

# ANTON GEUTHER

## Sein Leben und seine Arbeiten

von Carl Duisberg und Kurt Hess.

### Persönliche Erinnerungen

von Carl Duisberg.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft macht es sich zur Aufgabe, von allen verstorbenen Chemikern, die sich um die Wissenschaft verdient gemacht haben, Nekrologe schreiben zu lassen, um das Andenken an diese Männer wach zu halten und der Tradition zu dienen.

In der Reihe der wissenschaftlichen Chemiker des vorigen Jahrhunderts, die neben den Bahnbrechern Liebig, Wöhler und Bunsen und ihren Mit Helfern und Schülern, wie A. W. Hofmann, Kekulé, Adolf Baeyer, Emil Fischer, Victor Meyer usw., sehr erheblich mit dazu beigetragen haben, daß die Chemie Deutschlands in Wissenschaft und Technik heute eine beherrschende Stellung einnimmt, fehlt noch der Name eines Mannes, der zwar nach außen hin wenig in die Erscheinung trat, der aber als Lehrer und Wissenschaftler insbesondere wegen seiner Arbeiten und vorausschauenden Publikationen nicht vergessen werden sollte. Es ist dies der Schüler und langjährige Assistent Friedrich Wöhlers, der frühere Direktor des Chemischen Laboratoriums an der Universität Jena, Professor Dr. Anton Geuther.

Als einer der ältesten unter den wenigen noch lebenden Schülern und Assistenten Geuthers empfinde ich es als eine Pflicht der Dankbarkeit und Verehrung, diesem großen Lehrer und Forscher, dem Entdecker des Acetessigesters, in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft ein schlichtes Denkmal zu setzen, wie es der Lebensweise und Sinnesart dieses Mannes entsprach. Um den genial veranlagten Menschen Anton Geuther in seinen starken und schwachen Seiten näher kennenzulernen, beginne ich mit persönlichen Erinnerungen an ihn.

Ich hatte mir bereits vor Beginn des chemischen Studiums reiche praktische und theoretische Kenntnisse auf einer chemischen Fachschule erworben und kam so vorbereitet Ostern 1879 ins Chemische Universitäts-Laboratorium nach Göttingen. Nachdem ich im Laufe des ersten Semesters unter Professor Jannasch schwierige Mineralanalysen erfolgreich durchgeführt hatte, nahm sich der damalige Direktor des Laboratoriums, Professor Hübner, meiner an, um mir im zweiten Semester meines Universitätsstudiums



*Dr. J. H. ...*

die schwierige Aufgabe zu übertragen, die  $\beta$ -Metabrom-orthobrom-benzoesäure darzustellen. Diese für einen Anfänger nicht einfache Arbeit gelang mir. Da aber Göttingen den Abiturienten einer lateinlosen Oberrealschule zur Promotion noch nicht zuließ und außerdem noch 4 Studiensemester von mir verlangt wurden, ging ich Ostern 1880 nach Jena, um im dortigen Chemischen Universitätslaboratorium bei dem Geheimen Hofrat Prof. Dr. Anton Geuther meine Studien fortzusetzen. Auch hier mußte ich für die Promotion ein 6-semesteriges Studium nachweisen. Aber diese Verlängerung meines Studiums habe ich nicht bereut. Ich verdanke Anton Geuther im wesentlichen meine exakte chemische Ausbildung und die Erziehung zu scharfer Beobachtung.

Ich erzählte Geuther, wie es mir in Göttingen ergangen war, und daß ich nach 2 Semestern sozusagen schon die Promotionsarbeit begonnen bzw. beendet hatte, ohne vorher anorganische und eine größere Zahl organischer Präparate gemacht zu haben. Darüber war er aufs höchste entsetzt. Er hielt die Darstellung anorganischer Präparate neben solchen organischer Natur für dringend notwendig und stellte mir eine Reihe derartiger Aufgaben, die ich in dem recht primitiv eingerichteten Versuchsraum des alten Laboratoriums durchführte. Dabei legte Geuther den größten Wert darauf, daß ich mit möglichst einfachen Mitteln arbeitete, so z. B. alle Schmelzversuche nicht im Gasofen, sondern mit Holzkohle im Windofen machte. Geuther, der sich in rührender Weise nicht nur der fortgeschrittenen Studierenden, sondern auch der Anfänger annahm, brachte mir zuerst, und zwar persönlich, das Schneiden von Holzkohle bei. Um Hochtemperatur zu erzielen, verlangte er, daß jedes Kohlenstückchen nußgroß und rund sei. So mußte ich denn eine große Zahl wichtiger Präparate der anorganischen Chemie, wie Magnesium, Aluminium, Molybdänsäure usw., herstellen. Zum Schluß gab er mir einen großen Topf Platinrückstände, die er jahrelang bei Verwendung von Platinchlorid für analytische Zwecke angesammelt hatte, und stellte mir die Aufgabe, daraus die seltenen Platinmetalle Iridium, Rhodium, Osmium und Ruthenium zu isolieren. Entsinne ich mich recht, so bin ich damit allerdings nicht fertig geworden, da der Semesterschluß diese schwierige Arbeit unterbrach. Auf jeden Fall habe ich aber ein ganzes Semester mit anorganischen Arbeiten ausfüllen müssen, ehe ich zu organischen Arbeiten zugelassen wurde. Auch diese durfte ich erst beginnen, nachdem ich die Liebigsche Elementaranalyse gründlich kennengelernt hatte. Dabei mußte ich einfache organische Substanzen nicht nur im Gasofen verbrennen, sondern diese Elementaranalysen wie Liebig, dem damals noch kein Gas zur Verfügung gestanden hatte, im Kohlenofen ausführen, was nicht so leicht und einfach ist. Erst als ich dies alles erledigt hatte, wurde ich zur Darstellung organischer Präparate der verschiedensten Art zugelassen. Unter diesen befand sich auch der von Geuther zuerst dargestellte Acetessigester, den man bei der Einwirkung von Natrium auf Essigester erhält.

Bei dieser Gelegenheit machte mich Geuther darauf aufmerksam, daß die Keton-Formel, die Frankland und Duppa dem Acetessigester gegeben ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ) deshalb nicht richtig sein könne, weil das durch Zusammenbringen von wäßrigen Lösungen von Acetessigester mit Kupferoxydsalzen, wie Kupfersulfat oder -acetat, entstehende Kupfersalz grün sei. Wäre im Acetessigester das Kupfer an Kohlenstoff gebunden, so müsse das Kupfersalz braun oder schwarz sein. Es müßte also zwischen

dem Kupfer und dem Kohlenstoff ein Sauerstoffatom stehen. Deshalb sei wahrscheinlich nicht die Keton-Formel des Acetessigesters, sondern die Enol-Formel  $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{OH})\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$  die richtige.

Er stellte mir als Doktorarbeit die Aufgabe, diese Frage zu klären. Ich machte zuerst die Bromverbindungen des Acetessigesters und ihre Kupfersalze, um festzustellen, ob alle Kupfersalze grün seien. Als dies der Fall war, ließ ich zuerst Ammoniak und dann auch Natrium auf den Monobrom-acetessigester einwirken. Im letzten Falle erhielt ich eine neue gelbe Substanz, die wir eingehend untersuchten und Oxy-tetrolsäure-äthyl-äther nannten. Diese Arbeit habe ich dann meiner Promotion zugrunde gelegt und sie unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntnis des Acetessigesters“ als Inaugural-Dissertation und kurz darauf in den Berichten und Liebigs Annalen veröffentlicht<sup>1)</sup>.

Geuther hat auch rein äußerlich auf meinen Lebensweg Einfluß gehabt.

Nachdem ich kurz nach Neujahr 1882, also noch vor Ablauf des 6. Semesters, das Doktor-Examen gemacht hatte, wollte ich eine Stellung in der Praxis suchen, um meinen Eltern nicht mehr zur Last zu fallen. Ich bewarb mich daher um eine Stellung als Chemiker am städtischen Nahrungsmittel-Untersuchungsamt in Krefeld. Als ich dies noch vor Semesterschluß meinem Lehrer Geuther mitteilte, sagte er sofort: „Diese Stelle dürfen Sie nicht annehmen, für rein analytische Arbeiten sind Sie zu gut!“ Da er keine staatliche Assistentenstelle mehr frei hatte, schlug er mir vor, Privatassistent bei ihm zu werden, zwar nicht für das übliche Gehalt von 100 Mark, sondern für 80 Mark bei freier Wohnung in einem Dachzimmer des Laboratoriums. Hierbei stellte er die Bedingung, daß ich so lange bleiben müßte, bis ich eine passende Stellung in der Industrie gefunden hätte. Ich willigte sofort ein und führte im Laufe des Winter- und Sommer-Semesters 1882 zusammen mit Geuther eine Reihe von Arbeiten aus, über das rote und gelbe Bleioxyd, sowie über Schwefelverbindungen, Senföle und anderes, über die Geuther in den Annalen<sup>2)</sup> berichtet hat.

Gegen das Ende des Sommer-Semesters versuchte ich, eine Stellung in der Industrie zu bekommen. Aber überall wies man mich zurück, weil ich noch nicht meiner Militärdienstpflicht genügt hatte. Ich teilte daher eines Tages gegen Semesterschluß Geuther mit, daß ich am ersten Oktober beim Infanterie-Leibregiment München eintreten wollte und deshalb die Assistentenstelle aufgeben müßte. Darauf großes Entsetzen meines Dienstherrn, der sofort behauptete, daß dies unzulässig sei, da ich vereinbarungsgemäß erst dann von ihm fortgehen könne, wenn ich eine Stellung in der Industrie gefunden hätte. Da dies nicht der Fall sei, müsse ich bleiben.

Alle Vorstellungen, daß dies praktisch unmöglich, weil mir die Dienstpflicht im Wege stände, waren vergeblich. Die Unterhaltung spielte sich im Laboratorium an meinem Arbeitsplatz ab, und zwar in recht lebhafter und erregter Weise. Da ich gerade damit beschäftigt war, einen großen Rundkolben zu reinigen, so fuchtelte ich mit diesem dem Geheimrat so lange vor seinem Gesicht herum, bis er vorzog, sich zurückzuziehen. Ich folgte ihm bis zur Tür des Laboratoriums und warf schließlich, als er immer noch bei seiner Ansicht beharrte, den Kolben zur Erde, sodaß er in tausend Stücke zerbrach. Damit war unsere Unterhaltung zu Ende. Als ich einsah, daß ich

<sup>1)</sup> B. 15, 1378 ff. [1882]; A. 218, 133 [1882].

<sup>2)</sup> A. 219, 56 [1883], 224, 178 [1884].

zu weit gegangen, und nicht recht wußte, was ich machen sollte, wandte ich mich an den Prorektor und erzählte ihm, was vorgefallen. Lachend erwiderte er, daß dies zwar nicht der rechte Weg gewesen sei, um mit Geuther auseinanderzukommen, daß dieser aber auch kein Recht habe, mich festzuhalten. Ich sollte nur sofort einen Entschuldigungsbrief an Geuther schreiben, feurige Kohlen auf sein Haupt sammeln und dann ruhig nach München gehen; wenn Schwierigkeiten entständen, wollte er helfen. So bin ich denn am 1. Oktober 1883 als Einjährig-Freiwilliger beim Infanterie-Regiment in München eingetreten, und Geuther hat nichts getan, um mich, wie er gedroht hatte, beim Regiment des Kontraktbruches zu beschuldigen. Erst später, als ich als wissenschaftlich arbeitender Chemiker in den Elberfelder Farbenfabriken tätig war und mir der erste Assistent bewilligt wurde, habe ich mich an Geuther gewandt. In einem netten Brief empfahl er mir seinen Assistenten Dr. Israel, den ich ohne weiteres nahm. Bei Vergrößerung meines Laboratoriums habe ich dann weitere Schüler Geuthers angestellt. Dadurch wurden meine Beziehungen zu Geuther immer besser, und als er sich eines Tages in Elberfeld zum Besuch anmeldete, um die Fabrik kennenzulernen, fing die Versöhnung damit an, daß er mich in einem Restaurant in Elberfeld vor einem großen Publikum umarmte und küßte. Von da an waren wir bis zu seinem Tode die besten Freunde.

## Sein Leben von Kurt Hess.

Anton Geuther wurde im Jahre 1833 zu Neustadt in Sachsen-Koburg als Sohn eines Webermeisters geboren. Sein Vater, der im Bürger-Rate des Städtchens eine angesehene Rolle spielte, war Webermeister, Bierbrauer und Landwirt. Er hatte auch den Sohn für das Weber-Handwerk bestimmt. Nach Besuch der Neustädter Gemeindeschule und nach beendeter Lehre fesselten den jungen Geuther auf der Realschule zu Koburg und später zu Saalfeld die naturwissenschaftlichen Fächer aber mehr als die kaufmännisch-technischen, sodaß er sich nach Abschluß der Reifeprüfung gegen die ursprünglichen Absichten des Vaters zum Studium der Naturwissenschaften entschloß.

In Jena werden der Chemiker Wackenroder, besonders aber der Botaniker Schleiden seine ersten Universitätslehrer. Im Praktikum Schleidens fällt der junge Student durch außergewöhnliches Geschick im Mikroskopieren und Anfertigen histologischer Zeichnungen auf. Mit einer einfachen Lupen-Anordnung sieht er mehr als die anderen mit dem Mikroskop.

Von Ostern 1853 ab studiert Geuther in Göttingen, das er mit Ausnahme eines kurzen Aufenthaltes während des Winter-Semesters 1853/54 in Berlin bis zu seiner Berufung nach Jena nicht mehr verläßt. Er hört bei Hausmann Mineralogie, bei Wilhelm Weber Physik, bei Limpricht organische Chemie, bei Lotze Psychologie, Metaphysik und Philosophie. Mit ihm verbindet sich Friedrich Wöhler zu langjähriger gemeinsamer Arbeit. 1855 erfolgte die Promotion auf Grund der Untersuchung eines bituminösen Schiefers. Im Institut Wöhlers durchläuft Geuther alle Stufen wissenschaftlich-akademischer Betätigung. Er wird Vorlesungs-Assistent, Privatassistent, Oberassistent, Privatdozent (1857) und Extraordinarius (1862). Mit 30 Jahren wird er als Nachfolger C. Lehmanns als Ordinarius nach Jena berufen.

In rastloser Tätigkeit hat Geuther in Jena bis zu seinem Lebensende gewirkt, als treuer, gewissenhafter Lehrer, als Forscher großen Formats, als Berater und Führer in wichtigen Fragen der Jenaer Universität. In dem äußerst mangelhaft ausgestatteten Jenenser Laboratorium in der Krautgasse, das einst mit Hilfe der Opferwilligkeit der Großherzogin Sophie von Sachsen-Weimar aus einem einfachen Gartenhaus zur chemischen Forschungsstätte eingerichtet wurde, entfaltete Geuther seine Tätigkeit.

Seine Vorlesungen zeichnen sich durch knappe, logische Form aus, sein Experimentieren erfreut durch Ruhe und Eleganz. Fast die ganze Zeit des Tages benutzt Geuther, um belehrend von einem Schüler zum anderen zu gehen, wobei er das Wohl und die Ausbildung der Anfänger und Ungeübten ebenso im Auge hatte wie das der Fortgeschrittenen. Mit der Forderung peinlichster Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit tritt er an seine Schüler heran. Von manchen wurde er dabei mißverstanden; von denen aber, die sich in seine Art der Erforschung des chemischen Geschehens hineinlebten, sich seiner strengen Methode anpaßten und an seiner Hand eine wahrhaft wissenschaftliche exakte Arbeitsweise erlernten, wurde er dauernd dankbar verehrt.

Diese Dankbarkeit tritt gelegentlich der Feier des 25-jährigen Jubiläums seiner Lehrtätigkeit in Jena hervor; sie äußert sich eindrucksvoll in einer Petition der Schüler an den Kurator der Universität zur Beschleunigung der Ausführung des vorgesehenen Neubaus des Chemischen Universitäts-Laboratoriums.

Einfach und schlicht trat Geuther nach außen in Erscheinung. In der Öffentlichkeit und bei studentischen Festlichkeiten zeigte er sich nur wenig, aber täglich führte ihn nach getaner Arbeit sein Weg zur „Zeise“ am Markt, wo er in einer altgewohnten Tafelrunde von Jenenser Bürgern der verschiedensten Stände ein gern gesehener Gesellschafter war. Sein gesundes, gerades Urteil in Fragen der Politik, der Kunst und des täglichen Lebens war hier geschätzt, auch dann, wenn es dabei bisweilen heiß herging, und er seine Anschauungen, die er für die allein richtigen hielt, energisch verteidigte. So kennzeichnete man ihn gelegentlich einer Gemeinderatswahl im Jenaer Tageblatt mit den Worten: „Mitbürger wählt Anton Geuther, der ist bekanntlich kein Leisetreter!“

Geuther war ein großer Freund der Natur. Er pflegte selbst seine Gärten am Stadthaus und am Hange des von ihm erbauten „Lauensteins“. Dort oben ruhte er gern nach getaner Arbeit aus.

1883 hatte Geuther geheiratet. Mit Frau, Sohn und Tochter verband ihn ein glückliches Familienleben.

Noch mitten im Schaffen fiel Geuther i. J. 1889 mit 57 Jahren einer Typhus-Erkrankung zum Opfer. Den Neubau des Chemischen Instituts, dessen Bewilligung er nach langen Bemühungen durchgesetzt hatte, hat er nicht mehr erlebt.

Erst sein Nachfolger Ludwig Knorr hat den Neubau ausgeführt.

Von den Schülern Geuthers ragen besonders die Universitäts-Professoren Hübner-Göttingen und Michaelis-Rostock und der Führer der deutschen Chemischen Industrie Carl Duisberg hervor.

An äußerer Anerkennung seiner Arbeit hat es Geuther nicht gefehlt. Ehrungen und Auszeichnungen wurden ihm in reichem Maße zuteil, von denen die Ernennung zum Ehrenmitglied der Chemical Society London hervorgehoben sei.

## Sein Werk.

### Anorganische Arbeiten.

Als langjähriger Assistent von Friedrich Wöhler, der „wie kaum ein anderer das Gebiet der anorganischen Chemie seinem ganzen Umfange nach angebaut hat“<sup>3)</sup>, erscheint es verständlich, wenn sich Geuther zunächst im wesentlichen anorganischen Studien hingab. Mit Ausnahme seiner Habilitationsschrift<sup>4)</sup>, die sich mit der analytischen Untersuchung eines bituminösen Schiefers befaßt, sehen wir ihn in den ersten 10 Jahren seines Wirkens vorwiegend mit anorganischen Problemen beschäftigt. Erst nach der Übersiedlung nach Jena, als er durch räumliche Trennung dem Einfluß des Göttinger Laboratoriums entzogen war, treten diese zugunsten eines stetig wachsenden Interesses an organischen Substanzen zurück.

Wenn sich Geuthers Hauptleistungen erst später auf organischem Gebiet entwickelt haben, so können seine anorganischen Arbeiten zur Würdigung seiner wissenschaftlichen Persönlichkeit nicht übergangen werden. In der gleichmäßigen Beherrschung der anorganischen und organischen Probleme seiner Zeit erkennen wir in Geuther noch den Sohn jener großen Epoche unserer Wissenschaft, in der Männer wie besonders Berzelius, Liebig und Wöhler das Gesamtgebiet der Chemie mit allseitiger Meisterschaft zu umfassen und mächtig zu fördern in der Lage waren.

Neben seinen zahlreichen Mitteilungen präparativen Charakters<sup>5)</sup>, aus denen manche heute allgemein bekannte Tatsache der präparativ-anorganischen Chemie hervorgegangen ist, treten zwei Gruppen von Arbeiten besonders hervor: elektrolytische Studien über Chromsäure und Schwefelsäure<sup>6)</sup>, sowie umfassende Untersuchungen über Doppelverbindungen der verschiedensten Art, die er zum Teil neu auffindet, und für deren konstitutive Formulierung er ein auffallendes Interesse bekundet. In diesen Arbeiten bekennt sich Geuther zu Berzelius' dualistisch-elektrochemischer Auffassung, die ihm allein den Bau der Materie zu erklären vermag. „Die Substitutions-Theorie ist für mich nur eine einseitige Formulierung empirisch gefundener Tatsachen, welcher, wenn es sich bloß um einen vergleichenden Überblick handelt, nichts in den Weg gelegt werden kann, ebensowenig als mancher anderen. Da sie aber den für die ganze Chemie auf breitester Basis ruhenden Grundgedanken, daß nur heterogene Materien sich chemisch vereinigen können, negiert, so bleibt sie, wenn es sich um wirkliche Einsicht und Zurückführung auf allgemeine Prinzipien handelt, weit hinter anderen zurück?“ Dieses freimütige Bekenntnis zu einer Zeit, als die unitaristische Auffassung gegenüber der dualistischen längst das Feld behauptete, und selbst sich die vertrauten Anhänger und Freunde des genialen Schöpfers jener Theorie zur Gegenseite bekannt hatten, fällt auf. Sein Bekenntnis zeugt von selbständiger Auffassung und Überzeugungstreue. Er empfand

<sup>3)</sup> A. W. v. Hofmann, Zur Erinnerung an Friedrich Wöhler, B. 15, 3194 [1882].

<sup>4)</sup> Göttingen 1855: „Über die Natur- und Destillationsprodukte des Torbanehill-Minerals“, vergl. A. 97, 277 [1856].

<sup>5)</sup> Man vergl. dazu A. 96, 382 [1855], 97, 223 [1856], 106, 239 [1858], 108, 88 [1858], 111, 159, 177 [1859], 123, 113, 228 [1862], 219, 56 [1883]; Journ. prakt. Chem. [2] 8, 354, 359 [1874]; B. 4, 766, 769 [1871].

<sup>6)</sup> A. 99, 314 [1856], 109, 129 [1859].

<sup>7)</sup> A. 109, 133/134 [1859].

als einer von nur wenigen den wahren Kern der Berzeliusschen Theorie, den elektrischen Charakter chemischer Valenzkräfte, der seit den Tagen der Ionen-Theorie bis zur Entwicklung der Rutherford-Bohrschen Atom-Theorie das chemische Denken wieder beherrscht.

Geuthers entschiedene Neigung zur dualistischen Auffassung über den Bau der Materie kommt besonders in seinen zahlreichen Arbeiten über anorganische Doppelverbindungen zum Ausdruck. Dem modernen Leser seiner Ausführungen fällt auf, wie viel näher er mit seinen Deutungen komplexer Verbindungen der heutigen Auffassung steht als später lange Zeit die Chemiker, die bis zum Wirken Werners diese im Sinne der Substitutions-Theorie deuten zu können glaubten.

So formuliert Geuther<sup>8)</sup> die bekannten, zum Teil von ihm entdeckten Cyanquecksilber-Doppelverbindungen auf Grund seiner Vorstellung über „das Wesen der chemischen Affinität als auf einer gewissen Gegensätzlichkeit von ungleichartiger Materie beruhend“, im Berzeliusschen Sinne ausdrücklich als Molekülverbindungen, z. B. die Tripelsalze aus Alkalicyanid, Quecksilbercyanid und Quecksilberhalogenid als  $\text{MeCN}$ ,  $\text{HgHg}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (Me = Metall; Hg = Halogen) usw. Analogon Auffassungen begegnen wir ferner in seinen Arbeiten über Chromverbindungen, so, wenn er in Anlehnung an Wöhlers Mineralsynthesen von Scheelit und Scheelbleierz Mischsalze von Wolframat darstellt und sie als wahre Doppelsalze<sup>9)</sup> auffaßt, wie den natürlich vorkommenden Wolframit, wenn er das bei der thermischen Zersetzung von Chromylchlorid entstehende magnetische Chromoxyd als Doppelverbindung aus 1 Mol  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  und 2 Mol  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formuliert<sup>10)</sup>, oder wenn er in späteren Jahren der Frage über die Konstitution der von ihm und seinen Schülern aufgefundenen Doppelverbindungen von Salzen der Sulfo-essigsäure und Sulfo-benzoessäure mit Alkylsulfaten nachgeht<sup>11)</sup>, für die er eine Lokalisierung der verknüpfenden Bindung beider Komponenten in der Sulfogruppe auf experimentellem Wege per exclusionem glaubt wahrscheinlich machen zu können und diese interessanten Verbindungen als Abkömmlinge einer bimolekularen Schwefelsäure betrachtet.

In dieser Arbeit tritt in besonderem Maße Geuthers Beweglichkeit hervor, mit der er seine experimentellen Befunde bis in die letzten Konsequenzen auszubeuten versteht und für die verschiedenartigsten Phänomene Zusammenhänge sieht. Auch heute noch folgt der Leser gefesselt den Ausführungen des jungen Forschers, wenn er die Folgerung über die Annahme einer Dischwefelsäure in diesen Doppelverbindungen auf die Konstitution der Bisulfate überträgt, wenn er einen für zahlreiche Sulfate beobachteten Dimorphismus durch Polymerie verständlich zu machen versucht, wenn er im Zusammenhang damit das Totbrennen von Gips erklärt, das Phänomen der Licht-Entwicklung beim Auskrystallisieren von Alkalisulfat aus heißen Lösungen als Chemoluminescenz deutet, und wenn er schließlich zu der Frage überleitet, ob der Polymorphismus von Kohlenstoff in Graphit und Diamant nicht ebenfalls durch Polymerie gedeutet werden könne.

Wir wollen ferner daran erinnern, daß sich auch schon Geuther im Jahre 1863 bemüht hat<sup>12)</sup>, die auffallend große Zahl ammoniak-haltiger Kobaltverbindungen nach einem allen Verbindungen gerecht werdenden Grundsatz zu deuten. Er zieht das Kobaltatom mit dem Ammoniak zu einer Basis zusammen,

<sup>8)</sup> A. 106, 241 [1858].

<sup>9)</sup> A. 120, 271 [1861].

<sup>10)</sup> A. 118, 61 [1861].

<sup>11)</sup> A. 218, 257, 269, 288 [1883].

<sup>12)</sup> A. 128, 157 [1863].



für die er Mehrsaurigkeit annimmt; die Purpureosalze (heute z. B. Chloropentammin-kobaltchlorid) formuliert er als zweisäurige, die Roseokobaltsalze (z. B. Aquo-pentammin-kobaltichlorid) als dreisäurige Salze und die Xanthokobaltsalze, die die Salpetrigsäure-Gruppe enthalten (z. B. Dinitritotetrammin-kobaltichlorid), ebenfalls als dreisäurige Salze, in denen stets eine Basizität durch salpetrige Säure neutralisiert sei usw. Bei der Darstellung der Entwicklung unserer Auffassung dieser Körperklasse, die in den fundamentalen Folgerungen Alfred Werners einen einzigartigen Abschluss gefunden hat, sollte der frühe Beitrag Geuthers nicht übergangen werden.

Die ausgesprochene Neigung Geuthers, in größeren unbekanntem Gebieten ordnende Zusammenhänge zu schaffen, die ihn als Forscher großen Formates kennzeichnet, tritt ganz besonders in seinen Arbeiten über die Polyjodide tertiärer Aminbasen<sup>13)</sup>, sowie über die Konstitution der Polysulfide und der Polyoxyde<sup>14)</sup> hervor. In der ersten Arbeit ordnet er die große Schar der bekannten Polyjodide auf Grund von Zusammensetzung und Farbe, erkennt das Bestreben des Jods, in wechselnden mehratomigen Komplexen zusammenzutreten, und formuliert diese merkwürdigen Verbindungen als Molekülverbindungen, eine heute überraschend zutreffende Auffassung. Auch hier seine Eigenart, alle Konsequenzen zu übersehen, wenn er von diesen Doppelmolekülen auf eine komplexe Natur des Jods im kristallinen Zustand schließt. „Die Molekülgröße des kristallisierten Jods würde durch die Formel  $J_6$  bzw.  $nJ_6$  auszudrücken sein“<sup>15)</sup>.

Schließlich kommt er in der Arbeit über die Polysulfide und Polyoxyde zu der Auffassung, daß auch der zweiwertige Schwefel ein komplexes Vielfaches bilden kann,  $S_m^{II}$  ( $m =$  eine variable Zahl), das mit den Metallen Polysulfide liefert. Man stellt überrascht fest, wie nah Geuther in seinen Folgerungen modernen Auffassungen kommt<sup>16)</sup>.

Gestützt auf eine breite, durch seine spekulative Neigung belebte Kenntnis der anorganischen Materie schreibt er 1870 sein bekanntes Lehrbuch<sup>17)</sup>, das trotz des allgemeinen Titels „Lehrbuch der Chemie“ im wesentlichen ein Lehrbuch der anorganischen Chemie ist. Die Anlage des Buches gründet sich auf die Wertigkeit der Elemente, indem zum ersten Mal versucht wird, die bis dahin bekanntlich allgemein geltende Lehre von der konstanten Wertigkeit der Elemente durch die Annahme wechselnder Wertigkeit zu ersetzen, und diese auf die Formulierung von komplizierten Doppelverbindungen und der natürlichen Mineralien anzuwenden. Wenn diese Bestrebungen auch vielfach das Ziel überschritten, so darf die große Anregung, die dieser erste Versuch gebracht hat, auf keinen Fall verkannt werden.

### • Organische Arbeiten.

Auch in den organischen Arbeiten Anton Geuthers begegnen wir jener auf große Zusammenhänge eingestellten Vielseitigkeit, die seine anorganischen Untersuchungen auszeichnet. Indessen tritt in den organischen Arbeiten seine spekulative Veranlagung immer mehr zurück. Der schnelle Wandel der theoretischen Anschauungen in der organischen Chemie, von dem er selbst Zeuge

<sup>13)</sup> A. 240, 66 [1889].    <sup>14)</sup> A. 224, 178, 201 [1884].    <sup>15)</sup> A. 224, 201 [1884].

<sup>16)</sup> vgl. Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, Braunschweig 1923, S. 133.

<sup>17)</sup> A. Geuther, Lehrbuch der Chemie, gegründet auf die Wertigkeit der Elemente, Verlag C. Doebereiner, Jena 1870.

war, mag dazu beigetragen haben, daß er sich in seinen Arbeiten immer mehr nur vom Experiment leiten ließ. Seine scharfe Beobachtungsgabe und eine große Experimentierkunst führten ihm auf diesem Wege die schönsten Erfolge zu.

Trotz der großen Werbekraft der Benzol-Theorie, die sich besonders in Deutschland in steigendem Maße in der Bevorzugung aromatischer Arbeitsthemen auswirkte, hat Geuther in seinen organischen Arbeiten nur selten auf die aromatische Chemie Bezug genommen. Von einigen kleinen Beobachtungen<sup>18)</sup> abgesehen, zu denen auch die später technisch so wichtig gewordene Reduktion von Nitro-benzol zu Anilin gehört<sup>19)</sup>, ist Geuther erst gelegentlich seiner Acetessigester-Studien mit Fragen der aromatischen Chemie in nähere Berührung gekommen (vergl. S. 156).

Seine Untersuchungen stehen fast alle in engerem Zusammenhang miteinander und lassen sich nur schwer zu größeren Gruppen zusammenfassen. Historisch voran gehen seine Untersuchungen über die einfachsten halogen-substituierten Kohlenwasserstoffe, deren Beziehung zu den entsprechenden sauerstoff-substituierten Verbindungen er zu klären versucht. Diesen Arbeiten schließen sich eng seine zahlreichen Untersuchungen über Aldehyde und Säuren an, die in der Entdeckung des Acetessigesters ihren Höhepunkt erreichen, und die den Ausgang für eine jahrzehntelange Entwicklung zahlreicher wichtiger Abschnitte der organischen Chemie bilden, die auch heute noch nicht zu Ende gekommen ist. Weniger hervorgetreten sind schließlich seine Untersuchungen<sup>20)</sup> über stickstoff-haltige Substanzen, wobei er die bekannte, aber mit seinem Namen heute kaum noch in Verbindung gebrachte Bildung von Nitrosaminen (Nitroso-diäthylin) durch Einwirkung salpetriger Säure auf sekundäre Amine auffand und dadurch zwischen primären und sekundären Aminen zu unterscheiden lehrte.

Geuthers Untersuchungen ragen noch in die Zeit hinein, in der die Begriffe Atom, Molekül und Äquivalent oft falsch angewendet wurden. Auch die älteren Arbeiten Geuthers sind aus diesem Grunde nicht immer ohne weiteres verständlich. Manche Fragestellung, von der er bei seinen Versuchen ausging, gründet sich auf eine in diesem Sinne irrthümliche Annahme. Bei der folgenden eingehenderen Besprechung seiner wichtigsten Arbeiten kommen wir nur für die Acetessigester-Synthese auf diesen Punkt zurück.

Sein Interesse galt zunächst der Beziehung des durch ihn erst als symmetrisch erkannten Dichlor-äthans (Elylchlorür)<sup>21)</sup> zum Acetaldehyd. Durch Austausch des Halogens gegen OH gelangte er nicht, wie er erwartet hatte, zum Acetaldehyd, sondern, in Übereinstimmung mit der Auffassung von H. Kopp<sup>22)</sup> über eine verschiedene Natur des Sauerstoffes in Aldehyd und Alkohol, zum Äthylenglykol. Das Umsetzungsprodukt von Acetaldehyd und Phosphorpentachlorid (asymmetrisches Dichlor-äthan), erkannte er dementsprechend als isomer mit „Elylchlorür“. So formulierte er richtig Acetaldehyd und Glykol in diesem Sinne. Dem „zweibasischen“ Glykol stellte er den „einbasischen“ Äthylalkohol gegenüber. Entsprechend der Erkenntnis, daß zwischen Sauer-

<sup>18)</sup> A. 221, 55 [1883].

<sup>19)</sup> A. 107, 217 [1858].

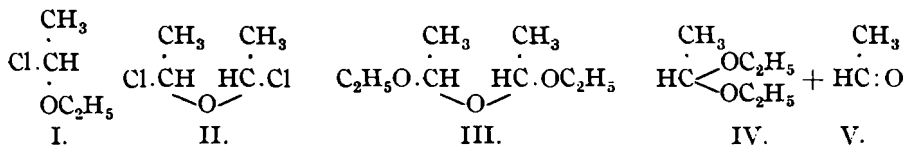
<sup>20)</sup> A. 128, 151 [1863]; Journ. prakt. Chem. [2] 4, 435 [1871]; B. 7, 1620 [1874].

<sup>21)</sup> Elyl ist die von Liebig eingeführte Bezeichnung für das Radikal  $C_2H_4 =$  Äthylen. <sup>22)</sup> begründet durch den Vergleich der „spezifischen Volumina“.

stoff, der zweifach an Kohlenstoff, und solchem, der einfach, wie in den Alkoholen, gebunden ist, unterschieden werden muß, nimmt er in den Carbonensäuren und Estern die Kombination beider Arten von Sauerstoffverbindungen an. Die gewonnene Grundlage nutzt er weiter zur Erklärung der Bildung von Acetaldehyd aus Glykol durch Wasser-Abspaltung mit Chlorzink aus; während Wurtz daraus glaubte folgern zu sollen, daß Aldehyde die Anhydride von Glykolen seien, deutet er den Vorgang richtig als Umlagerung<sup>23)</sup>.

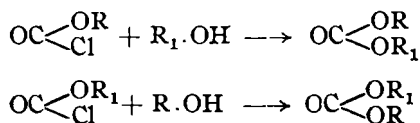
Als weitere Frucht dieser Untersuchungen fällt ihm die Entdeckung der Aldehyd-acetate durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf die Aldehyde zu. Für Aldehyd-acetat stellt er in Übereinstimmung mit den obigen Versuchen Isomerie mit Glykol-acetat fest<sup>24)</sup>.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung über Aldehyd-acetat sei auf seine Versuche über Acetale hingewiesen<sup>25)</sup>. Sein Interesse findet das von Lieben bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Acetaldehyd erhaltene Äthylidenoxchlorid, dessen Konstitution er festlegt (II), und das er mit Alkoholaten zu entsprechenden Äthern umsetzt (III). Er beobachtete den spontanen Zerfall dieser Äther zu entsprechenden Acetalen (IV) und Acetaldehyd (V). Aber seine Hoffnung, den Zerfall zur Bildung gemischter Acetale nutzbar zu machen, indem er die Äther der milden Einwirkung eines Alkohols mit anderem Radikal bei Gegenwart von Eisessig aussetzt, erfüllt sich nicht. In den zahlreich untersuchten Fällen entstanden nur Gemische von einfachen Acetalen.



Glücklicher war er in der Gewinnung gemischter Acetale bei der Einwirkung von Alkoholaten auf das von Wurtz und Frapollini beschriebene Zwischenprodukt der Acetal-Bildung aus Aldehyd, Alkohol und Chlorwasserstoff (I). Auf diese Weise gelang ihm die Darstellung von Methyl-äthyl-acetal. Dabei beobachtete er die Bildung von Dimethyl-acetal, wodurch er auf die Möglichkeit der Umätherung der Acetale aufmerksam wurde. An zahlreichen Beispielen fand er die Umätherung der Acetale durch Erhitzen mit Alkoholen bestätigt.

Im Rahmen dieser Arbeiten hat sich Geuther auch mit der Frage der Gleichwertigkeit der Kohlenstoffvalenzen befaßt. Er führte Umsetzungen folgender Art durch:



und folgerte aus der Identität der Reaktionsprodukte, daß die Affinitätskräfte des Kohlenstoffs bei dem Übergang des Kohlenoxyds in Kohlensäure

<sup>23)</sup> A. 109, 76 [1859].

<sup>24)</sup> A. 106, 249 [1858], 114, 47 [1860].

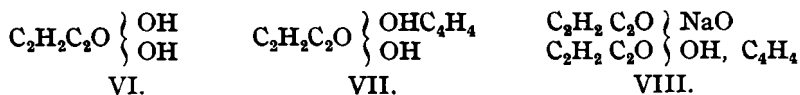
<sup>25)</sup> A. 218, 12 [1883].

gleich sind. Bekanntlich ist Emil Fischer viele Jahrzehnte später<sup>26)</sup> auf diese Frage noch einmal zurückgekommen, allerdings in anderer Weise.

Der Raum verbietet, auf andere, nicht weniger reizvolle Untersuchungen Geuthers auf dem Gebiete der niederen Glieder aliphatischer Substanzen näher einzugehen, wie z. B. auf seine Untersuchung über das Acrolein<sup>27)</sup>, über die Fettsäure-Synthese aus Kohlenoxyd und Natriumäthylat<sup>28)</sup>, über Citronensäure und einen Zusammenhang mit Itaconsäure und Citraconsäure.

Aus der jahrzehntelangen erfolgreichen Bearbeitung derartiger an die experimentelle Kunst keine geringen Anforderungen stellenden Stoffklassen ist schließlich Geuthers fruchtbarste Arbeit über den Acetessigester herausgewachsen. Wir erkennen sie als das Ergebnis der glücklichen Kombination spekulativer Veranlagung und scharfer Beobachtungsgabe. Sie entwickelt sich aus Versuchen, die Konstitution der Essigsäure aufzuklären.

Schon in seiner ersten großen Abhandlung über die Konstitution von Äthylchlorür und Acetaldehyd (vergl. S. 153) war Geuther mit der Frage über die Konstitution der Fettsäuren in Berührung gekommen. Unter Annahme der falschen Zahlen 6 und 8 für das Atomgewicht des Kohlenstoffs und Sauerstoffs nahm er für die Essigsäure die Konstitution VI an, d. h. er glaubte, daß zwei saure Gruppen in der Essigsäure vorliegen. Daraus folgerte er, daß neben dem essigsauren Natrium noch ein zweibasiches Salz der Essigsäure existieren müsse. Um dies darzustellen, brachte er zunächst auf Natriumacetat metallisches Natrium zur Einwirkung<sup>29)</sup>. Da hierbei aber nur Zersetzungsprodukte entstanden, ließ er auf Essigester, für den er die Konstitution VII annahm, metallisches Natrium einwirken. Für das zunächst entstehende krystallisierte Natriumsalz stellt er die richtige Zusammensetzung fest, das er ebenfalls unter Annahme der falschen Atomgewichte formuliert (VIII) und als „Dimethylencarbonäthyläthernatron“ bezeichnet. Durch Zerlegen des Salzes mit Kohlensäure erhält er „Dimethylencarbonsäureäthyläther“, den Acetessigester, und durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf das Salz „Dimethylencarbonmethyl- und -äthyläther“ (Methyl-acetessigester und Äthyl-acetessigester).



Geuther traute sich zunächst nicht, diese wichtige Entdeckung in einer chemischen Zeitschrift zu publizieren. Die Arbeit erscheint in den Nachrichten der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen<sup>29)</sup>, also unter Ausschluß der daran interessierten Fachwelt. Auch die ersten Fortsetzungen der Arbeit werden noch nicht in einer chemischen Zeitschrift veröffentlicht. Erst nach zwei Jahren in der Jenaischen Zeitschrift für Medizin

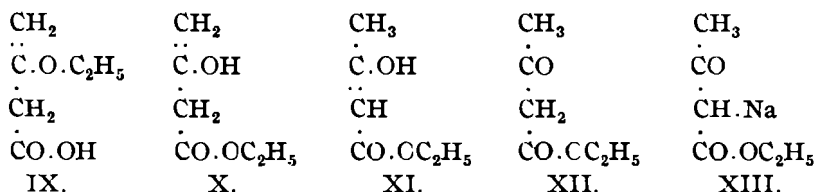
<sup>26)</sup> A. 402, 364 [1914]; B. 47, 3181 [1914]. <sup>27)</sup> A. 112, 1 [1859].

<sup>28)</sup> A. 202, 288 [1880], 208, 56 [1883], 221, 34 [1883].

<sup>29)</sup> Nachrichten d. Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1863, 281. Nur in Wills Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie erscheint ein kurzes Referat: Jahresber. Chem. 1863, 323.

und Naturwissenschaften<sup>30)</sup> werden die ersten Angaben ergänzt. Er hatte die wichtige Feststellung gemacht, daß das „äthylidiacetsäure Natron“ — so nannte er jetzt den Natracetessigester — beim Kochen mit Wasser in Aceton, Kohlensäure und Alkohol zerfällt. Er beschrieb ferner die Farbreaktion mit Eisenchlorid und die Bildung eines Kupfersalzes. Auf Grund der positiven Eisenchlorid-Reaktion von Diabetiker-Harn machte er auf die Möglichkeit des Vorkommens von Acetessigsäure darin aufmerksam.

Während Geuther zunächst angenommen hatte, daß der Acetessigester eine Säure ist, was in dem Namen Äthylidiacetsäure zum Ausdruck gebracht wurde, und ihm in unserer heutigen Schreibweise die Formel IX gab, formulierte er den Acetessigester später als Ester mit saurer OH-Gruppe entsprechend X oder XI.



Er begründete diese Formulierung mit dem sauren Charakter des in Frage stehenden Sauerstoffatoms.

Kurze Zeit nach Geuther waren Frankland und Duppa durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Essigester auch zu den Äthylierungsprodukten des Acetessigesters gekommen. Zwar konnte Geuther die Auffassung dieser Autoren über den Reaktionsverlauf von Natrium auf Essigester in wesentlichen Punkten richtigstellen und im besonderen darauf hinweisen, daß die Äthylierungsprodukte erst sekundär aus Acetessigester entstehen. Seine Auffassung über die Anwesenheit einer sauren Hydroxylgruppe im Acetessigester setzte er zunächst aber nicht durch. Frankland und Duppa hatten für den Acetessigester wegen seiner Beziehung zum Aceton die Aceton-Formel (XII) aufgestellt, die dann von J. Wislicenus auf Grund seiner bekannten eingehenden Untersuchungen über diese Frage zu allgemeiner Geltung gebracht worden war. Nach Wislicenus besitzt der Natracetessigester Formel XIII.

Geuther ließ sich indessen in seiner Auffassung nicht beirren. In einer mit W. Wedel<sup>31)</sup> durchgeführten Arbeit über die Beziehung des Acetessigesters zu seinen Kondensationsprodukten, im besonderen zu dem von C. Duisberg<sup>32)</sup> daraus über den Monobrom-acetessigester dargestellten Succinyl-bernsteinsäure-ester und dem von Wedel aus dem Dibrom-acetessigester analog gewonnenen Hydrochinon-dicarbonensäure-ester, zieht er die Folgerung, daß den beiden OH-Gruppen im Hydrochinon entsprechend auch Acetessigester eine OH-Gruppe besitzen muß. Geuther und Wedel kommen dann zu dem interessanten Vergleich der Anordnung der OH-Gruppe im Acetessigester —C:C(OH)— mit der der OH-Gruppe in den Phenolen und weisen auf die aromatische Natur der OH-Gruppe im Acetessigester hin. Die Fortführung

<sup>30)</sup> Bd. 2, S. 387 [1865]; Jahresber. Chem. 1865, 302; vergl. auch Arch. Pharmaz. [2] 116, 97 [1863]; Jahresber. Chem. 1868, 511.

<sup>31)</sup> A. 219, 71 [1883].

<sup>32)</sup> B. 16, 133 [1883]; A. 213, 149 [1882].

der Geutherschen Arbeiten über den Acetessigester und die Ausbreitung über zahlreiche, ihm analog konstituierte Substanzen durch seinen Amtsnachfolger Ludwig Knorr hat bekanntlich zu einer weitgehenden Bestätigung der Geutherschen Anschauungen geführt. Der Natracetessigester hat die von Geuther aufgestellte Konstitution. Im Acetessigester regelt sich der Gehalt der von Geuther vorgesehenen Form durch ein Gleichgewicht, das bei Raumtemperatur weitgehend nach der ketoiden Form von Frankland-Duppa und Wislicenus verschoben ist.

Der Acetessigester ist eine der interessantesten Verbindungen geworden. An ihm hat sich die Lehre von den desmotrop-isomeren Formen entwickelt. Als eine der reaktionsfähigsten Substanzen ist er das Ausgangsmaterial für die Synthese einer ungemein großen Zahl verschiedenartigster Körper von hohem wissenschaftlichen Interesse geworden. Durch die Entdeckung des Acetessigesters hat Geuther einen unverkennbaren Einfluß auf die Entwicklung der organischen Chemie genommen.

---