

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 601—616

Aufsatzteil

17. Oktober 1913

85. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.

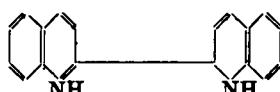
Wien, 21.—28. September 1913.

II.

Abteilung 5. Chemie und Elektrochemie.

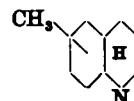
A. Skita, Karlsruhe: „*Platin und Palladiumkatalyse.*“ (Vgl. S. 542.) Im großen ganzen hat sich die Hydrogenisation der aliphatischen Stoffe meist vorteilhafter mit Palladium wie mit Platin durchführen lassen, entsprechend dem Befunde von C. Paal, daß Palladium mehr wie Platin geeignet ist, Wasserstoff an seiner Oberfläche aufzunehmen und zu übertragen. Viel weniger erforscht sind die katalytischen Reduktionsmethoden, um aromatische und heterocyclische Stoffe in ihre hydrierten Verbindungen umzuwandeln. R. Willstätter verwendet hierzu Platin-schwarz, um z. B. die Eisessiglösung von Benzol oder Naphthalin zu hydrieren, eine Methode, die noch für viele andere Fälle sicherlich gute Dienste leisten wird. Nun fand der Vortr. in Gemeinschaft mit W. A. Meyer, daß kolloide Platinlösungen durch Reduktion von Platin bzw. Platinhydroxyd hergestellt, sich auch gegen sehr konz. Essigsäure besonders beständig erweisen, und so gelang es, die Reduktion von aromatischen Stoffen, wie Benzol oder Toluol, von heterocyclischen Substanzen, z. B. von Pyridin und Chinolin zum ersten Male in kolloiden Platinlösungen durchzuführen. Interessant war ferner die Tatsache, daß sich in kurzer Zeit schon in der Kälte sehr haltbare kolloide Lösungen bilden, wenn man wässrige Platin-salzlösungen, welche etwas Gummi arabicum enthalten, mit kolloiden Platinlösungen impft. Während ohne solche Impflösung das Platinmetall ganz oder doch zum größten Teil aus der Lösung fällt, bleibt durch die Impfung das Metall in Form eines sehr haltbaren Kolloides in Lösung. Auch diese Lösungen erwiesen sich für die Reduktion von aromatischen und heterocyclischen Stoffen sehr gut geeignet. Es fragt sich nun aber, welche von beiden Lösungen vorteilhafter für eine derartige Reduktion anwendbar war. Um dies festzustellen, wurden 5 g Chinolin, sowie Chinaldin, sowohl mit der Impflösung wie auch mit der geimpften Lösung unter ganz gleichen Bedingungen reduziert. Es entstand in beiden Fällen Dekahydrochinolin und Dekahydrochinaldin, doch stellte sich heraus, daß unter gleichen Bedingungen mit der Impflösung dieses Resultat in 6 Stunden, mit der geimpften Lösung jedoch in 10 Stunden erzielt wurde.

Wenn man unter ähnlichen Bedingungen Chinolin bis zur Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff hydriert, erhält man in überwiegender Menge das Tetrahydrochinolin. In quantitativer Ausbeute wird dieses Produkt jedoch erhalten, wenn man die Essigsäure mit Wasser zur Hälfte verdünnt und so das in verd. Eisessig unlösliche Tetrahydrochinolin während der Hydrogenisation zum Ausfallen bringt. Während bei einem Wasserstoffüberdruck von 3 Atm. sich Dekahydro- und Tetrahydrochinolin bildeten, wurde bei einem Überdruck von 0,5 Atm. in verdünnter Essigsäure das Ausfallen einer festen Substanz beobachtet, welche als ein bimolekulares Dihydrochinolin identifiziert wurde, und dem die folgende dem bimolekularen Diketonen entsprechende Formel zu erteilen ist:

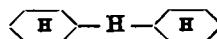


Ch. 1913. A. zu Nr. 88.

Es schien also, als ob man mit diesen kolloiden Platinlösungen ein Mittel an der Hand hätte, um bei gewöhnlicher Temperatur alle aromatischen und heterocyclischen Stoffe total oder partiell zu hydrieren. Aber es zeigte sich, daß gewisse sterische Hindernisse eine völlige Hydrierung bei diesen Stoffen manchmal verhindern können. Während Chinaldin glatt das neue Dekahydrochinaldin gab, waren als das benzolmethylierte 3-Methyltetrahydrochinaldin, sowie das homologe 1,3-Dimethyltetrahydrochinaldin nicht weiter als bis zu der Tetrahydroverbindung zu hydrieren, welche den Pyridinkern hydriert enthält. Diese Verbindungen waren leicht und quantitativ zugänglich und erwiesen sich im Gegensatz zu den Angaben von Panajotoff, Döbner und Müller als feste Verbindungen von Kp. 31 bzw. 18°.



Da solche partiell hydrierten Chinoline als Aniline anzusprechen sind, so müßten wohl Aniline hydrierbar sein, aber bei seinen Homologen den Toluidinen und Xylidinen müßte diese Hydrierung entsprechend erschwert oder verhindert werden. Dies ist auch in der Tat der Fall. Anilin geht bei der Hydrierung mit essigsaurer kolloider Platinlösung zwar nur in geringer Menge in Hexahydroanilin über,



gibt in der Hauptmenge aber, wie schon Willstätter gefunden hat, unter NH₃-Abspaltung das Dodekahydro-diphenylamin. Bei dem Versuche, Anilin mit geschützter Amidogruppe derartig zu behandeln, wurde zuerst Acetanilid der Hydrierung unterworfen, das jedoch bei 1 Atm. Überdruck keinen Wasserstoff aufnahm und sich bei 3 Atm. Überdruck zum Teil in Acetamid und Benzol spaltete.

Dagegen ließ sich das Dimethylanilin rasch und glatt zu Hexahydromethylanilin reduzieren. Bei Versuchen, die Toluidine, sowie das asymmetrische α-Xylylid zu hydrieren, stieß man aber auf denselben Widerstand, wie bei der Hydrierung der methylierten Tetrahydrochinoline. Ähnlich verhielten sich die im Benzolkern substituierten Oxychinoline. Sowohl Oxychinolin wie Oxychinaldin gaben wohl glatt ihre Tetrahydroverbindungen, doch konnten auch diese im Pyridinkern hydrierten Stoffe nicht weiter reduziert werden.



Es war daher interessant, ob sich die entsprechenden Amidophenole analog verhielten, und das führte dazu, Phenole, Kresole und Aminophenole einer derartigen Hydrierung zu unterwerfen. Hierbei ergab sich, daß Phenol in eissigsaurer Lösung glatt zu Cyclohexanol hydriert werden konnte, und daß dieselbe Wasserstoffaufnahme, wenn auch langsamer, bei Gegenwart von verd. Essigsäure ja auch in wässriger Lösung erfolgen konnte. Merkwürdig war es, daß die mehrwertigen Phenole Resorcin, Hydrochinon und

Brenzcatechin hierbei unter Wasserabspaltung bei erschöpfer Hydrierung ebenfalls Cyclohexanol ergaben, während sie bei nicht genügender Wasserstoffzufuhr neben Cyclohexanol noch erhebliche Mengen des Ausgangsproduktes enthielten, während also bei den Phenolen eine glatte Hydrierung eingetreten war, konnten die den Oxychinolinen analogen Aminophenole unter diesen Bedingungen nur schwer Wasserstoff aufnehmen, und ähnlich verhielten sich auch die Kresole, welche ungleich langsamer wie das Phenol unter analogen Bedingungen den Wasserstoff absorbierten. Vortr. kam so zu der Gesetzmäßigkeit, daß Methyl- und Hydroxylgruppen im Benzolkern des Chinolins dessen Hydrierung erschweren.

Es scheint daher, daß aliphatische Substanzen vom Typus des Ammoniaks und der Essigsäure ebenfalls geeignet sind, die Hydrierung des Benzolkernes zu erschweren. Ohne Zweifel werde sich die Gesetzmäßigkeit unschwer vermehren lassen, welche den Eintritt des Wasserstoffes in das Molekül des Benzols erleichtern oder erschweren.

Friedrich Bergius, Hannover: „Über die Steinkohlenbildung.“ (Vgl. S. 543.) In Fortsetzung einer früheren, gemeinschaftlich mit Hugo Specht ausgeführten Untersuchung über die Bildung von Steinkohle aus Torf wurde gemeinsam mit John Bilwiler der Zerfall der Cellulose noch einmal exakt untersucht. Die exothermische freiwillig verlaufende in 19 Stunden bei 340° durchgeföhrte Zersetzungreaktion liefert neben CO_2 , H_2O und etwas Wasserstoff eine Verbindung, die sich bei Vergrößerung der Reaktionsdauer nicht weiter an Kohlenstoff anreichert. Bei diesem Vorgange werden CO_2 in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen abgeschieden, entsprechend der Gleichung



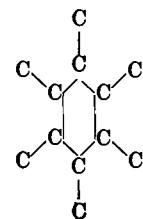
Die feste Verbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung der natürlichen Fettkohle, sie gibt bei der Destillation aromatische Verbindungen. Durch diese Untersuchung ist nachgewiesen, daß die natürliche Fettkohle nicht ein durch organische Stoffe verunreinigter amorpher Kohlenstoff ist, sondern vielmehr eine einheitliche chemische Verbindung, die natürlich mehr oder weniger durch die Zersetzungprodukte der in den kohlebildenden Pflanzen neben der Cellulose enthaltenden Fett- und Eiweißstoffe verunreinigt ist. Die aus der Cellulose hergestellte Verbindung „Kohle“ ist als der Hauptbestandteil der normalen Kohlen anzusehen.

Da oben erwähnte freiwillig verlaufende exothermische Zersetzungreaktion selbst bei vielfach vermehrter Dauer nur zu der stabilen Verbindung mit ca. 84% C führt, muß die Entstehung der kohlenstoffreichen Kohlen — der Magerkohlen und Anthrazite — auf einen anderen Vorgang zurückgeführt werden. Die Bedingungen für die weitere Kohlenstoffanreicherung könnten auch experimentell nachgeahmt werden. Wenn nämlich die Fettkohle einer Pressung von ca. 5000 Atm. bei Temperaturen über 200° ausgesetzt wurde, so trat eine neue Zerfallsreaktion ein, bei der unter Methanentwicklung Magerkohle von ca. 90% Kohlenstoffgehalt entstand. Demgemäß ist die Kohlenbildung auf zwei ganz verschiedene Reaktionen zurückzuführen: 1. die freiwillig verlaufen in ihrer Vollständigkeit von der Reaktionszeit abhängende Zerfallsreaktion der Cellulose und 2. die erzwungene nur unter sehr hoher Pressung eintretende Umsetzungsreaktion der Fettkohle im Anthrazit unter Methanentwicklung.

Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit geologischen Tatsachen. Anthrazit nämlich findet man dort, wo Gebirgsbildung, d. h. Pressung, auf Kohlenlager gewirkt hat. An solchen Stellen ist auch Methan gebildet worden, denn dort sind die schlagenden Wetter am häufigsten, während im Gebiete der sog. jungen Kohlen schlagende Wetter den Bergbau nicht belästigen.

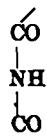
Prof. Hans Meyer, Prag: „Über Mellithsäure.“ (Vgl. S. 545.) Wenn die Verkohlungsprodukte von Cellulose oder anderen hydroxylreichen diphatischen Verbindungen oxydiert werden, pflegt man die Hexacarbonsäure des Benzols, die Mellithsäure zu erhalten, die nach allgemeinerer Annahme, der erst vor kurzem Dimroth wieder Ausdruck gegeben hat, aus allen Formarten des Kohlenstoffes erhalten wird. Aus dieser Oxydierbarkeit des

Kohlenstoffes hat man ja bekanntlich auch Schlüsse auf die Konstitution des Kohlenstoffmoleküls gezogen, in dem man danach das Vorhandensein von Komplexen

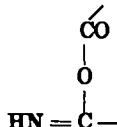


annimmt. So verlockend auch diese Annahme ist, so scheint sie dem Vortr. nach Versuchen, die u. a. auch die Auffindung einer geeigneten Darstellungsmethode für die Mellithsäure zum Ziele hatten, noch nicht ausreichend begründet. Diamant, auch in der Form der schwarzen Carbinados, ließ sich auch bei monatelangem Behandeln mit wässrigen Oxydationsmitteln nicht aufschließen. Einige Graphitarten ergaben zwar Mellithsäure, aber nicht direkt, sondern nur im Wege über die sog. Graphitsäure, eine Substanz, über die man noch gar nichts, vor allem auch noch nichts über ihre genetischen Beziehungen zum Kohlenstoffmolekül weiß. Auch sonst scheint noch kein einwandfreier Beweis für die Überführbarkeit von anorganischem Kohlenstoff in die Benzolhexacarbonsäure erbracht zu sein. Hoffentlich werden die Versuche, die F. Friedel hierüber und über die nähere Konstitution der Graphitsäure begonnen hat, bald Aufklärung dieser Frage bringen. Was den amorphen Kohlenstoff anbelangt, so kann man aus Zuckerkohle und Blutkohle einige Prozente Mellithsäure gewinnen; ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial hierfür ist aber nur die Holzkohle; aber durchaus nicht jede Holzkohlenart. Denn, während Laubholzkohle nur bescheidene Ausbeuten ergibt, haben wir aus Fichten- und Föhrenkohle bis zu 40% erhalten. Das beste Oxydationsmittel ist stärkste Salpetersäure, der man als Katalysator Vanadinsäure zusetzt. Man kann leicht im Laboratorium in einer Woche 0,5 kg Mellithsäure darstellen. Die Säure wird durch Umlenkung aus starker Salpetersäure gereinigt. Auf die physikalische Beschaffenheit der verwendeten Holzkohle und auf den Grad ihrer Reinigung scheint es nicht wesentlich anzukommen. Da der natürlich vorkommende Honigstein, das mellithsaure Aluminium, sich in der Nähe von Braunkohlen- und Steinkohlenlagern findet, nimmt man an, daß er sich durch Oxydation aus diesen Kohlen gebildet habe: Da nun die Kohlen auf mineralisierte Vorläufer unserer Coniferen zurückgeführt werden, so erscheint es nahe liegend, auch hier eine Übereinstimmung zu finden. Braunkohlen und Steinkohlen lieferten uns aber gar keine, und fast gar keine Mellithsäure, und wenn man näher zusieht, bemerkt man, daß die Wahrscheinlichkeit, daß der Mellith aus den Kohlen hervorgegangen sei, eigentlich recht gering ist: Die in der Literatur gegebene Erklärung für diese Bildung durch von elektrischen Strömen aus dem unterirdischen Wasser erzeugten Sauerstoff ist wenig befriedigend. Viel naheliegender ist es, anzunehmen, daß der Mellith nicht aus der fertigen Kohle entstanden sei, sondern sich gleichzeitig mit ihr, wenn nicht vor ihr aus dem Holze oder aus Nebenbestandteilen des Holzes, wie den Harzen gebildet habe. Es sei daran erinnert, daß Aceton und Methylalkohol bei Gegenwart von Tonerde schon bei unter 400° liegenden Temperaturen reichliche Mengen von Hexamethylbenzol bilden, und daß Lipmann in den längere Zeit unbenutzt gebliebenen Leitungsröhren einer Zuckerfabrik Mellithsäure aufgefunden hat. Von Dr. Karl Steineyer in ausgezeichneter Weise unterstützt, hat der Vortr., nachdem nunmehr die Mellithsäure zu einer leicht darstellbaren Substanz geworden, ihre hauptsächlichsten Derivate studiert, namentlich die stickstoffhaltigen Produkte, die beim Erhitzen von mellithsaurem Ammonium entstehen, die schon Wöhlers Interesse erweckt haben, und deren eines, die Euchronsäure, zum Nachweise der Säure und damit ihrer Bildung aus der Kohle benutzt wird, was, wie sich herausgestellt hat, zu Fehlschlüssen führen kann. Die Untersuchung hat ergeben, daß ein Teil dieser Substanzen überhaupt nicht von der Mellithsäure, sondern von der

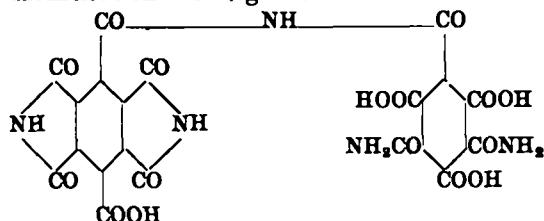
Pyromellithsäure abzuleiten ist. Diese Derivate treten, ebenso wie ihre n-Alkylhomologen, in zwei Formen auf, einer farblosen, der normalen Säureimidformel entsprechend, z. B.



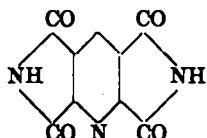
und einer, manchmal zwei, gelben Formen, denen man die asymmetrische Formel



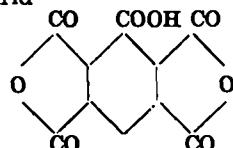
zuzuteilen haben wird. Die gelben und weißen Isomeren sind zum Teil wechselseitig ineinander überführbar. — Es scheint übrigens auch eine gelbe, unbeständige Form des Phthalimids zu existieren. Als Beispiel dieser Diimidoderivate der Mellithsäure sei nur die Euchronsäure angeführt, deren Konstitution die folgende ist:



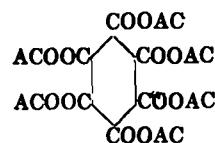
Die Stellung der Amidogruppen und Carboxyle in der zweiten Hälfte des Moleküls ist hierin noch teilweise willkürlich. Diese Euchronsäure, die durch Erhitzen von mellithsaurem Ammonium und in Wasser in Form ihres Ammoniumsalzes entsteht, liefert die sog. Euchronreaktion, Bildung eines blauen, in Alkali mit violettröter Farbe löslichen Niederschlages, der sich an der Luft wieder entfärbt, beim Behandeln mit Reduktionsmitteln, am besten, wie Steiner gefunden hat, mit Hydrosulfit. Diese Reaktion wird als für die Mellithsäure charakteristisch angesehen und hat in den zahlreichen Fällen, wo die Menge der Säure, die man bei Oxydationen erhalten hatte, zu einer Isolierung derselben zu gering war, als Beweis für das Vorliegen der Benzolhexacarbonsäure gedient. Wie wir gefunden haben, wird aber die Euchronreaktion auch von zahlreichen anderen Substanzen geliefert, zunächst von den Derivaten der Pyromellithsäure, die von deren Imid abgeleitet werden können, sowie von diesem selbst. Aber es ist zum Auftreten dieser Reaktion das Vorhandensein eines Benzolkernes überhaupt nicht nötig, da sie auch von dem Pyridintetraacarbinsäureimid



gezeigt wird. — Noch einige Worte über das vom Vortr. und Steiner schon beschriebene Mellithsäureanhydrid, das als Kohlenoxyd $C_{12}O_9$ von 50% O-Gehalt großes Interesse besitzt. Die Darstellung dieses Anhydrides wollte lange Zeit nicht gelingen, weil die Mellithsäure die Tendenz hat, unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel in das symmetrische Dianhydrid



resp. bei energischem Eingriff in Pyromellithsäureanhydrid überzugehen. Sie gelang aber in vollkommen glatter Weise, als mit Säurechloriden (Acetylchlorid unter Druck oder siedendes Benzoylchlorid) gearbeitet wurde. Offenbar entstehen dabei primär die gemischten Anhydride:



die dann in die einfachen Monocarbinsäureanhydride und das neue Kohlenoxyd zerfallen.

Prof. Dr. Felix Ehrlich, Breslau: „Die Gärung des Eiweißes.“ (Vgl. S. 547.) Der Begriff der Gärung wurde bisher meist nur auf die Gruppe der Kohlenhydrate bezogen. Man unterschied die alkoholische, Essig-, Milchsäure-, Buttersäuregärung der Zuckerarten, besonders der Hexosen. Allgemein bezeichnet wird heute „Gärung“ als Abbauprozess höher molekularer Substanzen zu niedriger molekularen infolge der Tätigkeit von Mikroorganismen. Also auch die Fäulnis kann als eine Art Gärung angesehen werden, charakterisiert durch die Eiweißstoffe als Ausgangspunkt und durch überragende Zersetzungprodukte wie Schwefelwasserstoff, Mercaptan, Indol usw.

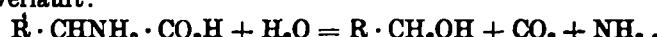
Eine besondere Klasse von Eiweißgärungen konnte Vortr. in dem letzten Jahr auffinden, die sich von den Fäulnisprozessen scharf unterscheiden. Sie treten nur auf bei Gegenwart von Zucker oder anderen Substanzen, die den betreffenden Gärungserregern als Energie- und Baumaterial für ihren Körperaufbau dienen können. Um dieser Gärung zu unterliegen, muß das Eiweiß zuvor in die letzten Abbauprodukte, die Aminosäuren, durch fermentative eiweißlösende Vorgänge gespalten sein.

Die auf diese Weise entstandenen oder bereits frei in der Natur vorhandenen Aminosäuren, die das natürliche Stickstoffnährmaterial aller Mikroorganismen bilden, werden im Stoffwechselprozeß derselben analog dem Zucker zu ganz ähnlichen Substanzen wie dieser, und zwar hauptsächlich zu Alkoholen und Säuren abgebaut. Man kann also jetzt von einer Alkohol- und Säuregärung des Eiweißes resp. der Aminosäuren sprechen.

Diese eigentümlichen Erscheinungen wurden zuerst bei Aufklärung der Prozesse der Fuselölbildung der Hefe aufgezeigt.

Fuselöl, d. h. die bei jeder alkoholischen Gärung auftretenden höheren Alkohole, besonders die beiden Amylalkohole, Isobutylalkohole usw. sind keine Zuckerzerstanzungsprodukte, sondern entstehen aus entsprechend konstituierten Aminosäuren des Nährbodens oder des Eiweißes der Hefe selbst, besonders aus den Aminosäuren Leucin, Isoleucin, Valin usw. Zusatz von Leucinen zu einer gärenen Zuckerlösung erhöht die Fuselölausbeute sehr beträchtlich, während diese umgekehrt durch Zusatz von Ammoniumsalzen herabgedrückt wird, was technisch besonders wichtig geworden ist. Die Fuselölbildung kommt dadurch zustande, daß die Hefe das Molekül der Aminosäure spaltet, den Stickstoff in Form von Ammoniak herausnimmt, um ihn mit Zuckerresten, die bei der Gärung abfallen, auf Körperiweiß zu verarbeiten, wobei die Fuselöle als unverwertbare Eiweißstoffwechselprodukte in der Gärflüssigkeit zurückbleiben. Nur die lebende Hefe ist zu dieser Fuselölbildung fähig, die sich im übrigen nur bei Gegenwart und gleichzeitiger Vergärung des Zuckers abspielt. Auch die Entstehung eines anderen Gärungsnebenproduktes findet in analoger Weise ihre Erklärung, nämlich der Bernsteinsäure. Sie bildet sich aus der Glutaminsäure, wobei die wahrscheinlich intermedial entstehende Oxysäure weiter zur entsprechenden Dicarbonsäure oxydiert wird.

Es ließ sich dann weiter zeigen, daß die Umwandlung der Aminosäuren in Alkohole eine allgemeine biochemische Reaktion darstellt, der anscheinend alle natürlichen α -Amino-monocarbonsäuren unterliegen, und die nach der Gleichung verläuft:

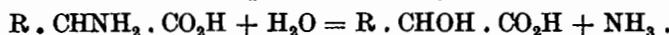


An der Hand dieser Gleichung ließ sich neuerdings die Entstehung des physiologisch interessanten Methylalkohols aus dem Glykokoll bei der Vergärung mit Hefe und Zucker beweisen. Besonders interessant ist die auf diese Weise gelungene Entdeckung einiger bisher unbekannter Alkohole, die nicht flüchtig sind, gut krystallisieren und sich durch charakteristische chemische und physiologische Eigen-

schaften auszeichnen, in erster Linie das Tyrosol (*p*-Oxyphenyläthylalkohol) aus Tyrosin und das Tryptophol (β -Indolyläthylalkohol) aus Tryptophan.

Mit Hilfe dieser Substanzen, die sich sehr scharf nachweisen lassen, gelang es Vortr. gemeinsam mit Pitschimuka jetzt zum erstenmal eine genaue Bilanz der alkoholischen Gärung der Aminosäuren aufzustellen. Vergärt man Tyrosin mit viel Hefe und Zucker, so erhält man aus der vergorenen Lösung bei vollständiger Aufarbeitung etwa 70—75% der theoretischen Ausbeute reines, schön krystallisiertes Tyrosol. Nebenher entsteht nun regelmäßig ein eigentümlich riechendes, nicht krystallisierendes Öl, das einige typische Reaktionen des Tyrosols gibt. Durch Verseifung erhält man daraus einerseits glatt Tyrosol, andererseits eine Reihe von Säuren, unter denen Essigsäure und Bernsteinsäure überwiegen. Das Tyrosol wird also bei der Gärung zum Teil verestert, die Veresterung erstreckt sich bei gewöhnlicher Hefe auf etwa 15—20% des Alkohols, so daß also jetzt eine vollkommene Bilanz der Gärung des Tyrosins und damit wohl auch der anderen Aminosäuren gegeben ist, da sich nach Verseifung der vergorenen Lösung bis 95% des angewandten Tyrosins in Form des Tyrosols nachweisen lassen. Damit ist auch zum erstenmal für die gewöhnliche Hefe die Esterbildung als ein normaler Prozeß klar gelegt. Die Ester sind meistens neutral, doch ließen sich auch geringe Mengen saurer Ester isolieren. Ähnliche Verhältnisse waren bei der Bildung der Bernsteinsäure aus Glutaminsäure zu beobachten. Auch hier konnten stets neben der krystallisierten Säure esterartige Verbindungen in Mengen von 10—15% in den vergorenen Lösungen nachgewiesen werden, unter denen sich auch ätherunlösliche Ester befanden. Bei Hefen, die durch besondere Fähigkeit der Esterbildung ausgezeichnet sind, wie Weinhefe, *Willia anomala*, war ein Ansteigen der Tyrosolester bis auf 40% und mehr des entstandenen Alkohols zu beobachten. Auch zeigt es sich, daß bei längerer Berührung der Gärprodukte mit der Hefe besonders bei Aufzüchtung derselben unter Umständen die Estermenge beträchtlich zunahm. Diese eigenartige Esterbildung dürfte zur Genüge die Entstehung des Aromas und Buketts der gegorenen Getränke, besonders des Weines und Bieres erklären. In der Tat zeigt sich, wie nach Arbeiten von F. Lange zu folgern ist, daß in diesen Gärprodukten Tyrosol, Tryptophol usw. meistens in Form esterartiger Verbindungen erhalten sind.

Weitere Studien wurden dann über die Vergärung von Aminosäuren durch andere Mikroorganismen angestellt. Die meisten Hefen, auch Kahlhefen bilden Alkohole aus Aminosäuren, hierzu gehören auch einige Schimmelpilze. Bei der Mehrzahl der bisher untersuchten Schimmelpilze ließen sich aber als Hauptreaktionsprodukte der Einwirkung auf Aminosäuren die entsprechenden Oxysäuren isolieren:



Es gelang u. a. durch Einwirkung von *Oidium lactis*, *Monilia*- und *Mucor*pilzen auf Tyrosin, Phenylalanin, Tryptophan, die entsprechenden Oxysäuren, z. B. *p*-Oxyphenylmilchsäure, Phenylmilchsäure, Indolmilchsäure zum Teil zum erstenmal optisch aktiv rein darzustellen. Andere Schimmelpilze mit stark oxydierenden Enzymen wie *Penicillium* und *Aspergillus* bauen die zuerst entstandenen Oxysäuren weiter ab und besitzen auch die Fähigkeit, den Benzolring im Tyrosin vollständig zu zertrümmern zu einfach konstituierten Verbindungen.

Eigentümlich ist manchen alkohol- und säurenproduzierenden Schimmelpilzen, daß sie aus Aminosäuren auch Alkohol und Oxysäuren bilden können, selbst dann, wenn kein Zucker zugegen ist, sondern andere einfach gebaute chemische Substanzen, die dann als Energie- und Baumaterial für die Eiweißsynthese dienen. So kann *Willia anomala* Tyrosol und *Oidium lactis* Oxyphenylmilchsäure selbst dann aus dem Tyrosin bereiten, wenn nur noch Äthylalkohol oder Milchsäure oder Glycerin usw. nebenher in der Lösung vorhanden ist. Auch mit Methylalkohol war in diesem Fall schon Tyrosolbildung, wenn auch in geringem Maße, zu konstatieren.

In neuester Zeit wurden dann gemeinsam mit F. Lange noch Untersuchungen über den Eiweißstoffwechsel zucker-

vergärender Bakterien angestellt. Es zeigt sich, daß gewisse Milchsäurebakterien aus Aminosäuren neben Oxysäuren beträchtliche Mengen von Aminen bilden können. Es gelang so, aus dem Schweizerkäse eine Milchsäurebakterie zu züchten, die optisch aktive *d*-Milchsäure aus Milchzucker erzeugt und aus Tyrosin hauptsächlich *p*-Oxyphenyläthylamin besonders dann produziert, wenn noch andere Stickstoffsubstanzen zugegen sind. Aus normalem Schweizerkäse konnte bis zu 0,15% der Trockensubstanz an *p*-Oxyphenyläthylamin isoliert werden. Offenbar hängt der Käsereifungsprozeß hauptsächlich mit der Tätigkeit solcher Milchsäurebakterien zusammen und ist kein eigentlicher Fäulnisvorgang, da die Milchsäurebakterien die Amine nur bei Gegenwart von Zucker zu produzieren scheinen.

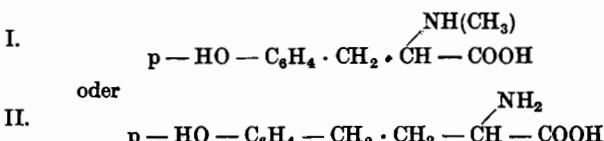
Es unterliegt keinem Zweifel, daß außer für die Vorgänge bei der Gärung und der Käsereifung die Alkohol-, Säure- und Amingärung der Aminosäuren resp. des Eiweißes, wie sie hier gekennzeichnet ist, noch für viele andere pflanzenphysiologische Probleme und auch für die Vorgänge in höheren Organismen von Bedeutung ist.

H. Wieland, München: „Über tierische Gifte.“ (Vgl. S. 547.) Die Fortsetzung der Untersuchungen von Faust über das Gift des Krötenhautsekretes führten gemeinsam mit J. Weil zur Gewinnung der reinen krystallisierten Substanz. Sie hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{24}O_4$ und konnte durch verschiedene Umsetzungen als ein Dioxydacton mit drei Ringbindungen erkannt werden. Es werden verschiedene Parallelen mit der Cholsäure und ihren Derivaten festgestellt und ein biologischer Zusammenhang zwischen den beiden Gruppen vermutet. Außer dem Bufotalin wurden aus der Krötenhaut Cholesterin und Korksäure isoliert, die damit zum ersten Male im Tierreich vorgefunden worden ist.

Hartwig Franzen, Karlsruhe: „Über die flüchtigen Substanzen der Edelkastanienblätter.“ (Vgl. S. 553.) Vor einiger Zeit konnte der Vortr. gemeinschaftlich mit Geheimrat Curtius zeigen, daß in der Hainbuche eine Reihe von mit Wasserdämpfen flüchtigen Säuren, Aldehyden und Alkoholen vorkommen. Es wurden damals gefunden Ameisensäure, Essigsäure, Hexylensäure, höhere Homologe dieser Säure, Formaldehyd, Acetaldehyd, *n*-Butylaldehyd, Valeraldehyd, α , β -Hexylenaldehyd, Butylenalkohol, Pentylalkohol, Alkohol $C_8H_{14}O$ und höhere Alkohole. Der Vortr. hat nun, wieder gemeinschaftlich mit Geheimrat Curtius, die Edelkastanienblätter untersucht, um zu sehen, ob in ihnen dieselben flüchtigen Substanzen vorkommen wie in den Hainbuchenblättern. Die Verarbeitung der Edelkastanienblätter wurde in genau derselben Weise durchgeführt wie die der Hainbuchenblätter.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die Zusammensetzung der flüchtigen Substanzen der Edelkastanienblätter im allgemeinen genau dieselbe ist wie die der Hainbuchenblätter.

G. Goldschmidt: „Über γ , *p*-Oxyphenylpropylamin.“ (Vgl. S. 560.) In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit hat der Vortr. gezeigt, daß dem Ratanhin Gintls, das sich als identisch erwiesen hat mit Stoffen, die im Verlaufe der letzten 90 Jahre in verschiedenen Papilionaceen aufgefunden und Geoffroyin, Angelin und Andirin bezeichnet worden sind, entweder die Strukturformel



zukommt. Inzwischen ist der Vortr. durch einen glücklichen Zufall, der ihm, nachdem sein kleiner Vorrat des Ausgangsmateriales vollkommen erschöpft war, 1,2 mg Ratanhin aus dem Besitz Gintls in die Hände gespielt hat, imstande gewesen, die offene Frage auch direkt im Sinne der Formel I zu beantworten, nachdem er mit seinem Privatassistenten Dr. Oskar von Frankenkel sie auf nachstehendem, indirektem Wege zur Entscheidung zu bringen begonnen hatte: Das dem Tyrosin in seinem Verhalten sehr ähnliche Ratanhin spaltet, wie dieses, bei vorsichtigem Erhitzen leicht Kohlensäure ab und liefert eine Base,

die entweder β -p-Oxyphenylacetylamin oder γ -p-Oxyphenylpropylamin sein muß, je nachdem die Struktur des Ratanhins der Formel I oder II entspricht. Es wurde deshalb die Synthese des noch nicht bekannten γ -p-Oxyphenylpropylamins durchgeführt, um diese Substanz mit dem aus Ratanhin hergestellten Amin zu vergleichen. Anysaldehyd wurde am vorteilhaftesten nach der Claisenschen Methode in p-Methoxyphenylacrylsäure, diese in p-Methoxyphenylpropionsäure übergeführt, welches bei der Destillation mit Rhodanblei leicht p-Methoxyphenylpropionitril liefert. Wenn man dieses mit Natrium und Alkohol reduziert, entsteht das γ -p-Methoxyphenylpropylamin, das mit Jodwasserstoff und Phosphor das Hydrojodid der gesuchten Base liefert. Die freie Base wird durch Zerlegung des Salzes mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Äther gewonnen. Sie ist durchaus verschieden mit dem Isomeren aus Ratanhin. In vollkommen reinem Zustande schmilzt sie bei 103°. Die pharmakologische Untersuchung der Salze der Base, die noch nicht abgeschlossen ist, ergab, daß sie in ihren Wirkungen auf den tierischen Organismus jenen der zahlreichen Basen analoger Struktur, die in den letzten Jahren in großer Zahl untersucht worden sind, verwandt ist.

Prof. Dr. Emil Abel, Wien: „Über Katalyse. Ein Überblick über den gegenwärtigen Stand der katalytischen Forschung.“ (Vgl. S. 560.) Katalytische Fragen sind Fragen der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit (Ostwald). Die zurzeit mangelnde Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktion und Medium scheint von vornherein jeden Versuch einer Theorie der katalytischen Geschwindigkeitsveränderung auf ein totes Geleise führen zu müssen. Diesem Schicksale sind in der Tat alle die vielen Theorien über homogene Katalyse verfallen, die zu ihrer Erklärung herangezogen worden sind — mit einer Ausnahme, und diese betrifft jene Deutung der Katalyse, die dieselbe auf einen durch den Katalysator ermöglichten, neuen oder erweiterten Reaktionsweg zurückführt. Vorbehaltlich gewisser Einschränkungen läßt sich sagen: Homogene Katalyse kommt zu stande durch zur unkatalysierten Reaktion parallel geschaltete, über den sogenannten Katalysator verlaufende Reaktionenfolgen, durch Zwischenreaktionen.

Die Zahl der bündig nachgewiesenen Zwischenreaktionskatalysen ist allerdings eine außerordentliche geringe: Die Bredig'sche Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds, die von Abel untersuchte Jodionenkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Thiosulfatreaktion und, wie der Vortr. kürzlich fand, auch deren Kupferionenkatalyse. Diesen vereinzelten, für unsere Einsicht besonders günstig gelegenen Katalysen steht aber eine unverhältnismäßig größere Anzahl experimentell weniger günstiger gegenüber, deren Zwischenreaktionscharakter zwar nicht mit gleicher Sicherheit, aber häufig mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden konnte.

Es werden die Gründe für die mangelnde Sicherheit auf der einen, für die nahegelegte Wahrscheinlichkeit auf der anderen Seite diskutiert und besonders ausführlich jene Gruppen von Katalysen besprochen, in die zurzeit die Grenzen unserer tieferen Einsichtnahme fallen, die Katalyse durch Wasserstoffionen (Goldschmidt), durch elektrisch-neutrale Molekülgattungen (insbesondere Säuren), durch Neutralsalze, durch das Lösungsmittel und die negative Katalyse. Auch letztere wird in der Hauptsache unbedenklich der Zwischenreaktionskatalyse eingereiht werden können, denn ein negativer Katalysator ist eben ein solcher, der die Konzentrationen der geschwindigkeitbestimmenden Reaktionspartner (zu denen ja auch die Zwischenprodukte gehören) derart verändert, daß die Geschwindigkeitsbilanz mit einem Minus, also mit einer Verzögerung schließt.

Der Vortr. kommt zu dem Schluß, daß aus dem derzeitigen Gesamtbilde der Forschung über homogene Katalyse sich demnach mit vieler Deutlichkeit der

Satz ablesen läßt: Nicht Stoffe, nur Reaktionen katalysieren.

Der formale Bau der Geschwindigkeitsgleichung katalytischer Reaktionen wäre unter diesen Umständen im allgemeinen sehr kompliziert, wenn nicht besonders häufig der Grenzfall eintreten würde, daß von den in der Regel sehr beträchtlichen Geschwindigkeiten der zwei Stufenreaktionen, an denen der Katalysator im einfachsten Falle beteiligt ist, die eine die andere noch so sehr überwiegt, daß die maßgebende Zwischenverbindung sich praktisch dauernd im thermodynamischen und überdies extrem einseitig gelegenen Gleichgewichte befindet. Dies ermöglicht die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Konzentration des maßgebenden Zwischenkörpers, die Gleichsetzung der Konzentration einer der beiden Verbindungsformen des Katalysators mit seiner Bruttokonzentration und bedingt, daß im allgemeinen nur eine der Folgereaktionen zeitbestimmend ist. Wo dies nicht der Fall ist, verliert die Katalyse leicht an Durchsichtigkeit, bei größerer Katalysatorkonzentration treten merkliche Anstauungen oder Abflauungen des Katalysators bzw. der Zwischenverbindung auf, wie dies in recht durchsichtiger Weise die Jod-Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds (Abel), die Natriumformiatkatalyse der Hydrolyse von monobromessigsaurer Natrium (Senter) und einige andere Beispiele zeigen.

Da nur Reaktionen, nicht Stoffe reagieren, so ist es nicht befremdlich, daß bei Gegenwart mehrerer Katalysatoren diese sich nicht stets additiv verhalten, denn die katalysierenden Reaktionswege können sehr wohl ineinander greifen.

Die Gleichgewichtslage kann sich infolge der Reaktionsbeteiligung des Katalysators unter Umständen wohl auch merklich verschieben, der Grad der Beeinflussung des numerischen Betrages der Gleichgewichtskonstante aber fällt zusammen mit dem Grade ihrer Beeinflussung durch das Medium, ihre Unabhängigkeit von katalytischen Einflüssen ist also weitreichend, bei Ausschaltung sogenannter „Lösungsmittelveränderung“ praktisch unbegrenzt. Hingegen erscheint die quantitativen gleichen Reaktionsbeschleunigung in beiden Reaktionsrichtungen bei Zwischenreaktionskatalysen nicht unbedingt erforderlich.

Bei heterogener Katalyse läßt sich ein gleich einheitlicher Gesichtspunkt nicht gewinnen. Ein heterogener — makro- und mikroheterogener — Katalysator vermag außer durch Schaffung neuer Reaktionswege, also durch Zwischenreaktionen, auch durch Schaffung örtlicher Konzentrationsverschiebungen zu katalysieren. Der chemische Umsatz spielt sich am (bzw. im) Katalysator ab, Adsorptions- und Verteilungsgleichgewichte stellen sich praktisch unmeßbar schnell ein (Nernst), hingegen überlagern sich zeitlich Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeiten (Nernst), welche letztere durch das Zusammentreffen mit dem Katalysator bedingt sind. Es wird erörtert, zu welchem Ergebnisse die Statistik der bisher untersuchten (makro-)heterogenen Katalysen (Bodenstein) führt. Der Mechanismus des chemischen Umsatzes ist ersichtlicherweise vielfach verdeckt. Heterogene Zwischenreaktionskatalyse konnte bisher nur in einem einzigen Falle nachgewiesen werden (Bredig-von Antropoff), ist aber auch sonst vielfach wahrscheinlich.

Die Theorie der makroheterogenen Katalyse läßt sich auf die der mikroheterogenen übertragen, nur treten hier die durch die außerordentliche Dispersität des kolloidalen Katalysators bedingten Besonderheiten hinzu. (Anorganische Fermente, Bredig.) Ob sich der chemische Umsatz indirekt — unter Dazwischenkunft des Katalysators — vollzieht oder direkt, durch reine adsorptionskatalytische oder ähnliche Vorgänge beschleunigt, ist noch nicht sichergestellt.

Ist homogene Katalyse Reaktionskatalyse, makroheterogene vielfach reine Adsorptionskatalyse, so stehen, scheint es, die Enzyme und Fermente als lyophile Kolloide zwischen den molekularen-dispersen und den suspensoiden Katalysatoren inner-

halb der mikroheterogenen dort, wo der Boden für ein Zusammenspiel von Reaktions- und Adsorptionskatalyse besonders günstig ist. Ihre kolloide Natur spiegelt sich in den wohlbekannten auffälligen Merkmalen wider, die Bredig in so überraschender Weise an seinen „anorganischen Fermenten“ wiedergefunden hat. Eines der typischsten Fermentkennzeichen, Inaktivierung durch Erhitzung, konnte der Vortr. indessen jüngst auch an einer einfachen anorganischen Ionenkatalyse aufweisen, an der Kupferionenkatalyse der Tetrathionatbildung aus Wasserstoffperoxyd und Thiosulfat, die in weiterer Folge auch Alterungsscheinungen, Temperaturoptimum, Schutzwirkung durch Herabdrückung der Säurekonzentration, also ausgesprochene Merkmale von Fermentreaktionen zeigt.

Der Vortr. faßt das Gesamtbild der katalytischen Forschung in dem Satze zusammen: Katalyse kommt zustande durch Erweiterung des Reaktionsweges bei chemischer, durch Verlegung des Reaktionsniveaus bei physikalischer Betätigung des Katalysators.

Abteilung 6.

Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung.

Prof. Dr. Erdmann, Halle a. S.: „Die Hydrogenisation ungesättigter Fettsubstanzen mittels Nickeloxyd.“ (Vgl. S. 561.) Die Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Fettsäuren und Fette besitzt ein aktuelles technisches Interesse, weil Stearinsäure und feste Fette einen höheren Nährwert haben als Ölsäure und fette Öle. Der chemische Vorgang, welcher der Ölhärtung zugrunde liegt, hat aber auch ein erhebliches wissenschaftliches Interesse, da er auf einer Katalyse beruht, deren Zwischenphasen noch den Nimbus des Geheimnisvollen haben.

An Stelle des bisher für die technische Ölhärtung im großen Maßstabe gebrauchten metallischen Nickels läßt sich mit Vorteil Nickeloxyd als Katalysator benutzen. Am besten verwendet man ein voluminöses Nickeloxydul, welches so erhalten wird, daß man in einer konz. Lösung von salpetersaurem Nickel-Rohrzucker auflöst und diese Mischung in eine auf schwacher Rotglut erhitzte Muffel tropfen läßt. Die mit dem Vortr. in Gemeinschaft mit F. Bedford näher studierte Hydrogenisation der Fettsubstanzen verläuft unter gewöhnlichem Druck bei etwa 250° in der Weise, daß sich zunächst eine tiefschwarze, kolloide Lösung des Nickeloxides in Öl bildet. Durch diese erfolgt dann die Absorption des molekularen Wasserstoffes und seine Übertragung auf die ungesättigte Fettsubstanz, deren Erstarrungspunkt dadurch höher steigt, während die Jodzahl allmählich bis auf Null sinkt. Ein Hauptvorzug dieses Verfahrens ist seine allgemeine Anwendbarkeit bei sämtlichen hier in Betracht kommenden vegetabilischen und tierischen Ölen des Handels. Der Nickeloxydkatalysator ist gegen Katalysatorgifte viel weniger empfindlich als das fein verteilte metallische Nickel, welches unter den gleichen Bedingungen keine kolloide Lösung im Öl bildet. Mit Nickeloxyd lassen sich Öle mit hohem Gehalt an freier Fettsäure, z. B. Japanfischöl, ebenso anstandslos wie gewisse schwefelhaltige Öle, z. B. ägyptisches Cottonöl katalysieren.

Die Untersuchung über den inneren Mechanismus der Reaktion ergab bisher folgendes:

Wird der Härtungsprozeß vor seiner vollständigen Beendigung unterbrochen, und der Katalysator durch Zentrifugieren von dem geschmolzenen Fett getrennt, so zeigt sich, daß er sich durch Extrahieren mit Benzol oder anderen Lösungsmitteln für Fett nur außerordentlich langsam vollständig von den Fettsubstanzen befreien läßt. Wird hingegen der Hydrogenisationsprozeß vollständig zu Ende geführt, so flockt sich der Katalysator von selbst aus. Durch dieses Verhalten wird die Anschauung gestützt, daß es sich um eine lose Additionsverbindung eines Nickeloxides mit ungesättigter Fettsubstanz handelt, eine Verbindung, die durch Wasserstoff wieder zerlegt wird. Die Analyse des als lockeres schwarzes Pulver wiedergewonnenen, entfetteten Katalysators ergibt dann noch mehrere Prozent Kohlenstoff, der in carbidartiger Form mit Nickel verbunden ist. Der Hauptmenge nach besteht das Pulver aus einem Ge-

mengen von Nickeloxydul mit einem Nickelsuboxyd, welches magnetisch ist und die Eigenschaft besitzt, mit Mineralsäure Wasserstoff zu entwickeln.

Über den chemischen Vorgang bei der Hydrogenisation läßt sich demnach sagen: Das Nickeloxyd wird zunächst zu einem niederen Oxyd reduziert, welches, soweit man aus den Eigenschaften des wiedergewonnenen, entfetteten Katalysators schließen kann, identisch zu sein scheint mit dem von Th. Moore¹⁾ beschriebenen Suboxyd. Diesem muß nach den neuesten Untersuchungen von Bellucci und Corelli²⁾ die Formel Ni₄O zuerteilt werden. Denkbar wäre es immerhin, daß unter den besonderen Bedingungen der Hydrogenisation fetter Öle ein Suboxyd von anderer Zusammensetzung entstünde. Aber die Eigenschaften sprechen in hohem Maße für die Identität.

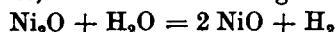
Für die Wasserstoffübertragung kommen dann als Zwischenphasen entweder

a) die Additionsverbindungen



in Frage, von denen letztere den Wasserstoff sehr lose gebunden enthält, oder aber

b) es findet durch das Nickelsuboxyd eine Zerlegung von Wasser statt, nach der Gleichung



wobei der Wasserstoff in statu nascendi sich an die ungesättigte Verbindung anlagert und das zurückgebildete Nickeloxyd durch molekularen Wasserstoff wieder zu Suboxyd reduziert wird.

Welche von diesen beiden Anschauungen richtig ist, müssen weitere Untersuchungen lehren. Jedenfalls ist bei dem geschilderten Prozeß metallisches Nickel nicht der Wasserstoffüberträger. Während des Härtungsprozesses bildet sich überhaupt kein Nickelmetall, da der wiedergewonnene entfettete Katalysator keine elektrische Leitfähigkeit zeigt und bei Behandlung mit Kohlenoxyd kein flüchtiges Nickelcarbonyl liefert.

An Stelle von Nickeloxyd kann man bei diesem Verfahren auch Nickeloxydhydrat oder Nickelcarbonat verwenden, da diese Verbindung beim Erhitzen in Nickeloxyd übergehen. Auch organische Nickelsalze, wie Nickelformiat oder -acetat lassen sich benutzen, ohne daß dies gegenüber dem Nickeloxyd einen Vorteil gewährt. Denn diese Salze wirken erst dann als Wasserstoffüberträger, wenn die organische Säure unter dem Einfluß des Wasserstoffes sich abgespalten hat und freies Metalloxyd entstanden ist.

Dr. Ottokar Serpek, Paris: „Die anorganischen Synthesen des Ammoniaks.“ (Vgl. S. 565.) Wir leben in einem Zeitalterschnitt, dessen Bedeutung durch die Nutzbarmachung des elementaren Stickstoffs gekennzeichnet wird. Unser Zeitalter wird deshalb nicht nur in der Geschichte der Chemie, sondern auch in der Geschichte der menschlichen Kultur einen hervorragenden Platz einnehmen.

Noch im Jahre 1898 bezeichnete es Wilhelm Crooks als eine der größten Erfindungen, wenn es gelänge, den Stickstoff der Luft zu binden und so der Menschheit nutzbar zu machen. Seitdem sind erst 15 Jahre verflossen, und schon verfügen wir über eine ganze Anzahl von Methoden, die die schwierige Frage praktisch gelöst haben.

Der freie Stickstoff bietet sich uns an jeder Stelle unserer Erde in der unsern Erdball umgebenden Luft an. Birkeleand nimmt an, daß über jedem Quadratkilometer der Erdoberfläche ca. 8 Millionen Tonnen Stickstoff lagern, genügend zur Deckung des Weltbedarfes an gebundenerem Stickstoff für 25 Jahre. Dieser Vorrat wäre also unerschöpflich, wenn man bedenkt, daß unsere Erdoberfläche ca. 509 950 714 qkm zählt. Eine Verminderung dieses Stickstoffs kann aber nie eintreten, da bei sämtlichen chemischen Prozessen, denen die N-Produkte ständig unterworfen sind, schließlich immer wieder der Stickstoff in freier Form in die Luft entweicht. In gebundener Form findet sich der Stickstoff in der Kohle und im Salpeter, dessen große natürliche Ablagerungen in Chile bis jetzt unseren

¹⁾ Chem. News, 1895, 81.

²⁾ Atti R. Acad. dei Lincei, Komma 22; I, 603, 703.

Bedarf für die chemische Industrie, sowie einen großen Teil des Bedarfes der Landwirtschaft deckten. Der in der Kohle enthaltene Stickstoff bildet die Hauptquelle unseres Bedarfes an Ammoniak. So erhalten wir Ammoniak aus der Leuchtgasfabrikation durch trockene Destillation von Kohle mittels der Vergasung von Steinkohle oder bituminösem Schiefer mit Hilfe von Wasserdampf, aus den Betrieben der Destillationskoksofen und aus den Hochofenbetrieben in großen Mengen hauptsächlich als schwefelsaures Ammoniaksalz, das sich nach langwierigem und scharfem Kampfe seinen ihm gebührenden Platz in der Landwirtschaft neben dem Salpeter errungen hat.

Die Hauptmenge des auf dem Weltmarkte erschienenen schwefelsauren Ammoniaks stammt aus der gewaltigen Massen Kohle verbrauchenden Eisenindustrie, deren sämtliche Verkokungsanlagen in Deutschland in den letzten Jahren wohl auf die Nebenbeigewinnung von Ammoniak eingerichtet worden sind. Da diesem Beispiele jetzt auch England und vor allem Amerika folgen, dürfte in den nächsten 2—3 Jahren eine enorme Zufuhr von schwefelsaurem Ammoniak auf dem Weltmarkte zu verzeichnen sein. Ich schätze die demnächstige amerikanische Produktion auf jährlich 500 000 t.

Es ist aber sicher, daß sich zwischen Produktion und Nachfrage nicht nur rasch ein Gleichgewicht, sondern vielmehr bald eine erhöhte Nachfrage einstellen wird, so daß mit einer Überproduktion nicht zu rechnen ist. Da sich Kohle zweckmäßig nicht allein nur auf Ammoniak verarbeiten läßt, bildet diese Ammoniakerzeugung nur eine Abhängigkeitsindustrie von der stetig schwankenden Eisenproduktion. Die Herstellung von synthetischem Ammoniak ist daher von intensivster volkswirtschaftlicher Bedeutung, um die Nachfrage am Markt ständig befriedigen zu können.

Die Bestrebungen zur synthetischen Ammoniakdarstellung reichen weit zurück, denn schon 1844 erhielt S windell ein englisches Patent auf Ammoniakerzeugung durch Überleiten von Wasserdampf über erhitzte Cyanide, deren Herstellung von Townes und Young, Bunsen und Playfair, sowie Newton in einem 1843 entnommenen Patente näher beschrieben wurde. Bei der Herstellung von Cyaniden ersetzten Margueritte und Sourdeval die Unannehmlichkeiten aufweisende Pottasche durch Ätzbaryt und schlugen vor, das gebildete Barium-cyanid durch Zerlegung von Wasserdampf auf Ammoniak zu verarbeiten. Ich verweise noch auf das D. R. P. 21 175 und das Verfahren der Gebr. Brin. Da man jedoch damals nur wenig Interesse für die synthetische Ammoniakerzeugung hatte, kamen diese Methoden nie zur praktischen Ausführung. Fanden doch die Gasfabriken kaum Abnehmer für das nebenbei gewonnene Ammoniak. Erst gegen 1890 begann die Nachfrage nach schwefelsaurem Ammoniak derart zu steigen, daß die Gasfabriken trotz aller Verbesserungen der Apparatur der Nachfrage nicht mehr genügen konnten. Jetzt war die Frage der synthetischen Ammoniakerzeugung wieder neu angeregt. In der 1895 in Spay, North-Carolina, errichteten ersten Carbiddfabrik unternimmt Willson Versuche, den Stickstoff der Luft mittels des Calciumcarbids zu binden (siehe engl. Patent 21 997). Fast gleichzeitig beginnen Frank und Caro ihre Arbeiten, erkennen die Undurchführbarkeit der Willsonschen Reaktion, arbeiten ein Verfahren bei ca. 1000° Reaktionstemperatur aus und machen die sehr wichtige Beobachtung, daß die Stickstoffbindung exothermisch verläuft. Doch dauert es noch Jahre, ehe es ihnen gelingt, sich der exothermischen Reaktion in großtechnischer Apparatur erfolgreich zu bedienen. Bei dem exothermischen Verlauf der Reaktion wurde leicht der bei 1360° liegende Umkehrungspunkt überschritten, so daß die ersten Kalkstickstoffprodukte noch reichliche Mengen Calciumcarbid enthielten. Heute sind alle Schwierigkeiten behoben, und das Verfahren ist in allen Teilen ausgezeichnet durchgearbeitet.

Die besonders durch das Eingreifen des Schweizers Dr. Helfenstein auf eine hohe Stufe der Vervollkommenung gelangte Calciumcarbidfabrikation bedient sich elektrischer Ofen bis zu 25 000 Kilowattfassung unter restloser Gewinnung des früher verloren gegangenen wertvollen

Kohlenoxyd gases. Es unterliegt keinem Zweifel, daß man in diesen Ofen 17—1800 kg Calciumcarbid pro PS-Jahr erzeugen kann; da die einmal angeregte Azotierung sich von selbst fortsetzt, glaube ich, eine Ausbeute von 2000 kg an Ca-Cyanamid pro PS-Jahr annehmen zu dürfen. Die von mancher Seite geäußerten pessimistischen Berichte sind demnach nicht gerechtfertigt.

Der Kalkstickstoff ist selbst ein Düngemittel, kann jedoch auch durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in Ammoniak übergeführt werden. Zur synthetischen Gewinnung von Ammoniak stehen uns noch andere Wege offen. Eine ganze Reihe von Metallen nimmt bei mehr oder weniger hoher Temperatur N auf und bildet sogenannte Metallnitride. Beim Metallguß müssen deshalb sogar häufig Schutzmaßregeln gegen diese Bildung von Metallnitriden ergriffen werden. Nur jene wenigen Metalle, deren Oxyde sich leicht reduzieren, und deren Nitride sich leicht auf Ammoniak zerlegen lassen, interessieren den NH₃-Chemiker. Eines der ersten zwecks Ammoniakgewinnung hergestellten Nitride ist das Bornitrid (seit 1879, siehe Patente Bassett, Tucker, Lyons und Bradford u. a.). Geringe Ausbeute, Zerstörung der Bildungsgefäße und andere Unannehmlichkeiten veranlaßten es, daß man diesen Weg nicht weiter ausnutzte. Kürzlich haben zwei Erfinder Staelle und Ebert laut jüngst veröffentlichter Patentanmeldung diese Arbeiten nachgeprüft und gefunden, daß man bei gewissem Druck und selbst Erhöhung der Temperatur auf 1600° nun zu einer Ausbeute von 26% an Bornitrid gelangt. (Siehe auch Hemptel, Ber. 1890.) Die genannten Erfinder arbeiten bei 1600° und 40—70 Atm. und erhalten so bis 87% der theoretisch möglichen Bornitridausbeute. Eine interessante Sache, wenn das Verfahren in den rationellen Großbetrieb übergeführt werden kann, woran ich jedoch zweifle.

Fleißige Bearbeitung fanden die Siliciumnitride. Die besten Methoden verdanken wir der Badischen Anilin- & Soda-fabrik, deren Mitarbeiter Dr. Bosc'h und Mutsch fanden, daß sich Kieselsäure gemischt mit Kohle bei Temperaturen gegen 1300° in Siliciumnitrid umwandeln lasse, wenn der Kieselsäure Katalysatoren, als welche besonders Metalloxyde angeführt sind, zugesetzt werden.

Zahlreiche Patente Bindings, Larsons und Storms verlieren gegenüber der kürzlich von Tofani (Journ. du Four Electrique 1913, 339 u. flg.) beschriebenen Methode zur Herstellung von Si-Nitrid mittels Ferrosilicium an Bedeutung. Im allgemeinen erscheint mir die Zerlegung des Si-Nitrides auf Ammoniak viel zu kompliziert, um den Anforderungen eines Großbetriebes genügen zu können. Aber auch die Titanitride, auf die man viele Hoffnungen gesetzt hatte, kranken an den gleichen Übelständen; jedenfalls führt die einfache Erhitzung mit Wasser unter Druck und selbst in Gegenwart von Alkalien gar nicht oder nur nach sehr langer, also kostspieliger Behandlung zur Abspaltung des N in Form von Ammoniak.

Die für die Erzeugung von Ammoniak in ernste Erwägung zu ziehende Metallstickstoffverbindung ist das Aluminiumnitrid der Formel AlN, dessen Bildung 1862 zuerst von Briegleb und Geuthner beobachtet wurde. Ich erwähne die Arbeiten Mallerts 1876, Matignon's 1900, Fichters 1907, Albers 1913 und die Patente von Willson, Chalmot und Mehner. Die allgemeinen Fabrikationsbedingungen sind in dem mir erteilten D. R. P. 224 628 vom 16./3. 1909 enthalten.

Das Al-Nitrid bildet sich schon bei Temperaturen, bei denen eine Reduktion der Tonerde durch Kohle allein nicht stattfindet.

Erst die gleichzeitige Einwirkung von Kohle und Stickstoff auf die Tonerde ermöglicht die Reduktion unter Bildung von Al-N und Kohlenoxyd. Reine Tonerde reagiert schwieriger als unreine, daher es besonders vorteilhaft ist, Bauxite zu verwenden. Ein geringer Zusatz gewisser Katalysatoren zur reinen Tonerde bewirkt, daß diese ebenso leicht wie die Bauxite in Nitrid umgewandelt werden (D. R. P. 243 839 der Badischen Anilin- & Soda-fabrik), ein weiterer Zusatz von Wasserstoff ermöglicht eine weitere Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 1250—1300° (meine französischen Patente 448 924 und 450 140). Ich

erwähne auch drei vorzügliche wissenschaftliche Arbeiten von Adolf Spiegel 1912, Fichter 1913 und Waller Frankenkel.

In großtechnischen Betrieben kommt der Vorteil der Katalysatoren erst zum richtigen Ausdruck bei Erhöhung der Temperaturen durch Abkürzung der Reaktionszeit, vorausgesetzt richtig konstruierte Apparatur, die die günstigste Verteilung der nötigen Mengen Stickstoff gewährleistet. So ist es mir schließlich gelungen, dahin zu kommen, daß die Reaktion zu ihrer vollständigen Durchführung nur einer auf Sekunden beschränkten Erhitzung bedarf.

Ich komme nun auf eine Methode zu sprechen, die meiner Ansicht nach ein Glanzstück chemischer Forschung und industrieller Ausführung bildet, nämlich zu dem von den Chemikern der Badischen Anilin- & Sodaefabrik Dr. Bösch und Dr. Mittasch auf das großtechnische Gebiet übertragene Habersche Verfahren. Trotz der schlechten entmutigenden Versuche mit Katalysatoren, so besonders von Seiten Nernsts, verfolgte Haber unentwegt seine Idee und erzielte schließlich ein herrliches Resultat. Er leitet bei 500—600° ein Gemisch von N und H im Verhältnis von 1 : 3 unter einem Drucke von mehr als 150 Atm. über passende Kontaktkörper, das im Bildungsgefäß erhaltenen Ammoniak wird durch Kühlung abgeschieden, die unverändert gebliebenen N- und H-Mengen gelangen durch eine Pumpe wieder nach dem Katalysator. Viel billigere Metalle ersetzen nun das als Katalysator früher verwendete seltene Metall Osmium. Über viele Hunderte von Zwischenversuchen kam man endlich zu einem kontinuierlichen und gefahrlosen Betrieb auf Grund dieser Ammoniakhochdrucksynthese, die am besten durch das D. R. P. 235 429 der Badischen Anilin- & Sodaefabrik charakterisiert wird. Andere Patente befassen sich mit der Herstellung der nötigen Katalysatoren und mit deren Reinigung von schädlichen Kontaktgiften. Auch der Reinigung der Gase wird große Sorgfalt zugewendet. Im Laufe dieses Jahres dürfte die Badische Anilin- & Sodaefabrik den Betrieb mit einer an nähernden Jahreserzeugung von 30 000 t schwefelsauren Ammoniaks aufnehmen.

Die für die Rentabilität des Verfahrens ausschlaggebende Billigkeit der Wasserstoffherstellung ist durch neuere Methoden bereits garantiert. Der Habersche Prozeß hängt nicht von großen und billigen Wasserkräften ab und ist auf jeden Fall viel freier beweglich als die bisherigen Methoden.

Da die beste Lösung des Ammoniakproblems gleichzeitig die beste Lösung des Stickstoffproblems ist, müssen wir mit allen Kräften dem Ziele zustreben, dem chemischen Großbetriebe die selbständige Ammoniakfabrikation für immer zu sichern. Die billige Herstellung der Salpetersäure und ihrer Salze, z. B. nach dem Ostwaldschen Verfahren ist durch billiges Ammoniak sichergestellt, und eine englische Monstregesellschaft ist schon im Begriffe, in Island, Norwegen und Schweden Wasserkräfte von gegen 1 Million PS diesem Zwecke dienstbar zu machen.

Sie sehen, meine Herren, die Ammoniaksynthese schreitet energisch den Weg der Industrialisierung, und Chile wird bald daran gehen müssen, seine geradezu brutal primitive Salpetergewinnungsmethode durch rationellere Methoden zu ersetzen, um überhaupt mit dem aus synthetischem Ammoniak gewonnenen Salpeter im Preise konkurrieren zu können.

Leider ist es aber nicht möglich gewesen, in dieser kurzen Vortragsstunde das Thema erschöpfend zu behandeln, wie es wohl nicht nur für den Fachchemiker, sondern auch für den Naturforscher im allgemeinen von Interesse gewesen wäre. Ich konnte Ihnen nur einen generellen Überblick geben, aber Sie sehen, nun da der widerspenstige Stickstoff bezwungen ist, ist ein neues Kulturwerk geschaffen, das alle diejenigen, die an diesem Werke mitgearbeitet haben, mit berechtigtem Stolze erfüllen darf.

Dr. Rudolf Ofner, Prag: „Methoden zur Bestimmung der höheren Alkohole in Spirituosen.“ (Vgl. S. 568.) Die Bestimmungsmethoden der höheren Alkohole bzw. des Fuselöles lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe können wir diejenigen Methoden zählen, bei denen die höheren Alkohole mittels Chloroforms oder Tetrachlor-

kohlenstoffes aus der verd. weingeistigen Lösung extrahiert und unter Umständen einer weiteren Behandlung unterzogen werden. Die zweite Gruppe umfaßt die colorimetrischen Methoden, bei denen konz. Schwefelsäure entweder für sich oder unter Zusatz einer geringen Menge eines aromatischen Aldehydes zur Anwendung gelangt. Unter den Methoden der ersten Gruppe ist gegenwärtig das Ausschüttelungsverfahren nach Röse in der von Stutzer, Reitmeyer, Sell und Herzfeld modifizierten Art am meisten verbreitet. Bedeutend einfacher und für die Praxis weit geeigneter sind jedoch die colorimetrischen Methoden, die unter Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure entweder für sich allein oder bei Gegenwart von etwas Furfurol bzw. Salicylaldehyd durchgeführt werden. In Frankreich, das auf dem Gebiete der Analyse von Spirituosen, besonders aber des Kognaks unter allen Ländern den ersten Platz einnimmt, steht als offizielle Methode eine colorimetrische in Verwendung. Dieselbe basiert auf der von Damas gemachten Beobachtung, daß die höheren Alkohole zum Unterschiede von reinem Äthylalkohol mit konz. Schwefelsäure gelbliche bis braune Färbungen geben.

Savalle hat diese Reaktion für Trinkbranntweine modifiziert. Da aber die Aldehyde ebenfalls Färbungen geben, werden die Trinkbranntweine zur Entfernung derselben mit phosphorsaurem Anilin oder nach Roquès und Girard mit salzaurem Metaphenyldiamin behandelt.

Das Prinzip der in Frankreich offiziellen Methode ist folgendes: Der Edelbranntwein ist von seinen Extraktivstoffen durch Destillation befreit, das Destillat auf 50 Vol.-% Alkoholstärke gebracht, mit 1 ccm Anilin und 1 ccm sirupöser Phosphorsäure am Rückflußküller erhitzt und hierauf in ein entsprechendes Meßkölbchen destilliert. 10 ccm dieses Destillates werden mit 10 ccm reiner konz. Schwefelsäure versetzt und eine Stunde lang in einem siedenden Chlorcalciumbade auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die colorimetrische Vergleichung ausgeführt. Zu diesem Zweck bedient man sich einer in gleicher Weise behandelten Lösung von Isobutylalkohol. Zur Verstärkung der Reaktion, die in der offiziellen Weise ausgeführt, nur gelbliche bis braune Färbungen gibt, kann sich auf Grund der Beobachtungen Sagliers des Zusatzes einer geringen Menge Furfurols bedienen. Man erhält in diesem Falle bei Gegenwart von höheren Alkoholen eine rosa bis rotbraune Färbung, während sich bei Abwesenheit der höheren Alkohole nur ein gelblicher oder hellbrauner Farbenton einstellt.

Diese Reaktion wird auch in der Weise durchgeführt, daß man 10 ccm des mittels salzauren Metaphenyldiamins von den Aldehyden befreiten Destillates mit 1 ccm einer Furfurollösung versetzt (1 g Furfurol gelöst in 1 l 50%igen Alkohols), hierauf 10 ccm konz. Schwefelsäure vorsichtig unterschichtet, sodann rasch umgeschüttelt, wobei plötzliche Erwärmung eintritt, und schließlich durch 20 Sekunden unter fortwährendem Umschütteln in der freien Flamme erhitzt. Die Färbung kann erst nach vollständigem Erkalten der Probe colorimetrisch verglichen werden. Und zwar verwendet man zu Vergleichszwecken in analoger Weise behandelte Lösungen von genau bestimmten Mengen von Amylalkohol in 50%igem, reinem Äthylalkohol. Diese Lösungen kann man sich zweckmäßig in verschiedenen Stärken vorrätig halten. Amylalkohol ist bei Kognakanalysen insofern dem Isobutylalkohol vorzuziehen, als nach den Arbeiten von Morin und Ordonneau ca. 95% des Fuselöles beim Weindestillat aus Amylalkohol besteht. Die Nuance der Färbung beim Kognak liegt auch in der Tat der von Amylalkohollösungen sehr nahe. Bei etwas Farbengedächtnis und einiger Übung findet man leicht die passende Vergleichstype von bestimmtem Amylgehalte heraus, ja man kann sich unschwer eine solche Fertigkeit aneignen, daß man direkt aus der Intensität der auftretenden Färbung feststellen kann, ob mit Bezug auf den Gehalt an höheren Alkoholen ein echtes oder angemessen verschneites Weindestillat oder ein Kunstprodukt vorliegt. Der Vortr. bedient sich bereits seit Jahren dieser Methode und hat mit derselben recht zufriedenstellende Erfahrungen gemacht. In der letzten Zeit hat er sich in Gemeinschaft mit Dr.

Fortner mit Versuchen, betreffend die Verwendbarkeit der Methode von Komarovský, beschäftigt, und zwar in den Modifikationen, wie sie von Kreis und Roth einerseits, sowie von Fallenberg andererseits für Spirituosen insbesondere für Kognak ausgearbeitet worden sind. Im Laufe der gemeinsam mit Dr. Fortner vorgenommenen Untersuchungen, die sich vorläufig nur auf Kognaks beschränken und demnächst zum Abschluß gelangen, hat sich gezeigt, daß die Behandlung des Destillates mit salzaurem Metaphenylendiamin die zweckmäßigste ist, da die mit Alkali verseiften Proben in der Regel weit dunklere Färbungen geben und daher einen Mehrgehalt an höheren Alkoholen vortäuschen. Außerdem empfiehlt es sich, eine geringere Menge Salicylaldehyd in Verwendung zu nehmen, wodurch der gelbe Stich und demnach auch die von Fallenberg vorgeschlagene Verdünnung entfällt. — Auch hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Lösungen in einer Alkoholstärke von 50% zu verwenden, wobei es durchaus nicht auf haarscharfe Einstellung ankommt. Schließlich ist es ratsam, eine blinde Probe mit reinem 50%igen Alkohol anzustellen, besonders bei Untersuchungen stark gestreckter Kognaksorten, mit denen man es im Handel am meisten zu tun hat.

Daß sich auch bei den colorimetrischen Methoden die höheren Alkohole nicht ihrem absoluten Werte nach feststellen lassen (eine derartige Methode existiert bis jetzt überhaupt nicht), ist klar, trotzdem leisten dieselben für die Beurteilung von Spirituosen, insbesondere von Kognak, sehr wertvolle Dienste.

In der nächsten Zeit soll der III. Band des Codex alimentarius austriacus erscheinen, welcher auch die Spirituosen umfassen wird. Der diesbezügliche Teil des III. Bandes liegt bereits im Entwurfe vor. Wiewohl in demselben zu gegeben wird, daß die Rösemethode für die Untersuchungen echter Edelbranntweine wertlos, bei gestreckten Edelbranntweinen höchstens nur dann anwendbar ist, wenn der Verdacht besteht, daß sie mit unreinem, fuselölhaltigem Sprit hergestellt worden sind, findet man in diesem Entwurfe zum Codex keine andere Methode als die von Röse ausführlich beschrieben. Nur einige Worte sind dem colorimetrischen Verfahren nach Girard gewidmet. Es wäre aber von besonderer Wichtigkeit, gerade im Codex alimentarius austriacus auch die ausführliche Beschreibung wenigstens einer der colorimetrischen Methoden mit Rücksicht auf ihre wiederholt erprobte Verwendbarkeit und einfache Art der Durchführung aufzunehmen, um die Unsicherheit, die ohnehin noch auf dem Gebiete der Untersuchung von Edelbranntweinen herrscht, nicht noch zu vergrößern und wenigstens eine gleichartige Beurteilungsweise zu ermöglichen. In den Zertifikaten müßte stets die angewandte Methode ausdrücklich angeführt werden.

Dr. Arthur Klein, Budapest: „Über Holzcellulose.“ (Vgl. S. 569.) Houston Stewart Chamberlain nennt in den Grundlagen des 19. Jahrhunderts unsere Zivilisation eine papierene. Nur mit Hilfe der Buchdruckerkunst und Verbreitung der westländischen Zeitungen ist das Denken die Weltmacht geworden. Ohne genügendes und billiges Papier wäre aber die heutige Zeitungsliteratur unmöglich. Hadern genügten nicht, und erst die mechanisch und chemisch veränderten Holzfasern, der Holzschliff und die Holzcellulose oder kurz Cellulose genannt, ermöglichen es, daß die Fabrikation des Papiers zur Großindustrie wurde. Die Papierindustrie verarbeitet 1913 mindestens 38 Mill. cbm Holz im Werte von über 600 Mill. K., wobei die jährliche Zunahme auf etwa 5% geschätzt wird. Ungefähr $\frac{2}{3}$ des Holzes werden auf chemischem Wege zu Holzcellulose verarbeitet. Die Verarbeitung erfolgt meist — bis zu 90% — nach dem Sulfitverfahren (Mitscherlich oder Ritter-Kellner), und nur verhältnismäßig unbedeutende Mengen werden nach dem Soda- oder dem Sulfatverfahren erzeugt. Im Holze ist an Cellulose adsorbiertes Lignin vorhanden, das bei der Fabrikation abgespalten wird, wobei sekundär dieses in lösliche Verbindungen übergeführt wird. Eine Oxydation oder Deshydratation dieser löslichen Verbindungen ist absolut zu vermeiden. Außer für Zwecke der Papierindustrie wird Cellulose für Textilzwecke verwendet, wobei es zu Garnen usw. verarbeitet

wird. Auch durch chemische Veränderung in Viscoseseide übergeführt wird Holzcellulose verwertet, ebenso als Filtermaterial usw., doch sind die Verwendungsarten außer für Papierfabrikation unbedeutend. Für Zwecke der Papierindustrie werden jetzt solche Holzmengen verarbeitet, die dem jährlichen Ertrage von mindestens 80 000 qkm Waldbeständen entsprechen. Eine Abwanderung der Celluloseindustrie in holzreichere Gegenden aus den jetzigen Fabrikationsländern ist wohl wahrscheinlich, doch kann diese nur erfolgen, wenn auch die Transportmöglichkeiten dort günstige sind, weil pro erzeugter Anteil an Cellulose wohl das 5—6 fache Gewicht an Roh- und Hilfsstoffen und Fabrikat zu befördern ist. Die Güterbewegung, die jetzt schon durch die Cellulosefabriken verursacht wird, beträgt über 20 Mill. t jährlich. An Arbeitslöhnen werden pro 1000 t Erzeugung von Holzcellulose jährlich 27 000 M etwa gezahlt, weshalb Verschiebungen der Industrieorte auch das Erwerbsleben stark beeinflussen müßten. Rohstoffmangel ist nicht zu befürchten, sondern es ist lediglich eine Preisfrage, ob die Mengen von Holz, die vorhanden sind, nicht andern Industrien, wie den Baugewerben zufallen. Die weitere Entwicklung der Celluloseindustrie hängt natürlich mit dieser Frage eng zusammen.

Prof. Dr. I. Klimont, Wien: „Beiträge zur Chemie des Asphaltes.“ (Vgl. S. 569.) Man war früher geneigt, die Asphaltbildung auf Oxydation zurückzuführen und wurde hierbei von einer Beobachtung gestützt, nach welcher erhitzte Luft, durch Mineralöle geleitet, Asphalt erzeugen sollte. Vortr. hat versucht, durch Oxydation auf kaltem Wege mittels wässriger Chromsäure in raffinierten Mineralölen mit reichlichem Anteil ungesättigter Verbindungen Asphalt zu erzeugen, was jedoch nicht gelang. Daß die Asphaltstoffe in kolloidem Zustande in Mineralöl vorhanden sind, hat Holde durch das Ultramikroskop bewiesen. Ebenso hat er gezeigt, daß sich diese Stoffe durch leichtes Petroleum-Benzin aussäubern lassen. Der Vortr. hat mit Rücksicht auf den kolloiden Zustand der Asphaltstoffe zu ihrer Auffällung solche Elektrolyte verwendet, welche mit Mineralölen, insbesondere Benzolin Lösungsverhältnisse eingehen, z. B. Thionylchlorid, Chromylchlorid, gasförmige Salzsäure usw. Die Auffällung erfolgt sodann sehr schön, ist jedoch von gewissen Bedingungen abhängig, welche noch festgestellt werden müssen. Es ist anzunehmen, daß unter den Versuchsbedingungen eine geringfügige Additionsreaktion eintritt. Wahrscheinlich ist es, daß die Asphaltstoffe koaguliert werden. Da die Asphaltstoffe in bezug auf die technische Verwendung der Mineralöle eine bedeutende Rolle spielen, wird der Vortr. versuchen, die von ihm angewandte Methode analytisch brauchbar zu gestalten.

Dr. James Colman, Berlin: „Zur Entgiftung der Pelz- und Haarfärbemittel.“ (Vgl. S. 570.) Bei den Pelzfarben genügt das sachgemäß ausgeführte Läutern zur Vermeidung von Reizwirkungen auf der Haut beim Tragen der Pelze. Sehr bedenklich ist dagegen in vielen Färbemitteln für lebendes Haar das darin enthaltene, zwar vorzüglich färbende, aber wegen seiner Giftigkeit gesetzlich verbotene p-Phenyldiamin, welches häufige heftige Reizerscheinungen auf der Haut hervorruft. Vortr. fand nun in Gemeinschaft mit Prof. Löewy, Berlin, daß sich die hautreizenden Wirkungen derartiger diaminhaltiger Färbemittel vermeiden ließen. Dies gelang durch Verwendung reduzierend wirkender Salze, wodurch die Bildung giftiger Zwischenprodukte erschwert oder ganz aufgehoben wurde. Ein auf Grund dieser Untersuchungen hergestelltes, klinisch eingehend durchgeprüftes Präparat, das „Primal“, hat sich auch in der Praxis als unschädlicher Ersatz älterer giftiger Haarfärbemittel erwiesen.

Abteilung 12. Botanik.

T. F. Hanausek: „Über die Phytomelane, eine neue Pflanzenstoffgruppe.“ Ursprünglich hatte ich die Absicht, in einer ausführlichen Darlegung die Eigenschaften und das Vorkommen einer der merkwürdigsten Gruppe von Pflanzenstoffen, der Phytomelane, wie sie von Dafert und Miklauz genannt wurden, zu besprechen und schließ-

lich eine neue Art ihres Vorkommens in den Kreis meiner Erörterungen zu ziehen. Da aber in den jüngst erschienenen Handbüchern über die Mikrochemie der Pflanzen von Tumann und von Molisch auch der Phytomelan mit genügender Ausführlichkeit gedacht ist, so will ich mich nur auf eine kurze Zusammenfassung beschränken und den Schwerpunkt meiner Auseinandersetzungen auf die neuen überraschenden Befunde legen.

Legt man eine grünliche Frucht von *Helianthus annuus* oder reife Früchte von *Tagetes*, *Xanthium*, *Ageratum* und von vielen anderen, aber nicht zu den Ligulifloren gehörigen Compositen in ein Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure — nach Dafert und Miklauz eine mit Chromsäureanhydrid gesättigte mäßig verdünnte (4 : 1) Schwefelsäure — so erscheinen nach mehreren Stunden, deren Zahl von der Größe der Früchte abhängt, alle organisierten Bestandteile gänzlich verschwunden, es bleibt nichts zurück als ein schwarzer Körper in einer für die betreffende Frucht charakteristischen Gestalt, der auch mit einer einzigen Ausnahme in keinem anderen Reagens eine merkliche Veränderung erfährt. Die Ausnahme betrifft die Jodwasserstoffsäure, worüber später mehr. Eine wirkliche Zerstörung der schwarzen Masse kann nur durch Verbrennung erzielt werden.

Als erster hat im Jahre 1884 Thomas Greenish das Phytomelan, und zwar in der Wurzel einer Pereziaart gesehen und als starr gewordenen Latex beschrieben; unabhängig davon hat ihn Prof. Hartwich in derselben Droge aufgefunden und seine auffallende Resistenz angemerkt. Die Angaben von Harz in seiner Samenkunde lauten nur unbestimmt, er dürfte es aber auch beobachtet haben. Später sind die Phytomelane von verschiedenen Forschern auch nur in Compositen, so von Otto Heeck 1890 von diesem als eine schwarze Citulica angesprochen, von Pfister 1894, von Tschirsch in der Arnica, von mir, von Gerdts, Ebert u. a. gefunden worden. Am meisten sind sie im Perikarp enthalten, seltener in den Hüll- und Spreublättern; das Vorkommen in unterirdischen Organen war bisher nur von Ferezia und von Rudbeckia bekannt, wo es Henry Kramer 1911 gefunden hat.

An den umfassenden Untersuchungen, die ich durch 10 Jahre über Vorkommen und Entwicklung der Phytomelane angestellt habe, geht hervor, daß nur gewisse Tribus und Subtribus diejenigen Arten enthalten, denen sie eigen sind, daß eine Korrelation mit dem Calciumoxalat in der Weise besteht, daß in phytomelanhaltigen Früchten das Oxalat nicht oder nur spärlich auftritt, während die förmlich mit Oxalatpanzern versehenen Früchte des Phytomelans entbehren.

Die überaus merkwürdige Eigenschaft der Unangreifbarkeit der Phytomelane von seiten der stärksten Auflösungs- und Zerstörungsreagenzien, ihre schwarze Farbe und Verbrennlichkeit, auch das Zerbröckeln in kantige Stücke ließ die Anschauung entstehen, die ich auch zuerst im Jahre 1902 ausgesprochen habe, daß sich diese Körper wie Kohle verhalten; es wurde ihnen direkt der Charakter der Kohle zugeschrieben. Man bedenke, was dies bedeuten würde. Zu der Bildung der Mineralkohle aus den Pflanzen verflossener geologischer Zeitalter — sagte ich in meinen „Untersuchungen über die kohlenähnliche Masse der Compositen“, Denkschriften der Wiener Akademie 1911 — benötigte die Natur allein ungeheuren Aufwand von Zeit; diese Bildung beruht auf einer mechanisch-chemischen Arbeit, auf einer allmählichen Auflösung des abgestorbenen Pflanzenleibes und auf einer Umgestaltung der nicht löslichen (organischen) Bestandteile in den Stoffkomplex, den wir Kohle nennen. Bei der Entstehung der Phytomelane hingegen handelt es sich um eine von der lebenden Pflanze in ihrem Leibe verrichtete Arbeit, um einen physiologisch-chemischen Prozeß, der ein der Mineralkohle ähnliches und ihr im Kohlenstoffgehalt nahestehendes Produkt während einer Vegetationsperiode, also in unvergleichlich kürzerer Zeit erzielt. — Nun Kohle sind die Phytomelane nicht. Wie Dafert und Miklauz dargetan haben, haben wir es hier mit stickstofffreien organischen Verbindungen zu tun, die den Wasserstoff und Sauerstoff sehr annähernd in gleichem Atomverhältnis wie Kohlenhydrate besitzen, aber kohlen-

stoffreicher als diese sind. Der C-Gehalt beträgt bei *Helianthus* 69,76, bei *Tagetes* 70,70–71,81, bei *Coreopsis Drumondii* 76,08, bei *Dahlia variabilis* 76,47%. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure im Einschlusrohr erhält man Produkte von grünlichgelber bis dunkelbrauner Farbe ohne Änderung der Struktur.

Eine weitere sehr merkwürdige Eigenschaft der Phytomelane ist die Art ihres Auftretens in der Pflanze und diese bedingende Entwicklungsgeschichte. Sie entstehen nach meinen Untersuchungen durch Umwandlung der sogenannten Mittellamelle, und nur diese ist die melanogene Schicht, wobei der Entstehungsmodus ein verschiedener sein kann. Diesbezüglich weise ich auf meine zusammenfassende Arbeit in den Denkschriften hin. Die Aufspeicherung der kohlenstofffreien Masse geschieht in von ihr selbst rein mechanisch durch Druck geschaffenen Intercellularräumen, und dadurch ist schon ein gewaltiger Unterschied gegenüber der Entstehung der echten Sekrete gegeben. Die Speicherräume der Phytomelane haben mit den schizogenen Sekreträumen nichts zu tun, die schizogen entstandenen Sekrete lagern sich in bestimmt begrenzten, von spezifisch histologischen Elementen gebildeten Räumen und treten ursprünglich wenigstens stets in flüssiger Form auf, was bei Phytomelanen niemals der Fall ist. Ich möchte sie daher auch nicht als Sekrete s. s. bezeichnen, sondern als modifizierte, chemisch veränderte Gewebeanteile der Pflanzen.

Merkwürdig sind ferner die Gestalten, in denen die Phytomelane auftreten. Sie bilden zumeist Netze von wunderbarer Zierlichkeit oder Platten, die dem freien Auge als Haare erscheinen. In der Regel ist die Form auch charakteristisch für die betreffende Pflanzengattung.

Hier will ich noch eines sehr eigentümlichen chemischen Verhältnisses der Phytomelane gedenken, das verdiente, noch näher studiert zu werden. Dafert und Miklauz fanden, daß die Phytomelane bei Erwärmung unter Flammenerscheinung verpuffen, dabei aber äußerlich fast unverändert bleiben. Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß diese Tatsache und die bekannte Neigung der sogenannten Graphitsäure, beim Erhitzen zu verpuffen, verwandte Erscheinungen sind. Die genannten Forscher haben auch Steinkohle und andere pflanzliche Stoffe in den Bereich ihrer Untersuchungen gezogen, wobei sich eben die verschiedene chemische Beschaffenheit dieser Körper und der Phytomelane mit Sicherheit ergab. Sie fanden nun, daß die erstgenannten Stoffe unter Einwirkung der Jodwasserstoffsäure zum Teil in Kohlenwasserstoffe übergehen, die den Charakter und die Eigenschaften des Petroleums zeigen. Diese Beobachtung lehrt, daß es in Gegenwart stark reduzierender Agentien weder einer besonders hohen Temperatur, noch eines starken Druckes bedarf, um aus pflanzlichen Stoffen Erdöl zu bilden.

Und nun komme ich zu jenen Erörterungen, die mir Veranlassungen gaben, hier über Phytomelane zu sprechen.

In allen von mir untersuchten Fällen, wohl Tausende von Präparaten umfassend, wo immer auch Phytomelane zu beobachten waren, im Perikarp, in den Hüll- und Spreublättern, in den unterirdischen Organen, überall zeigte sich klar, daß das Vorkommen der Phytomelane an eine bestimmte Gewebeform gebunden ist. Immer sind es sklerotische Gewebe, zumeist Bastfaserbündel, aber auch echtes Sklerenchym, mit dem Phytomelan in Verbindung steht. Es bildet einen netzartig durchbrochenen Belag an der meist der Außenseite zugewandten Längsfläche der Bastfaserbündel oder ist wie eine Intercellularsubstanz zwischen den Zellen des Sklerenchyngewebes gelagert. Es war daher begreiflich, daß ich einen kausalen Zusammenhang dieser Gewebe mit der Entstehung der Phytomelane annehmen durfte und diesen auch zu begründen suchte.

Nun gibt es allerdings ein von mir als sekundäres Vorkommen bezeichnetes Auftreten der Phytomelane, wobei aber der Zusammenhang mit dem primären, d. h. an die sklerotischen Gewebe gebundenen Vorkommen nicht zu erkennen ist. Im Perikarp von *Xanthium*, *Rudbeckia*, *Verbesina* findet sich Phytomelan auch zwischen Epidermis und der nicht (nicht sklerotischen) subepidermalen Zelllage oder zwischen superepidermalen Zellen selbst, das aber stets mit feinen Strängen mit dem primären Lager ver-

bunden ist. Wie sehr die Abhängigkeit des Auftretens der Phytomelane an dem sklerotischen Gewebe ausgeprägt ist, erhellt aus folgenden Fällen in geradezu drastischer Weise; bei *Brickellia betonicaefolia* besitzen die Bastfaserbündel der 10 Fruchtrippen je einen isolierten Phytomelanbelag. In dem Hüllblatt des Köpfchens erster Ordnung von *Echinops corniger* sind die Bastfaserbündel von einem Phytomelan- netz umlagert, außerdem befindet sich aber auch noch an der Innenseite der Epidermis ein Phytomelanbelag, und diese Epidermis besteht aus langgestreckten, ziemlich stark verdickten, porösen und mit spitzen Enden ineinander verkeilten Zellen, also aus echten Faserskleriden.

Da diese Abhängigkeit des Phytomelans von sklerotischem Gewebe bisher in allen untersuchten Fällen nachgewiesen ist, so erscheint es begreiflich, daß ich darin eine Gesetzmäßigkeit zu erkennen glaubte. Aber nun ist ein Fall beobachtet worden, der von dieser Norm gänzlich abweicht. In der Alantwurzel von *Inula Helenium* haben gleichzeitig D. C. G r i e b e l in Berlin und ich Phytomelan aufgefunden, das im Parenchym der Innen- und Mitterrinde und den parenchymatischen Teilen des Xylems auftritt. Allerdings findet man in manchen Wurzeln des Alants vereinzelte stabförmige Sklereiden, die von Phytomelan umhüllt sind, aber diese Stabskleriden treten nicht immer auf, fehlen in manchen Wurzeln gänzlich, während das Phytomelan zum mindesten im Rhizom wohl immer zu beobachten ist. Ich habe nun, um zu erfahren, ob diese Abweichung von der Norm nicht etwa eine Folge der Kultur ist, mir die Wurzel einer wildwachsenden Alantpflanze zu verschaffen gesucht und außerdem auch die Wurzeln anderer *Inula*-arten darauf geprüft. Die mir von M a l y in Sarajevo aus Bosnien gesandte Wurzel von einer angeblich wildwachsenden Pflanze zeigte denselben, den die kultivierte besitzt. Auffallend war, daß nur einer der Wurzeläste das Phytomelan enthielt, während die anderen davon frei waren. Die Wurzeln der übrigen *Inula*-arten weichen im Bau von der Alantwurzel stark ab, sie besitzen nur eine sehr dünne Rindenschicht und einen mächtigen Holzkörper. Durch diese neuesten Beobachtungen von G r i e b e l und von mir, die mir, nebenbei bemerkt, den Eindruck gemacht haben, als hätten wir es mit einer pathologischen Erscheinung zu tun, sind die Rätsel von der Kausalität der Phytomelane wiederum eins vermehrt worden.

Abteilung 16.

Geschichte der Naturwissenschaften.

Dr. Ing. A. S a n d e r , Karlsruhe (Baden): „*Die erste Anwendung des Steinkohlengases in der Luftschiffahrt.*“ Bis vor wenigen Jahren war man allgemein der Ansicht, daß das Steinkohlengas von dem englischen Luftschiiffhersteller G r e e n im Jahre 1818 zum ersten Male zum Füllen eines Luftballons verwendet worden sei, erheblich später also, als die heiße Luft und der Wasserstoff, die beide bereits im Jahre 1783 mit Erfolg hierzu verwendet worden waren. Diese Angabe ist sowohl in der aeronautischen wie in der technischen Literatur weit verbreitet. Neuere Forschungen haben indessen ergeben, daß weder der Engländer G r e e n, noch der Franzose L e b o n die ersten waren, die einen mit Leuchtgas gefüllten Ballon aufsteigen ließen, sondern daß der Professor an der Universität Löwen, J e a n P i e r r e M i n c k e l e r s , diesen Ruhm für sich in Anspruch nehmen kann. Auf Veranlassung des Herzogs von Arenberg stellte M i n c k e l e r s schon im Jahre 1783 eingehende Versuche an, um mit Hilfe eines einfachen Verfahrens und mit geringen Kosten in kurzer Zeit größere Mengen eines permanenten Gases herzustellen, das zur Füllung von Luftballons geeignet war. Er unterwarf zahlreiche Stoffe des Pflanzen- und Tierreiches, wie Hammelknochen, Eichen- und Buchenholz, Holzkohle und Kaminruß, der Trockendestillation, erhielt jedoch auf diese Weise stets ein Gas,

das nicht viel leichter war als die atmosphärische Luft. Infolgedessen wandte sich M i n c k e l e r s hierauf den brennbaren mineralischen Stoffen zu, und als er Steinkohle der Trockendestillation unterwarf, erhielt er eine große Menge eines brennbaren Gases, das viermal leichter als die atmosphärische Luft war. Zu seinen Versuchen benutzte er einen mit Kohlenpulver gefüllten Flintenlauf, den er in einem Schmiedefeuer zum Glühen erhielt.

Die Versuche M i n c k e l e r s findet man in der zeitgenössischen Literatur fast nirgends erwähnt. Dies ist um so erstaunlicher, als M i n c k e l e r s selbst die Ergebnisse seiner Untersuchungen in höchst anschaulicher Weise in einer Schrift niedergelegt hat, die unter dem Titel: „*Mémoire sur l'air inflammable tiré de différentes substances*“, im Jahre 1784 in Löwen erschienen ist. Aus dieser Schrift ist noch eine Reihe weiterer interessanter Mitteilungen zu entnehmen, wie z. B. Versuche über die Änderung der Ausbeute und des spezifischen Gewichtes des Gases bei rascheren oder langsameren Erhitzen der Kohle, über den Luftbedarf bei der Verbrennung der verschiedenen Gasgerüche u. a. M i n c k e l e r s faßt seine Versuche dahin zusammen, daß das Steinkohlengas, wenn es auch schwerer als der Wasserstoff sei, dennoch wegen der geringeren Herstellungskosten und der einfacheren Gewinnung den Vorzug verdient. Die erste Füllung eines kleinen Ballons mit Steinkohlengas erfolgte am 21.11. 1783 im Park des Schlosses des Herzogs von Arenberg. Der Ballon riß sich nach beendetem Füllung los und verschwand in den Wolken. — In einer Entfernung von 25 km fiel er zu Boden. Im Jahre 1784 fanden dann sowohl in Antwerpen wie in Löwen mehrere Aufstiege von Ballons statt, die in der von M i n c k e l e r s angegebenen Weise mit Steinkohlengas gefüllt waren.

Einen weiteren interessanten Beitrag zu jener ältesten Geschichte der Gasverwendung in der Luftschiffahrt liefert L u c i e n B e r t i n in einer im Jahre 1912 erschienenen kleinen Schrift mit dem Titel: „*Les premiers emplois du gaz de houille en aérestation*“. Diese Schrift enthält zahlreiche Probestücke von Zeitungsberichten aus dem Jahre 1783 und von sonstigen schwer zugänglichen Aufzeichnungen, so daß sie für die Geschichte der Luftschiffahrt von hervorragendem Interesse ist. Vortr. gibt daraus auszugsweise einen Brief wieder, den der Sekretär des Herzogs von Arenberg im Februar 1784 von Brüssel aus schrieb, und worin er den ersten Aufstieg eines mit Steinkohlengas gefüllten Ballons näher beschreibt.

Noch im gleichen Jahre wie M i n c k e l e r s hat A l e x a n d e r L a p o s t o l l e , ein Apotheker in Amiens, in derselben Richtung Versuche angestellt, die jedoch noch weniger bekannt geworden sind. Einzig und allein ein im Jahre 1784 im Journal des Paris veröffentlichter Brief gibt näheren Aufschluß über die Untersuchungen von L a p o s t o l l e . Er weist darauf hin, daß durch Erhitzen von Steinkohle auf einfache und billige Weise rasch ein leichtes Gas in großer Menge gewonnen werden kann, das nur abgekühlt zu werden braucht, um dann sofort zur Füllung eines Luftballons verwendet werden zu können. Auch über die gleichzeitig entstehenden teuren Produkte macht er nähere Mitteilung. Zur Entfernung dieser Bestandteile leitete er das Rohgas einfach durch ein mit Wasser gefülltes Gefäß. Zum Schluß weist er auf die niedrigen Gestehungskosten dieses Gases hin. Mangels anderer Aufzeichnungen muß dieser Brief als Beweis dafür gelten, daß es L a p o s t o l l e spätestens im Januar 1784 gelungen ist, aus Steinkohle ein zur Füllung von Luftballons geeignetes Gas herzustellen. Die erfolgreichen Versuche von M i n c k e l e r s waren ihm zu jener Zeit sicherlich noch nicht bekannt. Man muß L a p o s t o l l e daher neben M i n c k e l e r s den Ruhm zuerkennen, das Steinkohlengas zuerst als Ballongas verwendet zu haben. Zum Schluß teilte der Vortr. einige biographische Notizen über diese beiden Gelehrten mit.