstand, verstehe es überhaupt nicht.“

Die Ehe.

Im folgenden Jahre zog Carl Dietrich Harries das große Los seines Lebens. Gänzlich auf seine Arbeit konzentriert und zurückgezogen lebend, mußte er wohl Glück haben, um in der ersten Frau, die Emil Fischer als Praktikantin in das Chemische Institut aufnahm, die beste und edelste Lebensgefährtin zu finden. Aber wie wußte er auch sein Glück zu greifen!

Hertha von Siemens, Tochter Werner von Siemens', wurde auf Empfehlung ihres Freundes Anton Dohrn, des Schöpfers der zoologischen Station in Neapel, von Fischer ins Institut aufgenommen, sogar in sein Privatlaboratorium. Zur Vorbereitung auf pflanzenphysiologische Studien wünschte sie einen kurzen organisch-chemischen Kursus durchzumachen. Die Achtundzwanzigjährige hatte zuvor verschiedene naturwissenschaftliche Fächer studiert, zum Teil in München; ich war ihr in einer größeren Gesellschaft in Baeyers Hause und im Ferienlaboratorium von Dr. Bender und Dr. Hobein begegnet. Fischers Lebenserinnerungen erzählen: „Sie nahm die Sache recht ernst . . . Ihren Dank für den genossen Unterricht brachte sie dadurch zum Ausdruck, daß sie mehrere jüngere unverheiratete Assistenten wiederholt in die von ihr und ihrer Mutter bewohnte prächtige Villa zu Charlottenburg einlud . . . Sie ist eine vornehme Frau, die vielleicht Gutes geleistet hätte, wenn sie früher in die Wissenschaft gekommen und dauernd dabei geblieben wäre.“

Gewiß ist damit gemeint, daß Hertha v. Siemens Gutes geleistet hätte in eigener wissenschaftlicher Arbeit. Denn wie hätte sie Besseres leisten können als in der vorbildlichen Kameradschaft mit dem bedeutenden, schöpferisch tätigen Manne?

Das enge alte Institut an der Georgenstraße war von scharf angespanntem Arbeitsbetriebe erfüllt. Fischer selbst, der die Hauptzahl der Doktoranden und anderen jungen Forscher um sich scharte, der fürstliche Mann, überragte alle an Größe, an Geist und an Forschersinn. Seine temperamentvolle und eindringende Anteilnahme spornte die selbständigen Gelehrten des Instituts zu größten Leistungen an. Aus der Reihe der Jüngeren aber sprang die lebenssprühende, frohmütige Erscheinung des Unterrichtsassistenten Harries heraus. Öfters kam er ins Privatlaboratorium hinüber, um mit Hübner, Diels und Lehmann, seinen alten Schülern, zu plaudern, vielleicht auch, um das Märchen von Praktikantin zu schauen. Das war nur ein Semester. Dann gab es zum Abschied Kegelabende im Garten an der Berliner Straße, nähere Bekanntschaft, starke Neigung entwickelte sich und bald folgte die

Verlobung. Ohne von Harries Verhältnissen, Leistungen, Aussichten etwas zu wissen, ließ sich die junge Dame von der Anziehungskraft seiner frischen, impulsiven Natur erobern. Am 2. Oktober 1899 führte Carl Harries seine Braut zum Altar.

Die Änderung der äußeren Lebensumstände war außerordentlich, sie stellte den Mann auf eine ernste Probe. Diese Probe hat Harries mit einer genialen Überlegenheit bestanden. Schon Arago hat übrigens, auf Boyle, Cavendish, Laplace hinweisend, die Meinung bekämpft, daß Reichtum das Schaffen eines Gelehrten hemme, und daß ein Dichter nicht mehr Fett ansetzen solle als ein Rennpferd. Freilich, besser später Reichtum als früher.

Wohl gestaltete sich das Leben unseres Kollegen reicher, erweiterten und vertieften sich seine Bestrebungen, wuchsen sein Gesichtskreis und seine Interessen, nahmen seine Liebhabereien zu, aber bei alledem blieb in den größeren Verhältnissen Carl Harries der, der er war: ein Mann von eisernem Fleiße, von einfachem Wesen, von unermüdlichem Drang zu innerer Fortentwicklung. Er war von stark geistiger Art und dabei so unproblematisch, auf Eindrücke lebhaft reagierend und von Stimmungen abhängig; zu intensivem Schauen begabt, von Künstlerart und zugleich ganz eine praktische, tätige Natur. Was neu in sein Leben eintrat, z. B. Besitz, Verwaltung, industrielle Interessen, das waren eben neue Aufgaben hinzu zu alten Aufgaben, die er mit Ernst und Zuverlässigkeit übernahm und ohne große Zeiterlöser löste. Lebensinhalt war ihm nur seine Arbeit und seine Ehe.

Es hat Harries nicht an Neidern, nicht an Gegnern, nicht an Feinden gefehlt. Er war rückhaltslos aufrichtig, seine Offenheit konnte verwundend wirken. Selbst leicht verletztbar, war er nicht immer sorgfältig abwägend und genügend objektiv im mündlichen Urteil und Eintreten. Er war kein Redner. In Diskussionen und bei öffentlichem Auftreten, bei geselligem Zusammensein und in Briefen kam es vor, daß sein Ausdruck ungehemmter, schroffer wurde als er selbst wollte. Ob er das merkte? In dem Nachruf, den Harries in seinem letzten Lebensjahre Paul Jacobson widmete, steht⁴⁾, er sei durch seine ungehemmte Ausgelassenheit dem Manne von zartem, ausgeglichenem Wesen oft auf die Nerven gefallen. „Sein empörtes und warnendes Harries! Harries! klingt mir noch heute in den Ohren.“ Dazu kam, daß sein Sprachgefühl nicht stark entwickelt war. Es ist mir z. B. auffallend, daß er unsere Gesellschaft in Rede und Schrift nie anders wie „deutsch-chemische Gesellschaft“ genannt hat. Natürlich konnten auch im langjährigen Zusammenarbeiten mit Fischer Meinungsverschiedenheiten und Verstimmungen nicht ausbleiben. Er schrieb selbst in seinem kurzen Nachruf auf Emil Fischer⁵⁾: „In späteren Jahren trat eine immer stärker werdende Entfremdung zwischen Fischer und mir ein, die ich aufrichtig bedauerte. Aber ohne mir etwas zu vergeben, vermochte ich unser Verhältnis nicht zu ändern.“ Für Männer von Harriesscher Selbständigkeit waren die Stellungen nicht unabhängig genug im Laboratorium Fischers, das eben ganz und gar das Laboratorium des Chefs war. Bei meinem Besuche in Charlottenburg bei Harries fiel mir auf, daß ein großes Bild umgewendet hing, Bildseite nach der Wand. Erstaunt fragte ich Harries: „Hängen Sie dieses Bild verkehrt auf, um es zu schonen?“ „Nein,“ antwortete er und drehte es um, „es ist Emil Fischer, ich bin böse auf ihn und er hängt so zur Strafe.“

⁴⁾ Z. Ang. 36, 209 [1923].

⁵⁾ Die Umschau 23, Nr. 39 [1919].

Vielen Doktoranden war Harries ein vortrefflicher, anregender Lehrer, von dem sie genaues, sauberes, zuverlässiges Arbeiten übernahmen. Aber es war nicht leicht, diesen Lehrer zufrieden zu stellen. Seine Briefe an mich sind voll von drastischen Beschwerden über die Unvollkommenheit der Schüler. „Ich hetze von Thema zu Thema und werfe sie nachher den uner-sättlichen Doktoranden in den Rachen, die dann die schönsten Sachen versauen.“

Nach seiner Heirat lebte Harries ähnlich zurückgezogen wie zuvor, so-gar von seinen näheren Kollegen. „Die Freunde“, soll Lord Byron aus-gerufen haben, „sind Räuber der Zeit.“ Frau Harries war kameradschaftlich genug, im Semester auf Unterhaltung, Geselligkeit, überhaupt auf alles zu verzichten, was die Muße des angespannt arbeitenden und mit seinen Kräften stets sehr gut haushaltenden Mannes zu stören drohte. Ein Sonntags-Spazier-gang in den Zoologischen Garten genügte beiden. Freilich hatte Harries in die Ehe eine arge Last mitgebracht. In einer schwachen Stunde hatte er für das klassische Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson das große Kapitel „Die hydrierten einkernigen Benzol-Kohlenwasserstoffe und ihre Abkömmlinge“ übernommen. Kein Brief noch in den nächsten 3 Jahren ohne Unmut und Klage darüber. Wir Arbeiter am Experiment sollen eben so wenig wie möglich schreiben, nicht einmal Biographisches. So fleißig wie Berzelius und Liebig und Berthelot sind wir doch nicht mehr. Erst gegen Ende von 1902 erschien der wohlgelungene Abschnitt über die hydroaromatischen Verbindungen, S. 740—1044 des II. Bandes.

Was bedeutete aber so leichtes Gewölk am Himmel der jungen Ehe gegen die furchtbare Wolke, die schon im nächsten Jahre heranzog. Im Winter 1900 auf 1901, drei Monate vor der erwarteten Geburt eines Kindes, erkrankte Frau Hertha schwer an Blinddarm-Entzündung. Das Kind ward verloren, die Ehe blieb kinderlos. Monatelang dauerte die Gefahr, mehr als ein halbes Jahr die Krankheit. In dieser Zeit hatte die junge Frau auch den Verlust ihrer Mutter zu beklagen. Die Erholung war langsam. Harries, noch nicht heimisch in der Siemensschen Familie, hatte schweren Stand, Ver-trauen für den gewählten Arzt und sonst für seine Maßnahmen durchzusetzen. Nun fand die Übersiedelung in das still gewordene Siemens-Haus in Char-lottenburg statt, in dessen schönem Garten die Rekonvaleszentin sich besser erholen konnte. Für beide Eheleute war nun erst recht die stille Lebens-führung geboten. Garten, Hunde, Vögel erheiterten die Mußestunden.

Wenn sich Harries von den befreundeten Kollegen seiner Junggesellen-zeit mehr zurückzog, so bewahrte er ihnen doch Gesinnungstreue. Den im Tode Vorangegangenen widmete er schöne und eigenartige Nekrologe, an-schaulich und so ganz in seiner persönlichen Art geschrieben. Da ist der in unseren „Berichten“ veröffentlichte Nachruf auf Oskar Piloty⁶⁾, mit dem Harries nur wenige Jahre Verkehr gepflogen hatte, und der auf Eduard Buchner⁷⁾, mit dem ihn in den ersten Jahren seiner Ehe freundschaftlicher Verkehr verband, und der kurze Nachruf auf Paul Jacobson⁸⁾, dem er als Mitarbeiter an dem großen Lehrbuch näher trat.

In den ersten Jahren der Ehe, in derselben Zeit, in der die beruflichen Pflichten zunahmen, glückte es Harries, die großen Experimentalarbeiten

⁶⁾ B. 53, 153 (A) [1920].

⁷⁾ B. 50, 1843 [1917].

⁸⁾ Z. Ang. 36, 209 [1923].

einzuleiten, die durch Eigenart, methodische Bedeutung und Ausdehnung hervorragten und die Meisterstücke seines wissenschaftlichen Schaffens darstellen. Auf der Aachener Naturforscher-Versammlung (1900) machte er die ersten Angaben über den Succinaldehyd, das folgende Jahr bringt die ersten Untersuchungen über den Kautschuk und im Jahre 1903 führte er für diesen Zweck Ozon als Reagens ein und zwar mit einem Ozon-Erzeuger, zu dem ihm die Firma Siemens & Halske, besonders Hr. Dr. Erlwein, verhalf. Diese Untersuchung knüpfte an Beobachtungen an, die sich Harries schon in seiner Tätigkeit als Vorlesungsassistent bei Hofmann im Winter 1891/92 aufgedrängt hatten: Kautschuk-Schläuche werden von nitrosen Gasen zerfressen, auch Ozon greift sie rasch an und macht sie brüchig. Aus jenen treu im Gedächtnis bewahrten Eindrücken entwickelten sich zunächst kleine experimentelle Studien und weiterhin die mit großem Plane angelegten ausgezeichneten Arbeiten, die in 2 Büchern gesammelt sind: Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen (1903 bis 1916) (Berlin, J. Springer, 1916), und Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten (Berlin, J. Springer, 1919).

Die lang vorbereitete Übersiedlung des Fischerschen Laboratoriums in den schönen, großen Neubau an der Hessischen Straße fand im Sommer 1900 statt. Harries erhielt die Stelle eines Abteilungsvorstehers und den Professor-Titel, der 38-jährige endlich im Jahre 1904 die mit berechtigter Ungeduld erwartete außerordentliche Professur an der Universität. Schon im ersten Wintersemester im neuen Institut vertrat Harries in der organischen Experimentalvorlesung Fischer. „Es hat mich fürchterlich viel Zeit gekostet. Ich werde dies nie wieder tun. Nebenbei habe ich noch ca. 13—14 Doktoranden und Mitarbeiter, wovon die wenigsten ein Phenylhydrazon selbst machen können Diese Massenproduktion mittelmäßiger Ware ist mir widerlich, vor mir liegen etwa 7—8 ellenlange Arbeiten, von denen keine die Welt nur ein bißchen erregen wird.“ Im Laufe des W.-S. 1901/02 ging auf meine Anregung Dr. H. Wieland als Privatassistent zu Harries, der ihn sehr schätzte und nur bedauerte, ihn nicht länger als einige Monate halten zu können.

Mehr als das Leben im Semester änderten sich unter Frau Herthas Einfluß die Ferien. Die Osterferien 1900 wurden in Montreux, der August in Harzburg verbracht, „wo meine Frau eine reizende Villa mit großem Park und Teichen besitzt In den Teichen habe ich eine Forellenzucht angelegt und unterhalte mich jetzt jeden Tag einige Stunden, die Forellen wieder herauszuangeln. In den 14 Tagen habe ich schon über 50 Stück gefangen, gewiß ein ordentlicher Rekord.“ Im Herbst 1901 fuhr Harries nach Paris zur Berthelot-Feier. „Ich kann zwar kein Französisch, nehme deshalb meine Frau mit — als Dolmetscher. Die Franzosen, welche zu uns nach Berlin gekommen sind, können oft genug kein Wort Deutsch, warum sollen wir so ängstlich sein.“ Mehr und mehr setzte sich die Neigung von Frau Hertha zu Reisen nach Italien durch. Briefe kamen aus Neapel: „Hier sitzen wir in einer schönen Villa und pflegen süßes Nichtstun, was mir sehr gut bekommt. Mitunter holt uns Dohrn mit dem Dampfer der zoologischen Station ab, und wir machen Exkursionen auf dem Golf.“ Durch Adolf Hildebrand, mit dem und mit dessen Familie Frau Hertha eng befreundet war, kamen Harries in das damals noch primitive Seebad Forte dei Marmi in der Nähe von Via Reggio. Der Aufenthalt war so ansprechend, daß ein

schönes Grundstück am Meere mit zwei anstoßenden Bauernhöfen erworben und ein Landhaus am Strand und eine Fattoria mit Ställen und Leutewohnungen landeinwärts gebaut wurden. Es gab einen landwirtschaftlichen Betrieb, für den als Sachverständiger ein alter deutscher Botaniker und Gärtner sorgte, Carl Sprenger, der in Neapel ansässig war. Taub und schwer zu behandeln, ein alter Sonderling, gerade der Rechte für das Ehepaar Harries, das für menschliche Eigenart Verständnis hatte und sich daran freute. Freilich überließ Carl Harries alle Initiative und Arbeit in solchen Dingen seiner Gemahlin. Kein Wunder, daß für die Italiener die Signora die Hauptperson war und der Professore als eine harmlose Zugabe galt, gut fürs Angeln und Schmetterlingefangen. Aber dies hat nicht seinen Tag ausgefüllt. Viele Abhandlungen hat er dort am Schreibtisch mit dem Blick aufs Meer geschrieben.

In Forti dei Marmi und in Florenz genossen Carl und Hertha Harries den beglückenden freundschaftlichen Umgang mit Adolf von Hildebrand. Zur bildenden Kunst, besonders zur Bildhauerei gewann Harries rasch und ohne viel Studium eine tiefere Beziehung. Dafür hatte er Sinn und Blick. Mit seiner abwägenden Sachlichkeit pflegte er zu sagen, er hätte ein leidlicher Sänger oder Maler werden können, als Bildhauer aber wohl etwas Besseres. Zu Künstlern, nämlich solchen, die im Empfinden und Schaffen mit der Natur eng verbunden waren, fühlte sich Harries besonders hingezogen. So entwickelte sich in späterer Zeit, nach der Übersiedelung von Kiel in den Grunewald, eine reizvolle Freundschaft mit dem Bildhauer August Gaul, dem einfachen, feinen, liebenswerten Manne, dessen vorzeitiger Tod im Oktober 1921 uns so betäubend war. Hierin teilte also Carl die Neigungen von Frau Hertha, den Sinn für Naturwissenschaften mit vielseitigen Interessen für Kunst und für Literatur vereinigend. Belletristik liebte Harries allerdings nicht. Es ist ja für den Tätigen kaum erträglich, mit wieviel Ausführlichkeit oft Erlebnisse und Äußerungen uninteressanter und unerfreulicher Menschen im modernen Roman geschildert werden.

Die italienischen Reisen führten auch nach Rom und nach Sizilien. In Palermo entdeckte Harries, es war 1903, die Kautschuk-Arbeit hatte begonnen, im Botanischen Garten Gummibäume. Der Besuch wurde wiederholt, um an Ort und Stelle mit dem frischen Latex Untersuchungen auszuführen, wobei der liebenswürdige Prof. A. Angeli freundschaftlich Hilfe leistete. Dieser feine und bedeutende Gelehrte gehörte in der Folge zu den regelmäßigen Gästen in Forte dei Marmi. Wenn schon das Landgut im Kriege weggenommen werden mußte, hätte wenigstens die italienische Regierung es dem Hrn. Prof. Angeli geben sollen.

Carl Harries Passion wurde die Jagd. Zuerst waren es einige Jagden bei Verwandten, an denen er zur Orientierung teilnahm, dann wurde 1904 eine Hochwildjagd in der Mark gepachtet. Von da an nahm die Jagd und ihre Pflege einen wohlabgemessenen Raum in seinem Leben ein. Keine Reiseverlockung konnte ihn abhalten, zur Hirschbrunft Ende September zur Stelle zu sein. Und im Frühjahr und Sommer gab es hübsche Ausflüge zur Bockpirsch. In der Natur umherzustreifen, wie in alten Jenaer Jugendtagen, allein oder mit dem Jäger, das Wild in freier Bahn zu beobachten und zu überlisten, war ihm die liebste Erholung. Der gute Schütze entwickelte sich schnell zum waidgerechten Jäger. Daß es ihm gelang, in seinem Freunde Eduard Buchner die Jagdpassion zu erwecken, erzählte er mit Befriedigung. Buchner, der auch noch von Würzburg aus als Gast zu Treibjagden kam,

trug mit oberbayerischen Liedern und Schnadahüpfln zur Erheiterung der Jagdgesellschaft bei.

Professur in Kiel.

In den letzten Jahren seines Wirkens im Fischerschen Institut konnte Harries die gewünschte Abschließung von gesellschaftlichen Anforderungen und anderen seine Arbeitsruhe störenden Pflichten nicht mehr so streng durchführen. Zum Gelingen des fünften Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, der Anfang Juni 1903 in Berlin tagte, trug Harries nicht wenig bei. Die Deutsche Chemische Gesellschaft zeichnete damals Moissan und Ramsay mit den beiden ersten goldenen Hofmann-Medailles aus, und Harries lud namens der Chemischen Gesellschaft die Teilnehmer, unter denen sich viele ausländische Chemiker wie Solvay, Crookes, Tilden, Clarke, Paternò, Lunge, Gnehm u. a. befanden, zu einem glänzenden Gartenfest in den schönen Park des Siemensschen Hauses ein.

Um diese Zeit übernahm Harries auf Wunsch des Preußischen Kultusministeriums für die Weltausstellung in St. Louis (1904) im Rahmen der deutschen Unterrichtsausstellung die Organisation ihrer chemischen Abteilung. Als Generalsekretär der chemischen Ausstellung vermochte er eine bedeutende Sammlung zu schaffen, die man zur Vorbesichtigung in der Ausstellungshalle beim Lehrter Bahnhof aufstellte. Nach dem Urteil des Reichskommissars Lewald „ist noch nie eine bessere Ausstellung zusammengekommen“. Außer einer Bibliothek, einem alchimistischen Laboratorium und dem Gießener Laboratorium Liebig's vom Jahre 1835 waren chemischer Unterricht und chemische Wissenschaft in acht Abteilungen vertreten. Harries leitete die Sammlung der Präparate und Apparate, die Anfertigung der Vitrinen, den Aufbau der historischen Darstellungen, die Verpackung. Es war ein Beispiel seiner Tüchtigkeit und Wirtschaftlichkeit, daß er den verfügbaren Etat von einigen Hunderttausend Mark fast genau verbrauchte und nicht überschritt. Die Begabung für finanzielle Angelegenheiten, die ihm übrigens nie besonders wichtig waren, hat er sein Leben lang bewiesen.

Das Sommersemester 1904 war schwer. Harries Vater in Jena starb Ende Mai, während die Mutter ihm noch zehn Jahre erhalten blieb. Frau Harries erkrankte arg an Typhus. Da kam, Befreiung von Sorge und Unruhe verheißend, im Juli der erste Ruf auf eine ordentliche Professur, die Berufung nach Kiel, wo Ludwig Claisen, 53-jährig, sein verdienstvolles Wirken an der Hochschule aufgab, um sich nach Godesberg a. Rh. in ein kleines Privatlaboratorium zurückzuziehen. Der Ruf wurde unbedenklich angenommen, der selbständige Wirkungskreis an der kleinen Universität war, was Harries sich wünschte. Es fand sich eine freundliche alte Villa, in der man sich einrichtete, freilich nicht für lange, dann setzte Frau Harries es durch, daß ein schönes Grundstück an der Förhrde gekauft und ein stattliches Haus gebaut wurde. Auch dies war Frau Herthas Unternehmung; Carl Dietrich ließ es geschehen, ohne sich viel darum zu kümmern. Fast fürchtete er eine Störung seiner Unabhängigkeit und Freizügigkeit. Er war eben in seinem Wesen ein Gelehrter. Wie leicht wäre es für uns, die Stellung zu wechseln, uns zu verpflanzen, wenn wir nur unsere Tonne weiterzurollen brauchten.

Die guten alten Sitten der Universitätsstadt, Besuchs-Tournee, Empfang der Gegenbesuche, gemeinsame Veranstaltungen, Zugehörigkeit zu einem geschlossenen Lebenskreise, wie anders als in Berlin, waren neu und sym-

pathisch, aber auch da brachte das Ehepaar Harries es zuwege, sich von Anfang an gesellschaftlich sehr zurückzuhalten. Was mögen die Kollegen dazu gesagt haben? Und ihre Frauen!

Aber die ersten Jahre in Kiel brachten neue Arbeitsanspannung. Es galt, das Institut in einen Zustand zu bringen, der den neuen Anforderungen und Bedürfnissen entsprach. Einige tüchtige Assistenten und Doctoranden, die aus Berlin mitgekommen waren, halfen getreulich. „Das Laboratorium ist alt, eng und die innere Einrichtung dürftig“, schrieb mir der neue Kieler Ordinarius. Und drei Jahre später, als er mit vieler Mühe bei der Regierung eine Renovierung des Laboratoriums und einen größeren Anbau durchgesetzt, titulierte er es noch einen „höchst primitiven, unfreundlichen Kasten“. Aber den primitiven Kasten erfüllte ein wissenschaftliches Leben und produktives Streben, das sich mit der Atmosphäre um Fischer vergleichen ließ. Die Untersuchungen über Ozon erstreckten sich über ein breites Gebiet, ohne je zu Analogie-Arbeiten zu verflachen. Vier Abhandlungen in Liebigs Annalen der Chemie aus den Jahren 1905, 1910, 1912 und 1915 sammelten die Ergebnisse „Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen“. In derselben fruchtbaren Zeit setzte sich die Arbeit über Dialdehyde fort, und zugleich entstand die bedeutende Reihe von Arbeiten „Zur Kenntnis der Kautschukarten“. Diese großen Arbeiten alle wurzeln ganz in der Berliner Periode, in den so fruchtbaren Anfängen der ersten Jahre nach der Heirat. Tüchtige Mitarbeiter in großer Zahl, auch bedeutende, von denen leider keiner, wenigstens von den deutschen, für den Beruf des Hochschullehrers gewonnen wurde, haben Anteil an der reichen Ernte dieser Zeit. Von ihnen seien hervorgehoben: R. Weil, O. Temme, O. Neresheimer, A. Himmelmann, L. Tank, R. Majima, M. Boegemann, H. v. Splawa-Neyman, J. Petersen, R. Koetschau, K. Oppenheim, M. Hagedorn, E. Fonrobert.

„Für seine wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiete des Kautschuks“ wurde Harries nach seinem Vortrage⁹⁾ „Über den künstlichen Kautschuk. Vom wissenschaftlichen Standpunkt“ vor dem Verein Deutscher Chemiker auf der Freiburger Hauptversammlung (1912) mit der goldenen Liebig-Denk Münze ausgezeichnet.

So befriedigend die Arbeit, so wenig erfreulich fand Harries die Fakultätsverhältnisse. Es wird ihm, dem Radikalen, Unkonventionellen, Unfeierlichen ähnlich wie einst J. v. Liebig gegangen sein, den impulsives Wesen und bewußte Selbständigkeit wenig tauglich zum Zusammenarbeiten in einem Kollegium machten. In den Kieler Fakultätssitzungen gab es kleine Konflikte und große Kämpfe. Harries meinte, „daß die meisten Universitätslehrer weiter nichts als Gymnasialpauker sind und gar nicht wissen, was eine großzügige Forschertätigkeit ist. Im Gegenteil sehen sie auf eine solche scheel und halten Fakultäts- und Senatskleinkram für das viel Wichtigere“. Erst 1912/13 wurde Harries Dekan. Da gab es z. B. einen alten, sorgfältig gehegten, netten Streit zwischen Fakultät und Ministerium betreffs einer Einnahme, die einmal den Pedellen gestrichen worden war. Harries, der Dekan, gelegentlich in Berlin, sprach ein paar Worte im Ministerium mit Naumann und die Sache war unter der Hand in Ordnung gebracht. In der nächsten Fakultätssitzung aber gab es Sturm. Die Angelegenheit war nicht durch-

⁹⁾ Z. Ang. 25, 1160, 1457 [1921].

gekämpft, keine Kunst und Art, mit persönlichen Beziehungen eine prinzipielle Frage beizulegen. Häßlich, so ohne Akten! —

Glücklicherweise fand Harries auch genug angenehmen und freundschaftlichen Verkehr. Der „Klub der Deutlichen“ wurde gegründet, der in Deutlichkeit, Räsonieren und Spotten seinem Namen Ehre gemacht haben wird. Besonders der Kunsthistoriker Neumann und der Physiker Dieterici, der Botaniker Reinke und der Jenaer Geograph Schulze waren sympathische, liebenswürdige Kollegen.

Jahrelang dauerte es, bis Frau Hertha in Kiel ihren Mann aufs Wasser brachte. Im Frühjahr 1909 erkrankte sie wieder schwer, und es kam zu einer gefährlichen Gallenoperation. Da charterte Harries die „Hamburg“, ein schönes großes Segelschiff, um nach Semesterschluß mit der noch schwachen Rekonvaleszentin eine mehrwöchige Segelfahrt in der Ostsee zu machen. Es war eine ausnehmend schöne und erholungsreiche Fahrt. Im nächsten Winter bot sich Gelegenheit, den „Meteor II“, den bisherigen großen Regatta-Segler des Kaisers zu erwerben, ein glänzendes Fahrzeug, aber etwas zu kräftig gebaut, um als Rennschiff das Höchste zu leisten. Harries entschließt sich rasch, und von da an bringt der Wassersport viel Freude und Schönheit in sein Leben. Mit dem Beistand des Segelsachverständigen des Kaisers, Kapitän z. S. Karpff, wurde für die Yacht, die den Namen „Nordstern“ erhielt, ein Kapitän angestellt, die Mannschaft von über 20 Mann geheuert, und schon in der Kieler Woche 1910 die Regatta mitgefahren.

An vielen schönen Sonntagen machte der „Nordstern“ Fahrten in der Kieler Bucht, in der Ferienzeit große Reisen nach Dänemark, Schweden, Norwegen und Finnland. Griff Harries etwas an, so machte er ganze Arbeit. Es war nicht anders beim Sport und bei Ferien-Unternehmungen. Im Jahresbericht des Kaiserlichen Yachtklubs, dem er angehörte, erstattete er 1911 und 1913 Bericht über die Sommerreisen seiner Schonerjacht „Nordstern“.

Auf größeren Fahrten war man zu sehr von Wind und Strömungen abhängig. Darum erhielt die Germania-Werft den Auftrag, einen Viertakt-Dieselmotor für Öl einzubauen. Der Schraubentunnel ließ sich durch zwei Platten an Steuer- und Backbordseite abschließen, und es war zur Entfernung der Platten nur Taucherarbeit nötig. So war das Schiff für die geplante Kreuzfahrt im Mittelmeer tauglich und doch weiter für die Regatten verwendbar. Herr und Frau Harries ließen sich vom „Nordstern“, dessen Fahrt durch den Kanal und um die pyrenäische Halbinsel mitzumachen der späte Semesterschluß verbot, in Forte dei Marmi abholen und segelten nun vier Wochen lang nach Barcelona. Zunächst steuerte man nach Elba, besuchte La Maddalena an der Nordostecke von Sardinien, begegnete im Golf von Ajaccio der französischen Flotte, nahm auf Korsika Aufenthalt, um Fahrten ins Gebirge zu machen, und lernte schließlich in Palma an der Küste von Malorka eine der reizendsten südlichen Städte kennen.

Der Segelsport brachte Beziehungen zur Marine mit sich. Harries wurde auch öfters zum Kaiser geladen und hatte Verkehr mit dem Prinzen Heinrich. Der Professor betrachtete den Geist und die Bestrebungen in den hohen Marinekreisen und die Verhältnisse am Hofe und das Wesen des Kaisers mit wacher Kritik. Wenn solche Kritik nun, seit es zu spät ist, immer allgemeiner und schärfer wird, so möge doch nie vergessen werden, wie viel von unserem Teil der Schuld am Schicksal auf uns selbst entfällt, auf die Bürger, die Parteien, die Politiker, die Staatsmänner. Was hätte von

1871 bis 1914 alles geschehen können und müssen, um den Gefahren einer zu wenig konstitutionellen Monarchie vorzubeugen!

Die Teilnahme an den Regatten setzte sich mit schönen Erfolgen bis zum Kriegsausbruch fort.

Am 26. Juni 1914 lagen die Segelboote bei starker Flaute weit zerstreut auf dem Regattafelde vor der Förde in leicht dunstigem Sonnenschein. In weiter Ferne sieht man den „Sleipner“, Depeschenboot des Kaisers, auf den „Meteor“ zufahren und beilegen. Dem Kaiser wird eine Nachricht gebracht. Die Flagge auf dem „Meteor“ geht auf Halbmast. Das Begleitboot fährt von einer der großen Yachten zur anderen und jedesmal dreht die Yacht ab und gibt die Regatta auf. Schließlich naht das Boot auch dem „Nordstern“ und bringt durchs Sprachrohr die Nachricht von der Ermordung des österreichischen Thronfolgers. —

Die Begeisterung der ersten Kriegszeit teilte Harries nicht, und er sah früh dem Ausgang des großen Ringens pessimistisch entgegen. Da sich bei uns der alte Militärorganismus die technischen Kräfte des Landes nicht dienstbar zu machen verstand, erging es Harries wie anderen nicht zur Waffe einberufenen Chemikern an den deutschen Hochschulen. Er fand keine Verwendung im Kriegsdienst. Die große chemische Unternehmung und Organisation im Kriege war nur das Werk eigener Initiative eines Mannes.

Im Aufsichtsrat und Laboratorium des Siemens-Konzerns.

Bald nach Kriegsausbruch trug sich Harries mit der Absicht, sich von seiner Professur zurückzuziehen. Verstimmung gegen die Kieler Fakultät wegen geringfügiger Dinge kann nicht entscheidend gewesen sein. Er war müde der sich jährlich wiederholenden großen Vorlesung und der Examina und der übrigen Lehrtätigkeit. Als gegen Ostern 1915 die Lehrstühle von Baeyer und von Wallach frei wurden, gab es Möglichkeiten, den ausgezeichneten Hochschullehrer dem Universitätsdienst zu erhalten. Er wäre, wie er mir später geschrieben hat, gern nach München gegangen. Auch Göttingen kam ernstlich in Frage. Er hegte nach einer Besprechung im Ministerium die Erwartung, diese Professur als erster angeboten zu bekommen. Dafür, daß dies nicht geschah, hielt er Fischer für verantwortlich, dessen reine Sachlichkeit er doch wohl unterschätzte.

Es war sein Wunsch, als Nachfolger Wilhelm Traube zu gewinnen, den er seit mehr als zwei Jahrzehnten hochschätzte. Dies gelang nicht, aber auch Otto Diels, der die Professur in Kiel übernahm, zählt zu den Trägern der großen Tradition von Fischers Schule.

Harries lehnte die zu späte Berufung nach Göttingen ab und verließ Kiel im neunzehnten Jahre seines Dozenten-Berufes Ostern 1916, um in den Aufsichtsrat von Siemens & Halske, kurz nachher auch in den der Siemens-Schuckert-Werke einzutreten. Die Größe der Verhältnisse, der weite Kreis wichtiger Aufgaben und die persönliche Freiheit, die sie ihm zu lassen versprochen, waren ausschlaggebend. Seit langem hatte Wilhelm von Siemens den Plan verfolgt, seinen Schwager Harries für die Leitung der wissenschaftlichen Unternehmungen des Konzerns zu gewinnen. Ein neuer Laboratoriumsbau sollte in Siemensstadt errichtet werden für ein wissenschaftliches Zentrallaboratorium und für eine Zentralstelle, um die Arbeiten der einzelnen Werkslaboratorien zusammenzufassen und zu leiten.

Auf die Übersiedlung nach Berlin-Grunewald folgten aber die enttäuschenden, schweren Jahre der Kriegs- und Nachkriegszeit. Die Eingewöhnung in die neuen Verhältnisse war so gehemmt, „daß wahrscheinlich für mich ein gedeihliches Arbeiten, wie ich es mir erträumte, nicht zustande kommen wird. Ich werde immer mehr Techniker und Kaufmann, ohne dabei rechte Befriedigung zu finden“. Solche briefliche Äußerungen freilich, wir haben gelernt, wie sehr sie als Ausdruck wechselnder Stimmungen zu gelten haben. Er zog zwar in Erwägung, das Siemens-Laboratorium aufzugeben, „um privaten Beschäftigungen obzuliegen“, aber es konnte nicht wirklich dazu kommen, denn seine Treue gegen übernommene Verpflichtungen war unerschütterlich.

Der Bau des Laboratoriums zögerte sich hinaus, so daß es erst 1920 bezogen werden konnte. Auch mußte der große Plan sich manche Einschränkung gefallen lassen, das Laboratorium sich mit der elektrochemischen Abteilung des Werner-Werkes in den Raum teilen. Wilhelm von Siemens sollte sich der Verwirklichung seines Planes nicht mehr freuen. Vom Schicksal des Vaterlandes zermürbt, starb er im Sommer 1920. Carl Harries hat der bedeutenden und anziehenden Persönlichkeit in einem warmherzigen Nekrologe, dem schönsten aus seiner Feder, ein würdiges Denkmal gesetzt¹⁰⁾.

Im Siemenswerk schuf sich Harries eine wichtige Stellung. Mit dem Nachfolger Wilhelms, seinem Bruder Carl Friedrich von Siemens, verstand er sich sehr gut, und dieser hatte an ihm einen zuverlässigen Freund und Berater. Überhaupt war in dem großen Unternehmen eine vermittelnde Tätigkeit zwischen den leitenden Personen und zwischen den einzelnen wissenschaftlichen Arbeiten ein Amt, für das Harries mit seinem offenen Sinn auch für menschliche Probleme der rechte Mann war.

Ehe die Einrichtung der neuen Laboratorien vollendet war, suchte Harries eine Arbeitsgelegenheit an der Charlottenburger Technischen Hochschule, deren Lehrkörper ihn (1919) als Honorarprofessor aufnahm. Durch das freundliche Entgegenkommen des Anorganikers Karl A. Hofmann fand er dort ein Unterkommen im Laboratorium. Es kam auch zu einem lebhaften freundschaftlichen Verkehr mit Hofmann, wie ja Harries begreiflicherweise besonders gern mit uns Süddeutschen zu tun hatte. Die Beiden unternahmen an den Sonntag-Vormittagen, so regelmäßig wie es ging, Ausflüge, um Schmetterlinge zu sammeln wie in Jena. Aus dem warmen Nachruf für Carl Dietrich Harries, den Hofmann für die „Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern“¹¹⁾ geschrieben, erfahren wir Einzelheiten davon. Harries sammelte nur selbst gefangene oder von nahen Freunden geschenkte Stücke. Er spannte und ordnete seine Schmetterlinge mit Kunst und Sorgfalt, bestimmte Art und Abart peinlich genau. Dabei liebte er es aber, sich auf eine bestimmte Familie, die Lycaeniden (Bläulinge), zu beschränken.

In der Notzeit der Stoffwirtschaft griff Harries große technische Aufgaben an. Die Kautschuk-Synthese war während der Kieler Jahre von Harries sowie von Fritz Hofmann und Carl Coutelle in den Elberfelder Farbenfabriken wissenschaftlich vollendet worden¹²⁾. Aber die Ausführung im Maßstab der

¹⁰⁾ Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern, I, 1. Heft [1920].

¹¹⁾ III, 2. Heft, S. 1 [1924]. — Ferner liegen Nekrologe vor von R. Fellingner, Siemens-Zeitschr. IV, 1 S. 1 [1924] und von W. Nagel, Z. Ang. 37, 105 [1924].

¹²⁾ Einen ausführlichen historischen Rückblick gibt Harries in „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“, S. 125.

Großindustrie schien nach Kriegsausbruch verzweifelt wenig Aussicht zu bieten. Damals bemühte sich Harries, rechtzeitig einen technisch brauchbaren Prozeß auszugestalten. Seine Hoffnung verwirklichte sich nicht. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., von denen er sich bei der Bearbeitung des Problems im Jahre 1915 getrennt, gewannen entscheidenden Vorsprung und Erfolg. Nun beschränkte Harries seine praktischen Versuche zusammen mit Fonrobert auf die Kautschuk-Regeneration. Der Naturforscher kann auf den Gebieten technischer Synthesen nicht mehr mit unserer chemischen Großindustrie konkurrieren.

Zu einer weiteren Aufgabe der Ersatzstoff-Wirtschaft, Seifen ohne tierische oder pflanzliche Fette, regte der Kriegsausschuß für Öle und Fette an, dessen Mitglied Harries war. Aus Hallenser Braunkohlengasöl gewann Harries durch weitgehende Ozonisierung seifenbildende Fettsäuren. Im Großversuch, den E. Fonrobert im Ozonwasserwerk zu Schierstein a. Rhein durchführte, bestätigte sich diese technische Möglichkeit der Seifengewinnung, doch ist das Verfahren, da die Oxydation viel Ozon verbraucht, zu teuer. Der deprimierenden Wirkung dieser praktischen Mißerfolge konnte sich Harries nicht entziehen. „Ich habe kein Glück mehr.“

Wissenschaftlich bedeutsamere Ergebnisse verhiess die letzte Untersuchung, die Harries in dem neuen Zentrallaboratorium gemeinsam mit Chemikern des Werkes in Angriff genommen hat. Die Abhängigkeit unserer Elektrizitätsindustrie von der Einführung ausländischer hochwertiger Harze, wie Schellack, Kopal u. a., lenkte die Aufmerksamkeit auf das Problem ihrer Analyse und Synthese. Gemeinsam mit W. Nagel ausgeführte Arbeiten, die zu wichtiger Erkenntnis über die Harzsäuren geführt, sind niedergelegt in der von Harries (1920) begründeten Zeitschrift „Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern“. Von den einfachen krystallisierbaren und destillierbaren Stoffen seiner ersten Themen schreitet die Entwicklung der Arbeit fort zu schwierig zu enträtselnden, hochmolekularen, amorphen Gebilden. Es sind immer ansehnliche Aufgaben, die den mit seinem Pfunde Wuchernden fesseln. Sein Erfolg als Forscher beruht auf der glücklichen Vereinigung von Phantasie mit scharfer Beobachtung und kritischem Verstand.

Ausgang.

In Harries letzten Lebensjahren sehen wir seine Aufmerksamkeit mehr und mehr über die Einzelaufgaben des Faches hinaus auf Fragen von allgemeinerer Bedeutung gerichtet, auf landwirtschaftliche, volkswirtschaftliche, kulturelle, politische. Wie wenige ist er begabt, durch Formen und Schein der Dinge in das Wesen der Dinge einzudringen. Nun entsteht eine Anzahl gedankenreicher Zeitungsaufsätze, die allerdings zum Teil den Leser nie erreichten, weil sie — Harries klagte darüber — nicht in die Parteirichtung der Presse paßten. Er trat wie Carl v. Siemens der sich neu bildenden Demokratischen Partei bei und ließ sich, um in öffentlicher Betätigung etwas bewandert zu werden, im Grunewald zum Stadtverordneten wählen. Aber von der Entwicklung, die seine Partei nahm, war Harries bald schwer enttäuscht. Auch sah er sein Bestreben, Einfluß zu gewinnen, fehlschlagen, da es ihm an rednerischer Gewandtheit beim öffentlichen Auftreten fehlte. Wohl auch Harries führte die Teilnahme an der Parteipolitik zu der Einsicht, daß es bei uns zu viel Partei, zu wenig Politik gibt.

Im Demokratischen Klub trug er vor „Über den Gegensatz zwischen humanistischer und deutscher Bildung vom Standpunkt der Produktion“. Er legte dar, daß „die humanistische Bildung des Gymnasiasten der deutschen des Oberrealschülers in jeder Beziehung überlegen“ sei.

In einem Manuskripte wird die Rolle des Adels in der Wilhelminischen Zeit mit Sachkenntnis kritisiert, in einem anderen, das auf Rassefragen eingeht, die weitgehende Verslavung von Preußen östlich der Elbe, von Sachsen und Thüringen behandelt. Ein Zeitungsaufsatz „über dringende landwirtschaftliche Fragen“ fand keine Aufnahme, ein anderer „zur Frage der Nahrungsmittel-Erzeugung in landwirtschaftlicher und physiologischer Beziehung“ erschien in „Deutsche Stimmen“. Nach der Übersiedlung in den Grunewald hatte Harries sein altes Jagdrevier bei Wittenberge gegen ein näher bei Berlin gelegenes vertauscht und ein inmitten liegendes kleines Gut erworben. Nun befaßte er sich ungeachtet aller Mühsale der Zeit mit landwirtschaftlicher Praxis und begann, unverständige Rationierungs- und Beschlagnahmeverordnungen zu bekämpfen, die so schwer auf der Landwirtschaft lasteten.

Dem niemals Müßigen, an sich selbst die strengsten Anforderungen Stellenden, war es gegeben, stetig zu wachsen. So hat er in seinem Leben viel gestrebt, geirrt, genützt, gefreut. Wäre er nicht vorzeitig abberufen worden, wie manches hätten wir noch von ihm erfahren!

Im Sommer 1923 begann Harries an Darmstörungen zu leiden. Im Juli und August durften Carl Dietrich und Hertha Harries in der Einsamkeit eines landschaftlich herrlichen Jagdgeländes in Steiermark noch eine wundervolle Zeit verbringen. Es war der Abschied. Nach der Heimkehr vermehrten sich die Beschwerden und machten einen chirurgischen Eingriff nötig. Es war eine schwere Krebsoperation. Sie wurde gut überstanden und fünf Krankenhaus-Wochen mit Geduld und Liebenswürdigkeit ertragen. Harries durfte sein Haus wiedersehen, aber bald führte eine akute Infektion schwere Fieberzustände herbei, und nach abermals vierzehn Tagen, am 3. November, das Erlöschen. Am Grabe sprach Pfarrer Dietrich Graue, ein Jenaer Jugendgenosse, Worte aus dem Goetheschen Vermächtnis. —

Carl Dietrich Harries, der immer strebend sich bemühte, ist die Erlösung gewiß.

Wissenschaftlicher Teil.

Der Raum, der mir für diesen Nekrolog zur Verfügung steht, ist zu eng, als daß es möglich wäre, über die gesamte wissenschaftliche Leistung eines so produktiven Forschers eingehend zu berichten. Ich muß wählen, ob ich seine zahlreichen und vielseitigen Arbeiten in einiger Vollständigkeit aufzählen oder ob ich versuchen soll, die wichtigsten davon nach ihrer Entstehung, in den Hauptzügen ihres Inhalts und nach ihrer fortwirkenden Bedeutung darzustellen. Ich verzichte lieber auf die Vollständigkeit, um die beiden Hauptwerke etwas eingehender zu würdigen.

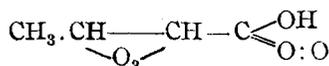
Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen.

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen nahmen von Harries ersten Arbeiten über den Abbau des Kaut-

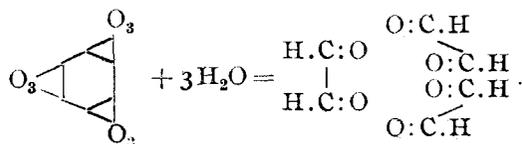
Die Wirkungsweise des Ozons war aber schon in den ersten untersuchten Beispielen nicht immer so einfach¹⁶⁾. Es zeigte sich besonders, „daß ganz allgemein ungesättigte Ketone, Aldehyde und einbasische Fettsäuren vier Atome Sauerstoff binden; es sind dies also Körper mit dem Carbonyl $>C:O$, einer ebenfalls ungesättigten Gruppe.“

Die einfachsten Olefine ließen sich gefahrlos zur Reaktion bringen, wenn man sie mit niedrig siedenden, indifferenten Lösungsmitteln stark verdünnte, z. B. mit Chloräthyl und Chlormethyl. So gelang es, die Ozonide von Hexylen, Amylen, Butylen und sogar diejenigen der Anfangsglieder zu bereiten. Die einfachste Verbindung der Klasse, das Äthylen-ozonid CH_2-CH_2 wurde genau untersucht. Es entsteht nach C. Harries und | |, R. Koetschau¹⁷⁾ beim Behandeln der peinlich trocknen Chlor- $O-O-O$ methyl-Lösung des Olefins mit schwächerem, nämlich 7-proz. Ozon und hinterblieb beim Verdunsten der Lösung als wasserklares, farbloses, sehr flüchtiges Öl von äußerst intensivem, betäubendem, etwas stechendem Geruch. Es explodiert leicht, z. B. beim Reiben oder beim Erhitzen im Röhrchen. Unter 16 mm Druck siedet es konstant bei 18°. Nach der Elementaranalyse entspricht die Zusammensetzung der Formel $C_2H_4O_3$. Die Molekularrefraktion (14.60) stimmt mit der Theorie für 3 Äther-Sauerstoffatome (ber. 14.26) überein. Von Wasser wird es langsam gespalten unter Bildung von Formaldehyd, Ameisensäure und Hydroperoxyd.

Andere einfache Ozonide¹⁸⁾ von normaler Zusammensetzung entstanden aus Allylalkohol, *tert.* Methyl-hexenol, *sek.* Methyl-heptenol und Dimethyl-heptenol, 4 Atome Sauerstoff enthaltende, als „Oxozonide“ bezeichnete Additionsprodukte¹⁹⁾ aus Carbonylverbindungen wie Allyl-aceton, Methyl-heptenon, Citronellal, Citral, Isocrotonsäure. Dem Oxozonid der letzteren wurde die Formel gegeben:



Auch der aromatische Kern ist imstande, Ozon zu addieren. Benzol verhält sich nach C. Harries und V. Weiß²⁰⁾ wie ein Trioolefin. Ein schon früher von Renard²¹⁾ beobachtetes Einwirkungsprodukt des Ozons erwies sich nämlich als ein Triozonid; beim Erwärmen mit Wasser zerfällt es unter Bildung von Glyoxal:



Aus Mesitylen²²⁾ geht analog Methyl-glyoxal hervor. Naphthalin²³⁾ vermag nur 2 Moleküle Ozon aufzunehmen, nämlich nur an einem Kern:

¹⁶⁾ A. 343, 311 [1905]. ¹⁷⁾ B. 42, 3305 [1909].

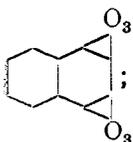
¹⁸⁾ C. Harries und K. Langheld, A. 343, 345 [1905].

¹⁹⁾ an demselben Orte. ²⁰⁾ B. 37, 3431 [1904].

²¹⁾ C. r. 120, 1177 [1895].

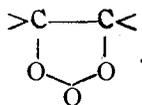
²²⁾ C. Harries und V. Weiß, A. 343, 369 [1905].

²³⁾ ebenda.



denn die Spaltung durch Wasser läßt Phthalaldehyd entstehen. Die theoretischen Folgerungen aus diesem Verhalten auf die Konstitution des Naphthalins drohen aber, die Grenzen zu verletzen, die dem Leistungsvermögen der Strukturchemie gesetzt sind.

Als Harries fünf Jahre nach der ersten seine zweite zusammenfassende Abhandlung (A. 374, 288) veröffentlichte, ermöglichte ein breites Untersuchungsmaterial schon eine genauere Kenntnis von der Konstitution der Ozonide und vom Verlauf ihrer Spaltung, sowie hinsichtlich der Grenzen der Sauerstoff-Aufnahme an eine Doppelbindung. Aus refraktometrischen Untersuchungen am Äthylen-ozonid und am Ölsäure-ozonid war zu schließen, daß die 3 Sauerstoffatome in den Ozoniden ohne doppelte Bindungen ätherartig verkettet sind:



In den Ozoniden lagen wirkliche Anlagerungsprodukte an die Doppelbindung vor. War es auch fehlgeschlagen, Kautschuk-ozonid und manche andere Ozonide zu den Ausgangskörpern zu reduzieren, so gelang es doch in einzelnen Fällen, z. B. beim Mesityloxyd-ozonid, durch einfaches Erhitzen das Ausgangsprodukt zum Teil wieder zu erhalten.

In der II. Abhandlung wurde erkannt, daß mit der Addition eines Ozonmoleküls an die Doppelbindung die Grenze der Absättigung mit Sauerstoff nicht erreicht ist. „Dadurch wird die allgemeine Anwendbarkeit des Ozons zum Nachweis der Anzahl der Doppelbindungen stark beeinträchtigt.“ Nicht die ungesättigten Carbonylverbindungen allein, auch die einfachsten Olefine vermögen mehr Sauerstoff als das Mol. O_3 aufzunehmen. „Die organischen Körper mit Äthylen-Bindung lagern auf jede Kohlenstoff-Doppelbindung ein Molekül Ozon an, indessen enthalten diese Ozonverbindungen, die Ozonide, leicht mehr Sauerstoff, als dem Sättigungsgrad entspricht“. Ebenso wie die Äthylen-Bindung verhält sich auch die Acetylen-Bindung gegen Ozon.

Die Grenze der Aufnahmefähigkeit war auch nicht mit 4 Atomen Sauerstoff erreicht. Harries und W. Franck²⁴⁾ machten z. B. die Existenz eines „Ölsäure-überozonids“ oder „Oxozonid-peroxyds“ mit 5 addierten Sauerstoffatomen ($C_{18}H_{34}O_7$) wahrscheinlich.

Bei der Zersetzung der Ozonide zeigte es sich²⁵⁾, daß nicht dem Wasser eine Rolle dabei zukommt. Auch beim Erwärmen in wasser-freien Lösungsmitteln, wie Alkohol oder Eisessig, tritt die Spaltung ein; dabei bilden sich leicht die verschiedenen möglichen Peroxyde, die sich einerseits leicht in isomere Säuren umlagern und die andererseits mit Wasser Aldehyde und Hydroperoxyd liefern können. Bei der Zersetzung mit Eisessig war die Ausbeute an Aldehyden durchwegs besser als beim Erhitzen mit Wasser. Das Ölsäure-ozonid z. B. zerfällt in Eisessig in folgender Weise:

²⁴⁾ A. 374, 356 [1910].

²⁵⁾ A. 374, 288 [1910], und zwar S. 297.

Die Bildung solcher Oxozonide neben den normalen Ozoniden führte C. Harries²⁸⁾ zu einer eigentümlichen Annahme hinsichtlich der Zusammensetzung des Ozons, die in einer Reihe von Arbeiten namentlich in den Jahren 1911 und 1912 entwickelt wurde, hauptsächlich in der Abhandlung²⁹⁾: „Zur Kenntnis der Bestandteile des Ozons“. Es waren zahlreiche Beobachtungen über den Einfluß der Konzentration des angewandten Ozons und des Waschens mit Natronlauge und Schwefelsäure auf die Zusammensetzung der Sauerstoffverbindungen, die dazu veranlaßten, das Ozon als ein Gemisch zu betrachten. Aus den Erfahrungen an den Butylen-ozoniden schloß Harries, „daß im 11–14-proz. Ozon, welches in parallel geschalteten Berthelot-Röhren bei einer sek. Spannung von ca. 8200 Volt und einer Frequenz des Wechselstroms von 100 Sekunden-Perioden erzeugt wird, etwa $\frac{1}{3}$ Oxozon enthalten ist.“ Beim Waschen mit Natronlauge und Schwefelsäure wurden „von 14% 4.7“ und „von 11% 6.2%“ zerstört.

Zu der Beobachtung, daß Butylen mit dem gewaschenen Ozon normal zusammengesetztes Ozonid, mit dem 14-proz. sogen. Roh-Ozon ein Gemisch von normalem und Oxozonid liefert, kam Folgendes hinzu: Das normale monomere Ozonid blieb nach der Isolierung beim Weiterbehandeln selbst mit starkem Ozon unverändert. Also entstandenes $C_4H_8O_3$ ließ sich durch Ozon von irgendwelcher Konzentration nicht zu $C_4H_8O_4$ oxydieren. Diese Beobachtung war für die Anschauung von Harries entscheidend. Es war daraus zu folgern, „daß das monomere O_4 -Ozonid durch eine Beimengung des gewöhnlichen 14-proz. Ozons entstehen muß, die durch Natronlauge und Schwefelsäure zerstört wird.“

Auf Grund dieser Betrachtung war es möglich, in einer Reihe von Fällen, nämlich aus allen den Verbindungen, die bis dahin bei der Ozonisation Oxozonide oder Gemenge von O_3 - und O_4 -Ozoniden geliefert hatten, mit gewaschenem Ozon normale Ozonide entstehen zu lassen. So gelang es nun, aus Tetrahydro-benzol, Pinen, Citronellal, Terpeneol und Cholesterin reine Ozonide von normaler Zusammensetzung darzustellen. Auch beim Kautschuk entstand mit 12–14-proz. Ozon das Dioxozonid $C_{10}H_{16}O_8$, hingegen mit 6–8-proz. gewaschenem Ozon das Diozonid $C_{10}H_{16}O_6$.

Harries ist nicht so weit gegangen, seine Folgerung hinsichtlich der Bestandteile des Ozons durch Untersuchungen am Ozon selbst zu prüfen. Noch zu seinen Lebzeiten wurde die Frage durch eine Untersuchung von E. H. Riesenfeld und E. M. Schwab³⁰⁾ entschieden, die auf Grund der Reindarstellung des Ozons und durch genaue Bestimmung seiner Eigenschaften zu dem Schlusse kamen, „daß sich schon bei einem Gehalt von wenigen Prozenten Oxozon im Roh-Ozon seine Gegenwart in den höchstsiedenden Fraktionen, in denen sich das Oxozon hätte anreichern müssen, deutlich bemerkbar gemacht hätte.“ Dies war aber nicht der Fall. Man sollte indessen nun über die vielen wichtigen Beobachtungen, die Harries durch Annahme eines Oxozons zu verstehen gesucht, nicht hinweggehen. Es wäre von Nutzen, jene eigentümlichen Erscheinungen, welche die experimentellen Grundlagen seiner Annahme bildeten, nachzuprüfen. Es liegt nahe, die geringeren Ozon-Konzentrationen statt durch Waschen mit Lauge und Säure nur durch Verdünnen des sogen. Roh-Ozons einzustellen, um zu prüfen, ob nicht einfach die Verdünnung an die Stelle der scheinbaren Befreiung

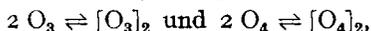
²⁸⁾ Z. El. Ch. **17**, 629 [1911], **18**, 129 [1912]; B. **45**, 936 [1912].

²⁹⁾ B. **45**, 936 [1912].

³⁰⁾ B. **55**, 2088 [1922].

von angenommenen Bestandteilen mittels chemischer Mittel treten kann. Wenn die Beobachtung, daß fertige normale Ozonide, z. B. des Butylens, durch weiteres Ozonisieren nicht in Oxozonide überführbar sind, sich bestätigt, so wird daraus zu schließen sein, daß die Bildung der normalen Ozonide eine Zwischenstufe durchläuft, die leichter mehr Sauerstoff aufzunehmen vermag.

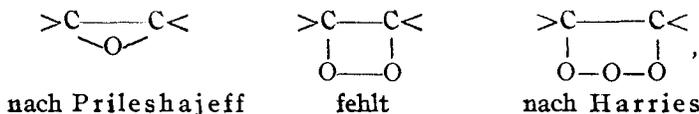
Um die Bildung der höher molekularen, wahrscheinlich dimeren Sauerstoffverbindungen zu erklären, zog Harries³¹⁾ die Hypothese heran, daß das Ozon wie das Oxozon bei niederer Temperatur bimolekular seien,



und sich als dimere Verbindungen anlagern. In der Tat schienen Vergleichsversuche der Ozonisation von Pinen, Cyclohexen und Cyclopenten bei verschiedenen Temperaturen für eine solche Annahme zu sprechen, aber auch diese Beobachtungen fordern eine andere Erklärung.

In seiner letzten zusammenfassenden Arbeit, der vierten (A. 410, 1), zeichnete Harries die verschiedenen Richtungen, die seine Untersuchungen über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen eingeschlagen: „in erster Linie, um den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung des Ozons festzustellen In zweiter Linie, um diese Reaktion zu Konstitutions- und Konfigurations-Bestimmungen von ungesättigten Körpern zu benutzen, nachdem sie in allen Hauptzügen aufgeklärt war. Hierbei handelt es sich meistens um die Festlegung der noch unsicheren Lage ihrer Doppelbindungen. Endlich, um die Reaktion zur präparativen Bereitung von neuen Körpern anzuwenden, welche auf bisher bekannten Wegen nicht zugänglich waren.“

Da einmal die Frage aufgeworfen wurde, ob sich die Ozon-Reaktion oder die katalytische Hydrierung zur Kennzeichnung ungesättigter Verbindungen besser eigne, zog Harries einen Vergleich zwischen beiden Methoden. Es geht daraus hervor, daß nur die von ihm geschaffene Methode, die R. Koetschau³²⁾ als „Harriessche Reaktion“ zu bezeichnen vorschlägt, über die Stellung der Doppelbindungen Aufschluß geben kann. Die Ozonisierung ist eben viel mehr mit der früher vorwiegend angewandten Oxydation durch Permanganat und Chromsäure zu vergleichen. Um aber auf den Vergleich zwischen Wasserstoff- und Sauerstoff-Anlagerung etwas tiefer einzugehen, so scheint mir bei den Reaktionen des Sauerstoffs noch eine Lücke zu bestehen. Während das Verfahren von N. Prileshajeff³³⁾ das Atom Sauerstoff, das Verfahren von Harries die Gruppen O_3 und O_4 an die Doppelbindung zu addieren erlaubt,



verfügen wir noch nicht über eine mit der katalytischen Anlagerung des Wasserstoff-Moleküls vergleichbare Methode zur Addition des Moleküls O_2 . Angestrebt wurde diese einmal in meinen Versuchen³⁴⁾ mit Osmium. In der Tat wurde dadurch die katalytische Anlagerung von molekularem Sauerstoff

³¹⁾ A. 390, 236 [1912], 410, 6 [1915].

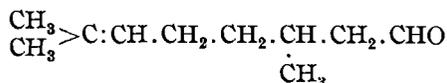
³²⁾ Z. Ang. 37, 110, und zwar S. 114 [1924].

³³⁾ B. 42, 4811 [1909]; C. 1911, I 1279, II 268, 1912, II 2090.

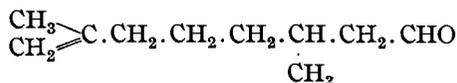
³⁴⁾ R. Willstätter und E. Sonnenfeld, B. 46, 2952 [1913].

an die Doppelbindung erzielt, leider aber zugleich die Zersetzung der Primäroxyde katalysiert. Um die Lücke zu schließen, wird ein Verfahren gesucht werden müssen, das nur den molekularen Sauerstoff aktiviert, aber das entstehende Moloxyd verschont. Additionsprodukte von O_2 könnten noch einfachere Spaltungsreaktionen ergeben als die Ozonide.

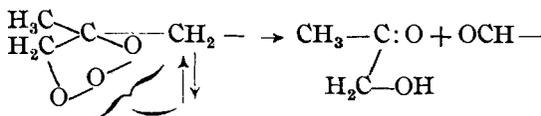
Die Zuverlässigkeit der Harriesschen Reaktion für Konstitutions-Bestimmungen hängt davon ab, ob bei der Einwirkung des Ozons Umlagerung von Doppelbindungen eintreten kann. Nun sind Fälle, wo der Verdacht eines Bindungswechsels beim Ozonisieren begründet wäre, verhältnismäßig selten vorgekommen. Ein Beispiel, in dem anzunehmen ist, „daß das Ozon eine umlagernde Wirkung auf die Doppelbindung ausübt“, bot der von Harries mit F. Comberg³⁵⁾ und G. Wagner³⁶⁾ eingehend untersuchte Abbau des käuflichen Citronellals, das gemäß den Ausbeuten an β -Methyl-adipinsäurehalbaldehyd etwa 60% Rhodinal:



und 40% wahres Citronellal zu enthalten schien:



Zu einer Deutung, wie aus dem normalen Citronellal Verbindungen vom Typ des Rhodinals hervorgehen können, läßt sich eine neue Reaktion der Ozonid-Spaltung heranziehen, die gelegentlich dieser späten Untersuchung aufgefunden wurde. Als ein überraschendes Umsetzungsprodukt des Citronellal-ozonids tritt nämlich ein Ketonalkohol auf, Acetol, vielleicht infolge einer „peroxyd-artigen Umlagerung“ des normalen Ozonids:



Für die Anwendung der Ozonid-Methode zu Konstitutions-Bestimmungen geben die Untersuchungen von Harries zahlreiche Beispiele. Nur einige der einfacheren sollen hier angeführt werden, auf Reaktionen mit komplizierteren Substraten wie die Einwirkung des Ozons auf Limonen³⁷⁾, Pinen³⁸⁾, Camphen³⁹⁾, Farnesol⁴⁰⁾, ferner auf Versuche mit Casein⁴¹⁾ und Sericin⁴²⁾ sei nur hingewiesen.

³⁵⁾ A. 410, 40 [1915]. ³⁶⁾ Inaug.-Dissertat., Kiel 1913.

³⁷⁾ H. Neresheimer, Inaug.-Dissertat., Kiel 1907, Unters. S. 443; C. Harries und H. Adam, Unters. S. 452.

³⁸⁾ C. Harries und H. Neresheimer, B. 41, 38 [1908]; C. Harries und H. v. Splawa-Neyman, B. 42, 879 [1909].

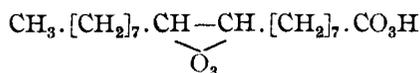
³⁹⁾ C. Harries und Baron J. Palmén, B. 43, 1432 [1910].

⁴⁰⁾ C. Harries und R. Haarmann, B. 46, 1737 [1913].

⁴¹⁾ C. Harries und K. Langheld, H. 51, 342 [1907].

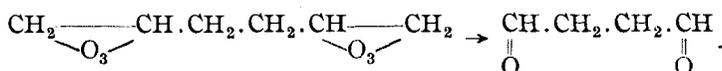
⁴²⁾ R. V. Stanford, Inaug.-Dissertat., Kiel 1909; Unters. S. 647.

Für Ölsäure und Elaidinsäure zeigten Harries und C. Thieme⁴³⁾ durch die Übereinstimmung des Spaltungsverlaufs der Ozonide, daß sie die Doppelbindung an demselben Ort enthalten, daß sie also *cis-trans*-isomer sind. Die beiden Ozonide von der Formel:



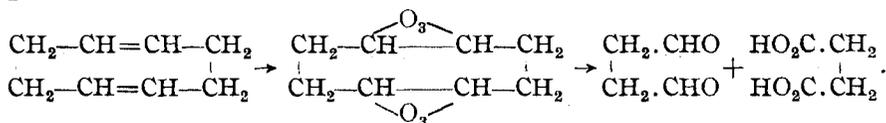
zerfallen nämlich in gleicher Weise unter Bildung von Nonylaldehyd und Pelargonsäure, sowie von Azelainsäure und ihrem Halbaldehyd.

Für das Diallyl ergab sich die Konstitution aus dem Zerfall seines gefahrlös in Chloroform-Lösung entstehenden Diozonids⁴⁴⁾, das beim Erhitzen mit Wasser in guter Ausbeute den von Harries⁴⁵⁾ zuvor in schönen Untersuchungen aus Pyrrol gewonnenen Succindialdehyd lieferte:



Ein niedrigeres Homologes dieses Diolefins, das Piperylen von A. W. Hofmann⁴⁶⁾, sollte nach einer Untersuchung von J. Thiele⁴⁷⁾ α -Methylbutadien sein: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH}_2$. Damit stimmt aber seine geringe Polymerisationsfähigkeit nicht überein. Es wäre daher erwünscht, mit Hilfe von Ozon seine Struktur klarzulegen, allein diese Untersuchung⁴⁸⁾ „stellte sich als außerordentlich schwierig heraus, da das Piperylen mit Ozon ein furchtbar explosives Diozonid liefert“; sie ist noch zu keinem Abschluß gelangt.

Ein cyclisches Diolefin, das α -Cyclooctadien von R. Willstätter und H. Veraguth⁴⁹⁾ — nach Harries „eine der merkwürdigsten Substanzen, die in den letzten Jahren entdeckt wurden“ —, schien nach seiner Ähnlichkeit mit Cyclopentadien und seiner überaus starken Neigung zur Polymerisation die Doppelbindungen konjugiert zu enthalten. Aber der Kohlenwasserstoff bildet nach Harries⁵⁰⁾ ein schwer lösliches Diozonid, aus dessen Zerfall (vorausgesetzt, daß die Einwirkung des Ozons ohne Verschiebung der Doppelbindungen verläuft) auf die 1.5-Stellung der Doppelbindungen geschlossen werden muß:



Schöne Beispiele für präparative Anwendungen der Methode bietet die Gewinnung des Glutarialdehyds und der Pyridin-aldehyde, vorher unzugänglicher Verbindungen. Dieser Dialdehyd entsteht nach C. Harries und L. Tank⁵¹⁾ neben Glutarsäure und viel Glutarsäure-halbaldehyd bei der Spaltung des Cyclopenten-ozonids durch Wasser:

⁴³⁾ A. **343**, 354 [1905]. ⁴⁴⁾ A. **343**, 360 [1905].

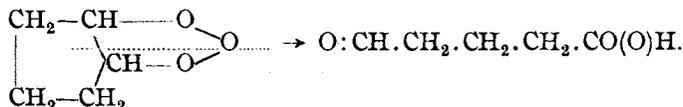
⁴⁵⁾ B. **34**, 1488 [1901], **35**, 1183 [1902].

⁴⁶⁾ B. **14**, 659 [1881]. ⁴⁷⁾ A. **319**, 226 [1901].

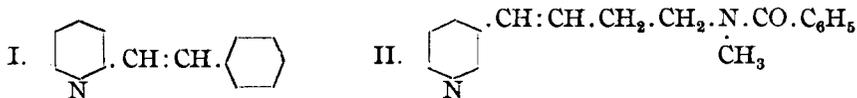
⁴⁸⁾ A. **410**, 19 [1915]; C. Harries und F. Düvel, A. **410**, 59 [1915].

⁴⁹⁾ B. **38**, 1975 [1905], **40**, 957 [1907]. ⁵⁰⁾ B. **41**, 671 [1908].

⁵¹⁾ B. **41**, 1701 [1908].



Von den Aldehyden des Pyridins geht die α -Verbindung aus Stilbazol (I), β aus Benzoyl-metanicotin (II) durch Ozonid-Spaltung hervor:



Der Reaktionsverlauf bei den Spaltungen ist freilich nicht durchwegs so einfach, namentlich bei Verbindungen mit stark verzweigten Kohlenstoffketten begegnet man erheblichen Schwierigkeiten. Es zeigte sich z. B. bei der Anwendung von Ozon zum Abbau des Phytols ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$), daß das durch Ozonid-Spaltung entstehende Keton $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}$ von sauerstoff-reicheren Verbindungen aufs hartnäckigste begleitet wird, so daß die Reinigung des Hauptproduktes nur mit neuen Methoden zu erzielen war⁵²⁾. Bei dem weiteren Abbau, z. B. bei der Ozonid-Spaltung des Olefins $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$, war der Spaltungsverlauf, das auftretende Gemisch von Zersetzungsprodukten sehr kompliziert.

So eignet sich die Harriessche Methode zwar für ein sehr großes Anwendungsgebiet, aber sie bedingt in allen komplizierteren Fällen eindringendes Studium des Reaktionsverlaufes. Harries selbst hebt die Schwierigkeiten hervor, die seine Methode bietet; sie „verlangt von Fall zu Fall eine individuelle experimentelle Behandlung.“

Untersuchungen über Kautschuk.

Auch die Arbeiten über dieses zweite Hauptgebiet hat Harries in Buchform gesammelt. Die im Jahre 1919 veröffentlichten (Berlin, Verlag von J. Springer, X und 258 S.) „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“ sind aber nicht wie die Untersuchungen über Ozon unverändert abgedruckt, sie sind zu einer einheitlichen Darstellung verarbeitet und mit unveröffentlichten Ergebnissen und zu berücksichtigenden fremden Leistungen ergänzt. „So ist beinahe eine Chemie der Kautschukarten entstanden, obwohl es nicht im Rahmen dieser Aufgabe lag, eine solche zu verfassen.“ Eine derartige wohlabgerundete Zusammenfassung, lange nach der Freude des Entdeckens und nach manchen Enttäuschungen im Erforschen vorsichtig und skeptisch geschrieben, verzichtet freilich auf den Reiz und die Frische der originalen Forschungsprotokolle.

Der Weg, auf dem Harries in die Konstitution des Kautschuks einzudringen wagte, war die systematische Anwendung der Methoden zur Kennzeichnung und für den Abbau olefinischer Körper. Wallachs Erfolge bei der Aufklärung der Terpene und die Beobachtungen von C. O. Weber⁵³⁾ über Addition der Halogene an Kautschuk gaben wohl die Anregung, die Verbindungen des Kautschuks mit den Stickstoffoxyden aufzusuchen⁵⁴⁾. Das primäre Einwirkungsprodukt nitrosen Gase auf eine benzolische Kautschuk-Lösung entspricht der Zusammensetzung $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3]_x$; es geht bei

⁵²⁾ R. Willstätter, O. Schuppli und E. W. Mayer, A. 418, 121 [1918].

⁵³⁾ B. 33, 779 [1900].

⁵⁴⁾ C. Harries, B. 34, 2991 [1901], 35, 3256, 4429 [1902], 36, 1937 [1903].

Nachdem die Cyclooctadien-Formel des Kautschuks fast zehn Jahre in Geltung geblieben, traten beim Abbau eines Kautschuk-Isomeren Widersprüche zutage. Es gelang, an den Kautschuk Halogenwasserstoff zu addieren und ihn wieder abzuspalten⁶⁰⁾. Dann führte aber die Oxydation mit Ozon zu aliphatischen Bruchstücken mit längerer Kohlenstoff-Kette, die nicht aus einem Cyclooctadien hervorgegangen sein konnten⁶¹⁾. Das Dihydrochlorid des Kautschuks ($C_{10}H_{16}$, 2 HCl), ein zähes oder pulvriges, amorphes Produkt, verliert Chlorwasserstoff beim Erwärmen, quantitativ beim Erhitzen mit Pyridin oder anderen organischen Basen. Dabei entsteht „ α -Isokautschuk“, ein Gemisch, das zurückgebildeten Ausgangskörper und Isomere mit anderen Lagen der Doppelbindungen enthält. Bei der Ozonid-Spaltung trat ein kompliziertes Gemenge von Zerfallsprodukten auf, das außer Lävulin-aldehyd und Lävulinsäure und neben einer Reihe unwesentlicher, sekundärer Zersetzungsprodukte als wichtigste Spaltungsstücke ein aliphatisches Diketon, ein Triketon und ein Tetraketon enthielt, Ketten von 7, 11 und 15 Kohlenstoffatomen, nämlich:

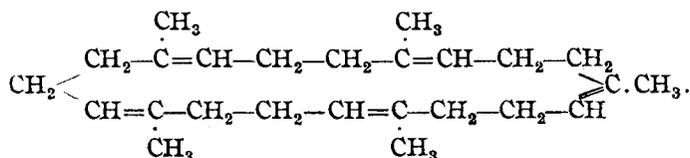
Diacetyl-propan vom Schmp. 33—34°, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$,
Undekatrion vom Schmp. 93—94°, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$
 $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$,

und Pentadekatetron vom Schmp. 123°, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$
 $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Die Anlagerung und Abspaltung des Chlorwasserstoffs hatte offenbar im Kautschuk, nicht in der gesamten Substanz, aber in einem wesentlichen Teile, Verschiebung der Doppelbindungen bewirkt, entsprechend dem Schema:



Nach der Auffindung der mehrwertigen aliphatischen Ketone ließ sich also die Cyclooctadien-Formel nicht mehr aufrechterhalten. Die Bildung des Tetraketons mit 15 C-Atomen sprach für einen 16-Kohlenstoff-Ring der Formel $C_{20}H_{32}$ oder einen 20-Kohlenstoff-Ring, aus 5 Isopren-Molekülen aufgebaut, von der Formel $C_{25}H_{40}$. Harries⁶²⁾ neigte zu der letzteren Annahme, etwa der folgenden Konstitutionsformel (Formel II, 1914):



Dafür sprachen auch Molekulargewichts-Bestimmungen des Kautschuk-diozonids in Benzol-Lösung und Beobachtungen⁶³⁾ bei der thermischen Dissoziation der Hydrohalogenide. Die Zahl der ringbildenden Kohlenstoffatome erschien indessen so unsicher, daß Harries eine weniger bestimmte

⁶⁰⁾ B. 46, 733 [1913]; der experiment. Teil mitbearbeitet von E. Fonrobert.

⁶¹⁾ B. 46, 2590 [1913], 47, 784 [1914]; A. 406, 173 [1914]; der experiment. Teil in Gemeinschaft mit E. Fonrobert.

⁶²⁾ „Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kautschuks und verwandter Verbindungen“, A. 406, 173 [1914].

⁶³⁾ O. Lichtenberg, mitgeteilt von C. Harries, A. 406, 227 [1914].

wissenschaftlichen Standpunkt“ und das Kapitel „Historischer Rückblick“ in der II. Abteilung seines Buches geben eine gründliche Darstellung der viel umstrittenen Geschichte dieser wichtigen Erfindung, die im Verlaufe des Weltkrieges eine über die ursprünglichen Aussichten weit hinausgehende Bedeutung gewann.

Es gab alte, denkwürdige, zu wenig beachtete und schwierig reproduzierbare Beobachtungen von G. Bouchardat⁶⁷⁾, W. Tilden⁶⁸⁾, O. Wallach⁶⁹⁾, wonach Isopren beim Behandeln mit konz. Salzsäure oder beim Belichten in kautschuk-artige Massen übergeht. Für den genauen Vergleich von künstlichem mit natürlichem Kautschuk hatte es indessen an analytischen Methoden gefehlt. Schon während der ersten Untersuchungen über die Nitrosite des Kautschuks und unter Anwendung des Kautschuknitrosits c zur Identifizierung beobachteten Harries und M. Weiß⁷⁰⁾, daß beim Erhitzen von Isopren auf 300° kautschuk-artige und wirklich kautschuk-haltige Sirupe entstehen. Sieben Jahre später glückte F. Hofmann und C. Coutelle⁷¹⁾ in den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. die in Patenten niedergelegte Erfindung, Isopren durch langdauerndes Erwärmen auf 120–200° in praktisch brauchbarer Weise in einen Kautschuk überzuführen. Im darauffolgenden Jahre berichtete Harries⁷²⁾ über die Umwandlung des Isoprens in kautschuk-artige Massen durch Erhitzen in Eisessig auf 100° während längerer Zeit. Dann brachten die nächsten Jahre die Gewinnung des Natrium-Kautschuks, eines sogen. anomalen Kautschuks durch F. E. Matthews und E. H. Strange⁷³⁾ in England und gleichzeitig durch Harries⁷⁴⁾ und des Natrium-Kohlensäure-Kautschuks durch A. Holt⁷⁵⁾. Trotz dieser und anderer bedeutender Arbeiten ist auch heute das Problem nicht fertig gelöst.

Auch zu den schwierigen Fragen der Vulkanisation nahm Harries⁷⁶⁾ Stellung, und er trat in seinen letzten Arbeiten auch den kolloid-chemischen Fragen, den Vorstellungen über Aggregation und Desaggregation näher, indem er auf die Zustandsänderungen einging, die der Kautschuk beim Plastizieren und Vulkanisieren erleidet. Nach der Primärvulkanisation ließ sich der Schwefel praktisch quantitativ extrahieren, er ging nicht in die Derivate über z. B. in die Hydrohalogenide, obwohl diese im Gegensatz zum Hydrochlorid des Rohkautschuks unlöslich sind. Der Kautschuk wird daher nach Harries durch Vulkanisation in eine andere, dichtere, träger reagierende Modifikation, die stabile Form, umgewandelt. In seiner letzten Abhandlung „Kolloid-chemische Betrachtungen auf dem Gebiete des Schellacks und Kautschuks“ drückte Harries⁷⁷⁾ seine Vorstellungen folgendermaßen aus: „Der mit Schwefel vulkanisierte Kautschuk stellt danach eine Aggregation einer kolloid-dispersen Phase des Schwefels mit einer aggregierten dispersen Phase

⁶⁷⁾ C. r. **89**, 1117 [1879].

⁶⁸⁾ Chem. News **46**, 120 [1882], **65**, 265 [1892]; Soc. **45**, 415 [1884].

⁶⁹⁾ A. **238**, 88 [1887].

⁷⁰⁾ C. Harries, B. **35**, 3256 [1902]; S. 3265 Vers. von Harries und M. Weiß.

⁷¹⁾ D. R. P. 250690 vom 12. IX. 09; F. Hofmann, „Der synthetische Kautschuk. Vom Standpunkt der Technik“, Z. Ang. **25**, 1462 [1912].

⁷²⁾ Ztschr. d. Österr. Ingen.- u. Archit.-Ver., Wien **1910**, Nr. 19.

⁷³⁾ D. R. P. 249868 vom 24. X. 10.

⁷⁴⁾ A. **383**, 157 [1911], bes. S. 188, **395**, 211 [1912/13], bes. S. 220.

⁷⁵⁾ D. R. P. 287787 vom 4. IX. 12; Z. Ang. **27**, 153 [1914], und zwar S. 156.

⁷⁶⁾ B. **49**, 1196 [1916]; C. Harries und E. Fonrobert, B. **49**, 1390 [1916].

⁷⁷⁾ Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **3**, 248 [1923].

(dem Vulkanisat) des Kautschuks dar“. Erst bei der Nachvulkanisation wird der Schwefel fest gebunden, und seine nun viel schwierigere Entfernung ist die chemische Aufgabe der Kautschuk-Regeneration. Sie gewann im großen Kriege an Wichtigkeit, Harries beschäftigte sich mit ihr gemeinsam mit E. Fonrobert.

Seine analytischen Arbeiten über den Kautschuk schloß Harries⁷⁸⁾ mit dem Schlußworte ab: „Wenn man die Resultate der vorliegenden Untersuchungen überblickt, so kann man sich eines niederdrückenden Gefühls nicht erwehren. Das Geheimnis der Natur des Kautschuks ist zwar gelichtet, indessen ist es trotz großer Erfahrungen, Anwendung der feinsten Methoden, bester technischer Hilfsmittel und größter Materialmengen nicht möglich gewesen, endgültig Aufschluß über die Konstitution seines Moleküls zu gewinnen. Man kann mit Bestimmtheit sagen, daß auf den bisher eingeschlagenen Wegen nichts weiter herauszuholen ist“.

Zwölf Jahre sind seit diesem Schlußwort verflossen. Jüngere Forscher, namentlich R. Pummerer⁷⁹⁾ und H. Staudinger⁸⁰⁾ haben das Werk von Harries mit frischen Kräften und neuen Methoden fortgesetzt. Die Ergebnisse des oxydativen Abbaus werden mit wichtigen Untersuchungen über die Hydrierung ergänzt. Auch Harries⁸¹⁾ selbst hat in seiner letzten Arbeit in unseren Berichten, die u. a. von der Hydrierung des Kautschuks handelt, noch diese neue Richtung eingeschlagen. Man durfte wohl erwarten, daß die Absättigung der ungesättigten Stellen des Moleküls mit Wasserstoff das Bild des Kautschuks vereinfachen würde, daß sich vom Zusammenhalt des Moleküls durch Valenzen deutlicher die Aggregation durch Rest-Affinität abgrenzen würde. Aber auch nach diesen neuen Untersuchungen urteilt H. Staudinger⁸²⁾ in seiner 10. Mitteilung „Über Isopren und Kautschuk“: „So ist die Frage bis heute noch offen, wieviel Isopren-Moleküle sich vereinigt haben, ob z. B. eine lange Kette von gleichartig gebundenen Isopren-Molekülen oder Ringe vorhanden sind, und ob der Kautschuk-Kohlenwasserstoff überhaupt einheitlich ist oder ein Gemisch darstellt“. Und R. Pummerer faßt in einer brieflichen Mitteilung (vom 24. X. 26), für die ich ihm zu Dank verpflichtet bin, seine Erfahrungen dahin zusammen, „daß der Kautschuk ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen ist, deren Konstitution teils durch offene Polypren-Ketten, teils wohl auch durch Ketten mit endständigem Ring oder durch ganz große Ringssysteme wiedergegeben wird. Die letztere Auffassung, der Harriesschen am nächsten stehend, hatte ich schon aufgegeben, doch scheint sie durch Ruzickas Zibeton-Arbeiten wieder etwas möglicher“.

⁷⁸⁾ A. 406, 199 [1914].

⁷⁹⁾ R. Pummerer und P. A. Burkard, B. 55, 3458 [1922]; R. Pummerer und A. Koch, A. 438, 294 [1924]; H. Pahl, „Über Kautschuk“, Inaug.-Dissertat., Erlangen 1926.

⁸⁰⁾ H. Staudinger und J. Fritsch, Helv. 5, 785 [1922]; H. Staudinger, B. 57, 1203 [1924]; Helv. 7, 842 [1924]; Z. Ang. 38, 226 [1925]; „Kautschuk“, I. Jahrg., Aug.-u. Sept.-Heft 1925; H. Staudinger und W. Widmer, Helv. 9, 529 [1926]; H. Staudinger und E. Geiger, Helv. 9, 549 [1926]; M. Brunner, „Über hochpolymere Stoffe“, Promotionsarbeit, Zürich 1926.

⁸¹⁾ B. 56, 1051 [1923] und Koll.-Ztschr. 33, 183 [1923]; siehe auch C. Harries und F. Evers, Wiss. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 1, 87 [1921].

⁸²⁾ „Kautschuk“, August 1925, S. 5.

Dieser Stand unserer Erkenntnis ist dafür überzeugend, daß die Untersuchungen von Harries so tief in die Aufgabe eingedrungen sind, als es in seiner Zeit möglich war. Jedes gelöste Problem eröffnet hier ein neues Problem.

Können wir H. Staudinger⁸³⁾ darin beipflichten: „bietet die Chemie des Kautschuks im Grunde nichts besonderes“? Steht nicht vielmehr die organische Chemie hier noch vor ungelösten Aufgaben von besonderer Art und von einer über die Tragfähigkeit der Modelle hinausgehenden Bedeutung: Isolierung homogener Individuen, ihre eindeutige Struktur-Erklärung, struktur-chemische Deutung der Cyclisierungsvorgänge, Bestimmung der Struktur- und Konfigurations-Unterschiede zwischen den verschiedenen natürlichen und künstlichen Kautschukarten und Guttapercha, Erklärung der chemischen Reaktionen bei der Hitze-Vulkanisation. Versucht man auch noch die Umstände zu erforschen, die für Viscosität und Plastizität des Kautschuks bestimmend sind, so wird man an die Grenzen des heute Erforschbaren stoßen.

Richard Willstätter.

⁸³⁾ a. a. O., S. 7.