

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 129—136

Aufsatztteil und Vereinsnachrichten

5. April 1921

„Alkohol und Essigsäure aus Kalkstein und Kohle“.

(Eingeg. 29./3. 1921.)

Vor einem halben Jahre wurde in Mitteldeutschen Zeitungen eifrig geworben für ein Projekt zum Bau einer Fabrik in Belgern bei Torgau, in der „trinkbarer Alkohol“ und Essigsäure nach einem angeblich neuen patentierten Verfahren aus „Kalkstein und Kohle“ gewonnen werden sollten. Der Gründer des Unternehmens, Herr Herbert Albert Sander, wußte eine größere Zahl von Geldgebern, Bau- und Apparate-Firmen für seinen Plan zu interessieren und verbreitete ihn in weiteren Kreisen durch eine Versammlung, die im Oktober 1920 in Leipzig stattfand. Das von Herrn Sander beanspruchte Kapital von 40 Mill. Mark war nach seinen Angaben bereits zum großen Teil gezeichnet und sollte sich infolge eines günstigen Vertrages mit der Branntwein-Monopolverwaltung reichlich verzinsen. Gutachten von „Sachverständigen“, Bauzeichnungen und Kostenberechnungen von erstklassigen Firmen lagen vor; aber auf die von den wenigen anwesenden Chemikern geäußerten technischen Bedenken ging Herr Sander nicht ein, sondern versprach, sie in einer späteren Besprechung mit den Chemikern zu widerlegen.

Da Herr Sander jedoch diese Besprechung mit Sachverständigen wegen häufigen Geschäftstreisen immer wieder hinausschob, wurde ich von einigen Interessenten gebeten, die chemischen und technischen Unterlagen des Verfahrens zu prüfen. Bei dieser ziemlich mühsamen Arbeit stieß ich auf große Unstimmigkeiten und chemische Widersprüche; ich ließ daher Herrn Sander bitten, sie in mündlicher Verhandlung aufzuklären. Nachdem Herr Sander den dafür bestimmten Termin mehrfach abgesagt hatte, kam die Unterredung, an der Herr Dr. Otto Schramm teilnahm, am 4. Dezember 1920 zustande.

In vierstündiger Unterhandlung wies ich Herrn Sander auf die Unzulänglichkeiten und Fehler seiner technischen Ausführungen und Kalkulationen hin. Um nur wenige Beispiele anzuführen: Herr Sander errechnete sich einen erklecklichen Gewinn aus dem Verkauf von Isomylalkohol bei der Herstellung von Karbidalkohol! Ferner wollte er das bei der Acetylenherstellung abfallende Calciumhydroxyd in Chlorcalcium verwandeln und durch diesen Verkauf einen Gewinn erzielen! Er war sich übrigens nicht klar darüber, ob er in seiner Kalkulation Chlorcalcium oder Chlorkalk meinte; Salzsäure oder Chlor waren in der Kalkulation aber nicht vorgesehen, ebenso wenig die betreffenden Apparaturen! Der Spiritus sollte durch Filtration trinkfähig gemacht werden, aber in der Kalkulation war weder ein Filtermittel, noch eine Regenerationsanlage dafür vorgesehen! Das Karbid sollte nicht in elektrischen Öfen, sondern mit Knallgas in Schachtöfen erschmolzen werden, die angeblich in England ausprobiert wären!

Vor allem aber fehlten die Patentanmeldungen, in denen die neuen Verfahren zur Umwandlung von Acetylen in Acetaldehyd und zur Darstellung von trinkfähigem Spiritus niedergelegt sein sollten.

Herr Sander versprach schließlich, daß er uns verbesserte Unterlagen und besonders auch die Abschriften seiner Patentanmeldungen in wenigen Tagen zusenden würde.

Bis heute haben wir nichts davon zu sehen bekommen.

Wegen der verschiedenen chemischen Unstimmigkeiten in seinen Kalkulationen und mündlichen Ausführungen kamen mir Bedenken wegen der Ausbildung des Herrn Sander, der einen Stempel benutzt „Dr. Herb. Alb. Sander, Chemiker“. Ich fragte ihn daher, wann und bei wem er promoviert habe, und bekam zur Antwort: Etwa im Jahre 1900 bei Prof. Dr. Felix Ehrlich in Breslau. Herr Prof. Dr. Ehrlich teilte mir jedoch auf meine Anfrage mit, daß er einen H. A. Sander weder als Schüler gehabt habe noch überhaupt kenne. Auch habe ich einen Menschen dieses Namens in den Listen des „Verbandes der Laboratoriumsvorsteher“ nicht auffinden können.

Da sich inzwischen die hiesigen Interessenten von dem Projekt zurückzogen, hielt ich die Sache für endgültig erledigt. Nun lese ich aber in der „Voss. Zeitung“ vom 17. März 1921: „Neue Aktiengesellschaft“.

„In Nienburg wird eine neue Aktiengesellschaft unter dem Namen „Anhaltisch-Sächsische Spiritus- und Ätherfabrik“ mit einem Kapital von 36 Millionen Mark gegründet. Die Aktiengesellschaft errichtet auf einem 35 Morgen großen Gelände zwischen der Chemischen Fabrik in Nienburg und der Zementfabrik Jesarbruch ihr Werk, welches als erstes in Deutschland aus Kalkstein und Kohle Spiritus herstellen wird. Man rechnet mit einer Tagesproduktion von 34000 Litern Essigsäure und 17 Litern (soll offenbar 17000 Liter heißen) Spiritus.“

Durch Rückfrage in Nienburg habe ich festgestellt, daß Herr „Generaldirektor Dr. Herb. Alb. Sander“ dieses Unternehmen ins Werk setzen will.

Ich bitte die Chemiker, die mit dieser Angelegenheit zu tun bekommen, die Unterlagen einer recht genauen Prüfung zu unterziehen. Meine eigenen Erfahrungen bin ich gern bereit, mitzuteilen. Das große Publikum und die Tageszeitungen zeigen in dieser Frage eine ähnliche Kritiklosigkeit wie gegenüber dem geheimnisvollen Kasten, mit dessen Hilfe Herr v. Unruh beliebige Mengen von Elektrizität aus der Luft gewinnen wollte.

Ohne Zweifel ist in den gegenwärtigen Preisen für Essigsäure und Trinkbranntwein und in unserer Holz- und Kartoffelknappheit ein großer Anreiz gegeben, jene Stoffe auch auf anderen Wegen als durch Destillation von Holz oder durch Gärung zu erzeugen, und es ist allgemein bekannt, daß große Fabriken des In- und Auslandes aus „Kohle und Kalkstein“ über Karbid und Acetylen Essigsäure und „Mineralspiritus“ mit Erfolg herstellen. Die von Herrn Sander beigebrachten Sachverständigengutachten bestätigen das natürlich in allgemeiner Form. Ob jedoch das von Herrn Sander so sorgfältig geheimgehaltene Verfahren mit denen, die in den erwähnten großen Fabriken mit ihren Stäben von technisch ausgebildeten Chemikern ausgearbeitet worden sind, zu konkurrieren vermag, muß ich bezweifeln, bis ein wirklicher Beweis dafür erbracht wird. Das Reichsmonopolamt hat es inzwischen abgelehnt, sich mit dem Projekt des Herrn Sander in Belgern weiter zu befassen. [A. 52.]

Leipzig, den 29./3. 1921.

Prof. Dr. B. Rassow.

Ansprache von J. v. Braun bei der Feier des 80. Geburtstages von Carl Graebe zu Frankfurt a. M. am 24./2. 1921.

(Eingeg. 21./3. 1921.)

Hochansehnliche Versammlung!

In den Jahren 1865 und 1866 erschienen — als erste wissenschaftliche Publikationen eines bis dahin weiteren Kreisen unbekannten jungen Chemikers Carl Graebe — in Liebigs Annalen der Chemie einige kleine Experimentaluntersuchungen über die Einführung der Methylgruppe in das Phenolhydroxyl mehrerer aromatischer Oxyäsuren, insbesondere der Salicylsäure. — Und rund 40 Jahre später brachten sowohl die Liebigschen Annalen als auch ihre inzwischen zur Welt gekommene, groß und sogar bedenklich dicklebig gewordene Schwester und Konkurrentin, das Organ der Deutschen Chemischen Gesellschaft als letztes Produkt experimenteller Arbeit desselben Forschers einige Aufsätze, die wiederum ein ganz nahe verwandtes Thema, die Methylierung des Phenolhydroxyls berühren.

Beide Serien von Arbeiten schließen, wie eine schön ziselierte Klammer einen Kreis, der sich über einen Zeitraum von vier Jahrzehnten erstreckt, und in dem sich ein Gelehrtendasein bewegt, nicht allzu reich an äußeren Erlebnissen, aber um so reicher an Werten, die es selber hervorgebracht hat: der chemisch schaffende Lebensabschnitt Carl Graebe's.

Wenn wir uns heute versammeln, um die achtzigste Wiederkehr des Geburtstages des Patriarchen der deutschen Chemie zu feiern, so tun wir es mit dem Gefühl der Freude, des Stolzes und des Dankes. Der Freude, daß es uns vergönnt ist, ihn in so hohem Alter noch unter uns zu wissen, wenn es ihm auch leider heute nicht möglich ist, in unserer Mitte zu weilen; des Stolzes, daß dieser Mann, den das Lebensschicksal schon früh für ein ganzes Vierteljahrhundert an eine Hochschule der französischen Schweiz verschlagen hat, unser deutscher Graebe geblieben ist, und das, was er schuf, in seiner deutschen Muttersprache der Welt mitteilte; und des Dankes, des tiefgefühlten Dankes für das, was er geschaffen hat. Sein Lebenswerk ist mit zwei Worten charakterisiert: er ist einer der Schöpfer der organischen Chemie, in der Form, wie sie sich heute in ihrer sehr charakteristischen Übergangszeit unseren Blicken darstellt. Eine in schneller Entwicklung begriffene Wissenschaft befindet sich ja eigentlich immer in einer Übergangszeit, wir haben aber das Gefühl, daß die organische Chemie in der Jetzzeit einen besonders schroffen Frontwechsel vollzieht. Denn die Chemie der Kohlenstoffverbindungen von morgen wird der Chemie von gestern in vielem sicher unähnlich sein; sie wendet sich immer mehr biologischen Problemen zu, sie wird immer mehr von energetischen Betrachtungen durchleuchtet, sie wird immer mehr der verständigen Mitarbeit d. Physiologen und Mediziners und der Hilfe des Physikers bedürfen. Um aber reif für diese Periode zu werden, an deren Schwelle wir scheinbar stehen, mußte sie eine Entwicklung durchmachen, die vorwiegend in dem Sammeln und Sichten des Stofflichen bestand. Diese Arbeit — eine Riesenarbeit — ist wesentlich in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts geleistet worden und an ihr nahm Graebe hervorragenden Anteil. Wenn wir heute in dem Gefühl leben, gewissermaßen ein höher gelegenes Stockwerk der organischen Chemie zu betreten, so dürfen wir nicht vergessen, daß eine der festen Säulen, auf der dieses Stockwerk ruht, unser heutiger Jubilar ist. — Seine wissenschaftlichen Verdienste sind schon einmal in erhebender Weise von Freunden und Schülern gefeiert worden — vor 18 Jahren in Kassel. Er stand damals mitten im Schaffen drin und hat später noch mehrere Jahre hindurch wertvolle Beiträge für die Chemie geliefert. Heute, nachdem er seit anderthalb Jahrzehnten das Reagenzglas aus der Hand gelegt hat, haben wir mehr Distanz gewonnen und übersehen sein Lebenswerk vielleicht noch in plastischer Weise wie damals: wie alles Große wächst es um so mehr, je weiter man sich davon entfernt.

Der allererste Anfang ließ freilich die späteren großen wissenschaftlichen Taten noch nicht so recht ahnen; vorgebildet in Marburg und Heidelberg führte er sich in die Wissenschaft mit einer kleinen Heidelberger Arbeit über Methylsalicylsäure ein, auf die ich eingangs angespielt habe und die — gleich einigen folgenden Arbeiten — bei aller Sorgfalt der Ausführung nichts Bahnbrechendes für die Chemie bedeutete. Aber bald darauf — nach ganz vorübergehender industrieller Tätigkeit in den Höchster Farbwerken — führte ihn das Schicksal in das nicht glänzend ausgestattete, aber von einem glühenden Arbeitsdrang erfüllte Laboratorium der Gewerbeakademie in Berlin, in welchem der jugendliche Adolf Baeyer ein chemisches Arbeitszentrum geschaffen hatte, ebenbürtig einer zweiten Berliner Arbeitsstätte, in deren Mittelpunkt der Universitätslehrer A.W. Hofmann stand. Hier in Berlin kam plötzlich zum Ausbruch, was an chemischen Können in Graebe steckte: befruchtet durch die kurz vorher aufgestellte Kekulésche Benzoltheorie schuf er in wenigen Jahren Schlag auf Schlag Meisterwerke, die seinem Namen dauernd einen Platz in der Geschichte der Chemie sichern und in denen das Allermeiste von dem schon wurzelt, was später in der langen Lebensarbeit von ihm geliefert worden ist. Im Grunde entspringen auch die Meisterwerke der Berliner Zeit einem einzigen glücklichen Griff, zu dem ebenso sehr eine künstlerische Phantasie als eine experimentell geübte Hand gehören: der richtigen Erfassung der Natur der Chinone. Seit Kekulés genialer Architektenblick für die Struktur der aromatischen Verbindungen ein zutreffendes Bild geschaffen hatte, war es ihm und war es anderen gelungen, eine große Anzahl von Stoffen in die Kategorie der Benzolderivate einzurorden. Unberücksichtigt waren aber das Chinon und seine Abkömmlinge geblieben. In überzeugender Weise wies Graebe nach, daß auch sie auf das Benzolsechseckschema zu beziehen sind, und wenn er vorerst die Superoxydformel wählte — der Carbonylformulierung von Fittig schloß er sich erst später an — und wenn er ferner mangels einer genauen Konstitutionsermittlung des Hydrochinons — die richtige Para-Formel verdanken wir erst dem Frankfurter Chemiker Theodor Petersen im Jahre 1874 — die Sauerstoffatome benachbart annahm, so bedeuten diese kleinen Unrichtigkeiten wenig gegenüber dem gewaltigen Fortschritt, der in der Grundidee lag. Wie fruchtbare sie war, das zeigte sich sofort: sie setzte ihn instand, in das Geheimnis des Baues einer Reihe komplizierter Verbindungen einzudringen und dem Kekuléschen Gedanken eines monozyklischen Gebildes den ebenso lebensfähigen Gedanken eines polzyklischen zur Seite zu stellen. Rein theoretisch war freilich dieser Gedanke — in seiner Anwendung auf ein Zweiringsystem — schon vorher ventilirt worden. Erlenmeyer hatte die Frage aufgeworfen, ob nicht vielleicht das Naphthalin zwei miteinander verschmolzene Benzolkerne darstellen könnte; nichts aber war geschehen, um durch Tatsachenmaterial dieser Papieridee Leben einzuhauen. Erst Graebe tat es: die Abwandlungsfähigkeit der Naphthachinone setzte ihn in den Stand, abwechselnd die eine und die andere Hälfte des Naphthalinmoleküls oxydativ abzusprengen, den zurückbleibenden Rest als Benzolabkömmling zu charakterisieren und so unumstößlich zu beweisen, daß wirklich das Naphthalin aus zwei Benzolringen zusammengesetzt ist. Und dann machte er noch einen Schritt weiter und führte in die Chemie den Typus eines trizyklischen Gebildes ein: das war das Anthracen. Auch hier führte der experimentelle Weg über ein Chinon, und zwar ein längst der Praxis bekanntes und für sie wichtiges Chinon, nämlich das Alizarin, zu dessen Bearbeitung sich Graebe mit Liebermann verband. Alizarin konnte zur Phthalsäure oxydiert, andererseits zum längst bekannten Anthracen reduziert, dieses endlich zu Anthrachinon oxydiert werden: das waren die drei Etappen, durch die die Natur des Anthracens klargelegt wurde, soweit wenigstens, daß die Gegenwart dreier Benzolringe bewiesen ward. Daß ihre Anordnung zunächst noch nicht in richtiger Weise gewählt wurde — es wurde nämlich der linearen die anguläre bevorzugt, die dem späteren erst von Graebe und zugleich von Fittig entdeckten Phenanthren zukommt. Dieser Umstand beeinträchtigt Graebes und Liebermanns Leistung ebensowenig, wie die kleinen Differenzen des von Graebe gewählten Chinonbildes im Vergleich zu dessen heutiger Formel. Mit welchem Eifer und mit welcher Geschwindigkeit diese experimentelle Aufgabe, die in das Jahr 1868 fällt, von den beiden Freunden gelöst wurde, kann man aus folgendem ersehen: am Freitag, den 21. Februar wurde von Graebe und Liebermann die Untersuchung begonnen, am Sonnabend und Sonntag wurde durchgearbeitet und am Montag den 24. Februar, also heute vor 43 Jahren bis 7 Uhr abends soweit gefördert, daß in der um 7½ Uhr beginnenden Sitzung der Chemischen Gesellschaft die Hauptresultate vorgetragen werden konnten.

An die dritte Etappe der Alizarin-Arbeit, die Oxydation des Anthracens zum Anthrachinon schloß sich gleich eine vierte an, in der die jungen Forscher in unerhörter Weise von Glück begünstigt wurden und die ihren Namen in aller Leute Mund brachte: sie führten in das Anthrachinon 2 Atome Brom ein, ersetzten sie durch 2 Hydroxylgruppen und — hatten das Alizarin in der Hand. Man weiß nicht, wenn man heute rückschauend die Verhältnisse betrachtet, ob man sich über diesen leichten Erfolg freuen, oder ob man wünschen soll, die Sache wäre nicht ganz so schnell und glatt verlaufen: die zähe Ausdauer, die Graebe später bei anderen Untersuchungen bewiesen hat, läßt es sicher erscheinen, daß er das Alizarin schließlich gefaßt hätte, auch wenn dies im ersten Anlauf nicht gelungen wäre und wer weiß, welche Fülle von wichtigen neuen Beobachtungen sich dabei für die Chemie

ergeben hätte; aber an sich war doch die Synthese des Alizarins, des ersten etwas komplizierter zusammengesetzten Pflanzenprodukts eine Tatsache von so großer Tragweite, daß ihr möglichst frühes und natürlich glattes Gelingen in vieler Hinsicht, wie wir weiter sehen werden, die nachhaltigsten Folgen hatte.

Wie ein fruchtbarer Boden neben schnell wachsenden Pflanzen, die schon bald durch Blütenpracht erfreuen, auch Gewächse von langsamer Entwicklung hervorbringt, so entsprang auch dem Graebe'schen Arbeitszimmer in der Berliner Gewerbeakademie noch mancherlei, was nicht sofort gleich dem Naphthalin, Chinon, Alizarin die Zeitgenossen verblüffte, aber doch Keime großer späterer Entwicklung in sich trug. Zwei Arbeiten seien hier besonders hervorgehoben: einmal die richtige Auffassung der Additionsprodukte aromatischer Verbindungen, die nach Graebe durch Sprengung der Doppelbindungen des Benzolkernszustandes kommen, eine Idee, die später unter anderen zur Grundlage des Studiums der hydroaromatischen Stoffe wurde und die wiederum gemeinsam mit C. Liebermann entwickelte Ansicht, daß der farbige Zustand durch eine dichtere Aneinanderlagerung von Atomen in kohlenstoffhaltigen Molekülen bedingt wird, eine Ansicht, die uns allmählich in Fleisch und Blut übergegangen ist, wenn wir auch heute noch einen Schritt weiter gemacht haben: wir wissen, daß nicht die dichte Lagerung an sich, sondern der dadurch bedingte Zustand unvollständiger Valenzabsättigung, wie er außerdem noch z. B. im Gombergschen Triphenylmethyl und im Wielandschen Diphenylstickstoff vorhanden ist, für die selektive Lichtabsorption die Verantwortung trägt. Eine ungemein wichtige Stütze für seine Ansicht konnte Graebe — allerdings erst später im Leben — erbringen, als es ihm gelang, den ersten farbigen Kohlenwasserstoff hervorzubringen wo jede Beeinflussung der Lichtabsorption durch Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff wegfällt. —

Das Ergebnis der schöpferischen Berliner Jahre war ein gewaltiges: für Graebe selbst, für die chemische Wissenschaft und für unsere chemische Industrie. — In der Behauptung, daß es unersetzliche Menschen nicht gibt, steckt wohl ein richtiger Kern und wir wollen gern glauben, daß, wenn es unserem Graebe nicht beschieden gewesen wäre in der zweiten Hälfte der sechziger Jahre zu zeigen, was Chinonkörper, was Naphthalin und was Anthracen sind, diese Fragen früher oder später von anderer Seite richtig gelöst worden wären. Wer aber weiß, von welchen Zufälligkeiten oft der Erfolg einer chemischen Arbeit abhängt, der wird sich die Frage vorlegen, ob die Sache nicht recht lange hätte dauern können und ob nicht die fruchtbare Arbeit, die auf den von Graebe geschaffenen Grundlagen im Gebiete der aromatischen Verbindungen nunmehr einsetzen konnte, nicht recht lange verzögert worden wäre. Und wenn wir bedenken, wie reichlich — vielleicht sogar für manchen Geschmack allzu reichlich — die Ernte eines jeden Jahres seither gewesen ist, so können wir unschwer errechnen, was eine Verzögerung dieser Entwicklung auch nur um wenige Jahre für die chemische Wissenschaft bedeutet hätte. Das Sprichwort: Zeit ist Geld, trifft vielleicht auf kein Gebiet naturwissenschaftlichen Schaffens so zu, wie auf das der organischen Chemie in der zweiten Hälfte des verflossenen Jahrhunderts.

Aber Geld, bares Geld bedeuteten Graebe's Laboratoriumsversuche in direktestem Sinne für unsere Volkswirtschaft und Industrie. Des Alizarins nahm sich bald — in einer Weise die zu bekannt ist, um darauf hier näher einzugehen — eines unserer führenden Werke, die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, an, die am Arbeitstisch des Wissenschaftlers durchgeführte Synthese ließ eine Übertragung ins Große zu und wurde so zum Markstein in der Entwicklung der deutschen Industrie: daß ein planvoll nach wissenschaftlichen Prinzipien in kleinem Maßstabe durchgeführter Prozeß auch zu einem technischen Prozeß von gewaltigen Dimensionen werden kann, wurde hier zum erstenmal erwiesen und bildete den Ausgangspunkt für die wunderbare industrielle Entwicklung, um die uns die Welt erst bewundern, dann beneiden und schließlich hassen gelernt hat. Der Kranz von industriellen Werken, der auch die alte Kaiserstadt hier am Main umgibt, läßt sich — ohne Übertreibung — auf Graebe's bescheidenes Berliner Arbeitszimmer in der Klosterstraße als Urzelle zurückführen.

Und Graebe selbst, was bedeuteten für ihn die Errungenschaften der vier Berliner Jahre? Zunächst die Grundlagen des weiteren wissenschaftlichen Schaffens. Wie ein Sturzbach brach sich in der Berliner Zeit die Flut seiner Gedanken Bahn durch ein felsiges Geiste, um dann in einen breiten ruhigeren Strom übergehend, weite Strecken Neuland zu bewässern. Aber das war nicht die einzige Folge. Der technische Ausbau der Alizarinsynthese, deren volkswirtschaftliche Bedeutung übrigens Graebe und Liebermann von Anfang an völlig klar erkannten, brachte Graebe in innige Berührung mit der Industrie und ihren Vertretern und drückte seinem weiteren Schaffen einen besonderen Stempel auf. Nicht daß er von da ab Problemen nachgejagt wäre, die fabrikatorischen Gewinn versprachen, oder sich gar an der Fabrikation selbst beteiligt hätte. Das tat er nicht; er verband sich aber freundschaftlich mit der Industrie und schuf den Typus des deutschen chemischen Gelehrten, dem die Industrie gern zur wissenschaftlichen Untersuchung mancherlei aus ihrem Betrieb überläßt, wohl wissend, daß der Erfolg dieser wissenschaftlichen Arbeit ihr schließlich in der einen oder anderen Form zugute kommen wird. Viele seither im Deutschen Reich sind diesen Weg gegangen — zum Vorteil für sich und zum Vorteil für die Industrie: Adolf Baeyer, Emil Fischer, Ludwig Knorr, Paul Friedländer, Carl Harries und nicht zuletzt Graebe's Jugend-

freund und Arbeitsgenosse Liebermann, dessen schönste und reifste Frucht seines Lebens, die Untersuchung der Zimtsäuren durch sein freundschaftliches Verhältnis zur Braunschweiger Chininfabrik genau so gefördert worden ist, wie es bei Graebe mit zahlreichen Untersuchungen der Fall war, die er von 1869 ab auf Anregung und zum Teil in Gemeinschaft mit Caro, Brunek, Glaser, Bohn und anderen bedeutenden Männern aus dem Kreise der deutschen Industrie ausführte. —

Eine ganz besondere Rolle unter diesen Untersuchungen spielt eine Arbeit, die — wenn auch etwas später entstanden — doch unmittelbar an das Alizarin anknüpft, zugleich aber in ganz neue Gebiete der Chemie, die der stickstoffhaltigen Ringkörper hertüberleitet: das ist die Untersuchung des Alizarinblaus. In Ludwigshafen war bei Färbeversuchen die mit Alizarin und nitriertem Alizarin bei Gegenwart von Glyzerin unter dem Einfluß von Schwefelsäure vor sich gehende Veränderung wahrgenommen worden, Brunek hatte auch das neu entstandene Produkt isoliert, aber Graebe klärte es auf: er zeigte, daß es einen an den Alizarinkomplex angeschlossenen Pyridinring enthält, er verwandelte es in Anthrachinolin und es ergab sich, daß es mit Hilfe des Glyzerins möglich ist, einer aromatischen Base die zur Bildung des Chinolinringes nötige Dreikohlenstoffkette darzubieten — eine Methode, die später von Königs und Skraup in so fruchtbare Weise ausgebaut worden ist. —

Die Alizarinblau-Untersuchung entstand nicht mehr in Berlin, sondern in Genf: im Jahre 1869 ging Graebe als Privatdozent nach Leipzig, kurz darauf als Professor nach Königsberg und Ende der siebziger Jahre führte ihn das Schicksal vom nebligen Kurischen Haff zum sonnigen Genfer See. Hier blieb er, der große organische Nachfolger des großen Anorganikers Marignac fast drei Jahrzehnte lang. Hier ging seine experimentelle Arbeit in die Breite, hier kamen zahllose frühere Keime zur Entfaltung. Seine Untersuchungen im einzelnen durchzunehmen, auch nur alles Wichtigere zu erwähnen, ist für uns hier unmöglich, beträgt doch die Zahl der experimentellen Arbeiten — abgesehen von unzähligen Dissertationen — über 200. Nur allgemein sei hier gestattet, auf Ursprung, Zusammenhang und Auswirkung der Hauptuntersuchungsreihen einen Blick zu werfen.

Wie sich die schon erwähnten Berliner Erstlingsarbeiten von wenigen Gesichtspunkten, richtiger gesagt von einem, der Chinonauf-fassung heraus folgerichtig entwickelt haben, so zeigt auch die nachfolgende langjährige Produktion ein organisches Wachstum; plötzliche unvermittelte Einfälle sehen wir kaum, aber ein andauerndes Verfolgen des einmal in Angriff Genommenen, ein zähes Abringen der verschiedensten Seiten dem einmal gewählten Thema. Es gibt eine große Anzahl von Forschern, die jahre- und jahrzehntelang ein einmal betretenes Gebiet nicht wechseln. Viele tun es, weil ihnen — wir wollen es ruhig eingestehen — beim besten Willen nichts Neues mehr im Leben einfällt, nur wenige, weil die einmal mit richtigem Instinkt angeschlagene Wasserader sich als unversiegbare erweist und zum Abzapfen stets neuer geistiger Schätze lockt. So ging es Emil Fischer, der bis zum letzten Atemzug immer wieder zum schönsten Kapitel seiner Lebensarbeit, den Kohlenhydraten, zurückkehrte, und so ging es in vieler Hinsicht auch Graebe.

Als er mit den Chinonen der Benzol-, Naphthalin- und Anthracenreihe näher bekannt geworden war, da hielt er Umschau, ob nicht weitere Stoffe bekannt seien, die gleichfalls Chinoncharakter haben und blieb bei zweien stehen: dem Euxanthon, das im Organismus der Wiederkäuer aus einer auch heute noch unbekannten Urssubstanz der Blätter des Mangobaumes entsteht und dem Diphthalyl, das im Reagenzglas aus dem Chlorid der zweibasischen Phthalsäure durch Wegnahme des Chlors erhalten worden war. Keines erwies sich als Chinon, aber der Gegenstand wurde weiter verfolgt. Die Euxanthonversuche führten zur Bearbeitung der phenylierten Salizylsäure, des Xanthons, des geschwefelten Xanthons, der hydroxylierten mit dem Euxanthon isomeren Xanthone, endlich zur Synthese des Euxanthons selber, womit von Graebe zum zweitenmal ein Naturfarbstoff künstlich erhalten worden war. Wenu auch der Farbstoff selber viel weniger wichtig als das Alizarin ist und die Xanthongruppe, der es angehört, geringere Bedeutung als die Gruppe der Anthracenverbindungen besitzt, so ist die Synthese des Euxanthons mit der jahrelangen vorbereitenden Arbeit als chemische Leistung zweifellos höher als die Synthese des Alizarins zu bewerten, und unwillkürlich drängt sich die schon einmal aufgeworfene Frage auf, welche — bis jetzt vielleicht noch nicht gehobenen Schätze im Anthracengebiet Graebes Meisterhand entdeckt hätte, wenn die Alizarinsynthese nicht auf den ersten Antrieb gelungen wäre und ein weiter Umweg eingeschlagen werden müssen.

Ganz ungemein reizvoll ist es für einen Chemiker, zu verfolgen, welche Arbeitsgebiete für Graebe durch das Studium des Diphthalyls erschlossen wurden, das er sehr bald als nicht in die Gruppe der Chinone fallend erkannte, dem er aber eine Reihe von Jahren hindurch seine Arbeitskraft widmete. Als die unsymmetrische Struktur des Diphthalyls offenkundig wurde, wurde er zum näheren Studium der Phthalsäure und ihrer Ester geführt, daraus ergab sich das Studium des Phthalinids, seine Überführung in Phthalimid und — nach einer weiteren Reihe von Jahren — die Untersuchung des Auramins und anderer analoger Verbindungen vom Imidketontypus, die im Molekül denjenigen doppelt gebundenen Imidkomplex enthalten, den Graebe nicht ganz im Einklang mit unseren heutigen Anschauungen in dem nach seiner Ansicht unsymmetrisch gebauten Phthalimid annahm. Diese

Auffassung des Phthalimids hat auch eine Arbeit hervorgebracht, die geschichtlich von Interesse ist. Im Jahre 1884 versuchte Graebe, das am Stickstoff methylierte Phthalimid durch Umformung des Moleküls in ein bicyklisches Gebilde zu verwandeln mit dem Atomskelet des damals noch unbekannten, von Graebe aber offenbar für existenzfähig gehaltenen Isochinolins. Der Versuch gelang nicht, sehr bald darauf, nämlich nach einem Jahr, wurde aber das Isochinolin wirklich im Teer entdeckt und noch ein Jahr später von Gabriel, dessen Arbeiten über Phthalsäurederivate überhaupt so nahe die Graebeschen streifen, künstlich dargestellt. Wie wichtig es seither als Stammsubstanz zahlreicher Alkaloide geworden ist, ist zur Genüge bekannt. Dem Naphthalin und dem Anthracen hat Graebe nach seinen ersten bahnbrechenden Untersuchungen verhältnismäßig nicht viel Beachtung geschenkt, aber doch noch mancherlei Wertvolles in diesen Gebieten entdeckt: auf seine Untersuchungen geht im wesentlichen die Erkenntnis der viel größeren Reaktionsfähigkeit der Naphthale im Vergleich zu den Phenolen zurück, ihm verdanken wir die genaue Feststellung der interessanten Tatsache, daß in Dinitronaphthalinen unter bestimmten Bedingungen eine Nitrogruppe in den Nitrosonaphtholkomplex übergeht, eine wie mir scheint noch sehr ausbaufähige Erscheinung.

Auch dem Gebiet der Farbstoffe hat Graebe weniger Arbeit gewidmet, als man es eigentlich von dem Entdecker des künstlichen Alizarins und des Euxanthons hätte erwarten sollen. Wohl hat er Farbstoffthemen verschiedentlich in Angriff genommen — außer dem bereits erwähnten Auramin waren es z. B. Polyoxyanthracinone, Galloflavin, Benzoingelb, einfache Oxyketonfarbstoffe, die Versuche auf diesem Gebiet tragen aber einen mehr zufälligen Charakter und waren meist durch Anregungen bedingt, die von befreundeter technischer Seite an ihn herantraten. Eine Farbstoffuntersuchung ist aber von größter Bedeutung und wird bleibenden historischen Wert beibehalten: das ist die Untersuchung über Rosolsäure, zu der er sich mit Caro, oder — um gerecht zu sein, zu der sich mit ihm Caro verband. Gegenüber älteren Ansichten verhalfen die beiden Forscher — der Wissenschaftler und der Techniker — der Ansicht zum Durchbruch, daß dem Rosanilin und der genetisch mit ihm verknüpften Rosolsäure ein zusammehängendes nicht durch Sauerstoff oder Stickstoffatome zertrenntes Kohlenstoffskelett zugrunde liegt, diesen zu grunde liegenden Kohlenwasserstoff konnten sie aber nicht fassen. Das gelang erst ganz kurze Zeit darauf (1876) dem Vetterpaar Emil und Otto Fischer und so bilden beide Untersuchungen die Grundlage für die richtige Erkenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe, die bis in die letzte Zeit eine, praktisch kann man vielleicht sagen sinkende, theoretisch aber immer mehr sich steigernde wichtige Rolle gespielt haben.

Wohl am bedeutungsvollsten in der ganzen langen nachberlinischen Zeit erscheint uns der große Komplex von Graebes Arbeiten, welcher Verbindungen polyzyklischer Art zum Gegenstand hat: sie fesselten ihn jahrzehntelang so, wie in der Jugendzeit das Naphthalin und das Anthracen. Von dem Umfang dieser Arbeiten können wir uns ein Bild machen, wenn wir uns daran erinnern, daß er der Entdecker des Phenanthrens, Pyrens, Akridins, Carbazols ist, daß er Abbau, Umformungen und Synthesen sowohl dieser Stoffe, als auch einiger weiterer von anderer Seite entdeckter, so des Fluorens, Chrysens, Picens, Acenaphthens durchgeführt hat. Ihn als Entdecker der vier erstgenannten zu bezeichnen, ist vielleicht nicht ganz richtig: gefunden waren sie zuerst wo anders, in fabrikatorischen, sich mit dem Steinkohlenteer befassenden Betrieben, für deren hochsiedende Fraktionen das Interesse rege geworden war, als sich dank Graebe und Liebermann gezeigt hatte, wie wertvoll das Anthracen nach der Veredelung wird. Aber diese Substanzen kamen wie chemische Rätsel zu ihm auf den Arbeitstisch geflogen, um von ihm entziffert zu werden und wem hätte in der Tat eine solche Untersuchung mit mehr Aussicht auf Erfolg anvertraut werden können, als ihm, wohl dem besten Kenner dieses Gebietes. An die analytische Untersuchung schloß sich in der Regel der oft in mühsamster Weise durchgeführte Abbau, dann kamen die synthetischen Versuche und endlich die Darstellung von Scharen von Abkömlingen. Ganz außerordentlich große Gebiete der Forschung sind durch Graebes nach dieser Richtung geleistete Arbeit erschlossen worden, Gebiete, die noch längst nicht ausgebeutet sind und in denen die Chemie noch jahrelang mit Nutzen wird arbeiten können; auch die Industrie hat vielfach schon die höher siedenden Bestandteile des Teers zum Ausgangspunkt wichtiger neuer Kunststoffe gemacht: wer hier in Frankfurt denkt dabei nicht an das prachtvolle aus Carbazol entstehende Hydronblau, das in Mainkur das Licht der Welt erblickt hat oder an die Akridinfarbstoffe, unter denen Paul Ehrlichs genialer Blick auch medizinisch wichtige Glieder entdecken konnte.

Was in diesen Arbeiten Graebes in methodischer Beziehung ganz besonders in den Vordergrund tritt, das ist der bei höherer Temperatur von ihm angewandte Dehydrierungsprozeß: Komplexe mit geringer Ringzahl pflegte er mit seltener Virtuosität durch Wegnahme von Wasserstoff in Komplexen mit größerer Ringzahl zusammenzufügen — ein Vorgang, der wohl auch im Teer die Bildung zahlreicher vielgliedriger Ringsysteme bedingt. Aber Graebe war nicht einseitig. Auch der umgekehrte Vorgang, die künstliche Zufuhr von Wasserstoff in mehr oder weniger hochmolekularen Gebilden zog er in den Kreis seiner Arbeitsmethoden, allerdings in früheren Jahren, in denen er z. B. die Hydrierungsprodukte des Naphthalins, Carbazols, Akridins usw. genau untersuchte, viel, viel mehr als in der

späteren Periode, wie denn überhaupt die-e Arbeitsrichtung in der organischen Chemie eine Zeitlang eine Unterbrechung erfahren hat. Sie ist neuerdings, wie bekannt, durch die Entdeckung der katalytischen Hydrierungsmethoden neu belebt worden und wenn es, wie ich es eingangs getan habe, erlaubt ist, von einem gewissen Wendepunkt der organischen Chemie überhaupt zu sprechen, so trifft diese Charakteristik ganz besonders auf die Chemie des Teers zu; nicht nur sind wir bestrebt, wohldefinierte Stoffe, die wir fertig aus dem Teer herausbringen, zu hydrieren, sondern auch ihre Bildung durch Variation der Destillationsbedingungen der Kohle über haupt zu verhindern. Es ist zu hoffen, daß es so möglich sein wird, festzustellen, aus welchen Bestandteilen des Pflanzenleibes die der Wissenschaft von Graebe zuerst signalisierten Stoffe wie Caibazol, Akrin usw. sich überhaupt bilden.

Technische Fortschritte, wenn sie für die Laboratoriumspraxis von Bedeutung waren, verfolgte Graebe stets mit besonderer Aufmerksamkeit. Und so war sein Laboratorium wohl das erste, in welchem das Methylsulfat eine Anwendung für wissenschaftliche Zwecke gefunden hat. In diesem Reagens erkannte er, schon in höherem Alter stehend, bald ein Mittel, daß ihm Aufgaben aus einem Gebiet zu lösen gestattet, welchem er seine erste Kraft gewidmet hatte — dem Gebiet der Methylierung von phenolischen Hydroxylgruppen in Stoffen verschiedenster Art — und so entstand eine recht ansehnliche Reihe von Arbeiten, die in geschicktester Weise Methylierungsprobleme löste und ihm auch die Synthese einiger Naturstoffe (z. B. der Syringa- und Sinapsäure) ermöglichte. Damit aber schloß sich der Kreis seiner Experimentalarbeiten. Zum Ausgangspunkt seiner wissenschaftlichen Laufbahn zurückgekehrt, wandte er sich — 65jährig — vom Laboratoriumstisch ab, nachdem er ein experimentelles Lebenswerk vollbracht hatte, groß an Umfang, groß durch die Tiefe der Gedanken, groß auch dadurch, daß alles von ihm Beobachtete sich durch absolute Zuverlässigkeit auszeichnet und niemals einer Korrektur bedurfte.

Mit der Aufzählung der Experimentalarbeiten, die Graebe in den Laboratorien von Berlin, Leipzig, Königsberg und Genf ausgeführt hat, sind aber die Leistungen der besten Jahre seines Lebens nur unvollständig charakterisiert. Gelegentlich der für ihn in Kassel vor 18 Jahren veranstalteten Feier sagte er selber, der Unterricht habe in seinem Leben eine fast noch größere Rolle als das Forschen gespielt und welche Summe von Arbeit er in der Tat der Unterrichtstätigkeit gewidmet hat, das kann man ermessen, wenn man die Frequenzlisten des Genfer Laboratoriums durchmustert und die Zahl der daraus hervorgegangenen Dissertationen in Betracht zieht. Aber die Menge der Arbeit tat es noch nicht, es kam noch etwas anderes hinzu. Selber habe ich leider nie zu Füßen unseres Jubilars gesessen, aber aus den Erzählungen seiner Schüler kann ich unschwer entnehmen, daß Graebe als Lehrer in schönster Weise die Traditionen der Bayerschen Schule verkörperte. Erziehung zur absoluten wissenschaftlichen Wahrhaftigkeit auf der einen, zum selbständigen chemischen Denken auf der anderen Seite, zwangloser von Geheimniskrämerie freier Verkehr zwischen dem Meister und den Schülern, das werden die Hauptelemente gewesen sein, aus denen sich die Atmosphäre in den Laboratorien zusammensetzte, in denen Graebe das Szepter führte und aus denen zahlreiche Chemiker praktischer und wissenschaftlicher Richtung hervorgegangen sind. Schultz, Guye, Pictet, Ullmann — um nur einige Namen zu nennen — fingen schon früh unter ihm zu arbeiten an, Decker, Kehrmann u. a. kamen schon in reiferem Alter zu ihm, sind aber zweifellos bis zum gewissen Grade in ihrer Arbeitsrichtung auch mit beeinflußt worden. Denn das ist ja das wunderbar Verlockende an einer wissenschaftlichen Atmosphäre, wie sie Leute von Graebe's Schläge schaffen, daß bei dem regen Gedankenaustausch eine strenge Scheidung der Denkgebiete des einzelnen nicht aufrecht erhalten bleibt und wie im Induktorium ein elektrischer Funke von Mann zu Mann springt. Anregungen schaffend und schlummernde Gedanken auslösend. Wohl dem, der sich eine solche Umgebung zu schaffen versteht. — Wenige Jahre nach der Kasseler Feier seines 25jährigen Genfer Jubiläums trennte sich Graebe von experimenteller Forschung und Lehrtätigkeit. Mit den meisten Ehren überschüttet, welche gelehrt Ge-sellschaften des In- und Auslandes zu vergeben hatten, verließ er die Schweiz und zog nach Frankfurt, da wo er im Jahre 1841 — heute vor 80 Jahren — geboren ward. Aber nicht ruhiger Beschaulichkeit sollte das Frankfurter Dasein gewidmet sein; das, wozu ihm wie so vielen Berufskollegen die äußeren Umstände des Lebens keine Zeit gelassen hatten, die literarische Tätigkeit, die trat jetzt in ihre Rechte. Ihr Niederschlag war erst eine schöne Biographie Berthelots, dann ein längerer Aufsatz über Avogadro und seine Theorie und endlich vor einem Jahre überraschte der 79jährige die wissenschaftliche Welt mit einem groß angelegten Werk, das zu schreiben er wie selten einer berufen war: der „Geschichte der organischen Chemie“. Sie fängt mit Scheele an und bringt auf Grund minutiöser und kritischer Quellenforschung den Werdegang der Verbindungen des Kohlenstoffs — leider aber nicht bis zur Jetzzeit, sondern nur bis zum Anfang der achtziger Jahre. Die Fortführung bis zur Gegenwart war ihm unmöglich und wurde einem jüngeren Fachgenossen überlassen.

Ob damit die wissenschaftlichen Gaben Graebe's zu Ende sind, ob er uns nicht doch noch, wenn auch kein größeres Werk, so doch kleinere Aufsätze kritischen und historischen Inhalts bescheren wird? So sehr wir uns darüber freuen würden, so wollen wir in unseren Wünschen nicht unbescheiden sein und von dem, der uns so viel

gegeben hat, nicht noch mehr verlangen. In Ehrfurcht wollen wir uns vor dem heute das neunte Jahrzehnt beginnenden Forscher verbeugen und ihm tiefgefühlten Dank für alles das sagen, was die Chemie als dauernden kostbaren Besitz von ihm hat.

[A. 48.]

Rundschau.

Über die Ausnützung der Torfmoore hielten auf der ersten Württ. Technikerwoche drei Fachleute, ein Geologe (Prof. Sauer), ein Ingenieur (Oberbaurat Canz) und ein Chemiker (Dr. Schikler) Vorträge, um deren Drucklegung sich im Auftrage des Verbandes technischer Vereine Württembergs Herr Dr. Silbereisen sehr verdient gemacht hat.

Die Vorträge sind im Verlag von Wittwer in Stuttgart 1920 erschienen. Sie geben über das geologische Vorkommen, die Bildungsweise der Torfmoore, über ihre Ausnützung und Verwertung eingehend Auskunft, so daß sie von Interessenten sicher gerne gekauft werden.

Die Verwertung des Ölschiefers wurde anlässlich der Tagung der ersten württembergischen Technikerwoche von geologischer, chemischer und bautechnischer Seite in sehr interessanten Vorträgen von Prof. Dr. Sauer, Prof. Dr. Grube, Bauinspektor von der Burchard und Prof. Dr. Schmidt behandelt.

Diese Vorträge sind im Verlag von Wittwer, Stuttgart 1920 erschienen. Dr. Silbereisen bemerkt mit Recht in einem Vorwort zu diesen Vorträgen, daß eine endgültige Lösung der Ölschieferfrage durch diese Vorträge natürlich nicht herbeigeführt werden könne, daß es aber geboten erschien sei, die wissenschaftlichen Tatsachen und Versuche einmal zusammenzufassen, um ein einigermaßen klares Bild über den Stand der Ölschieferverwertung zu bekommen. Deshalb hat der Verband technischer Vereine zweifellos mit der Veröffentlichung dieser Vorträge einem bestehenden Bedürfnis abgeholfen. Allen denen, die sich für dieses Problem von der geologischen, chemischen, feuerungs- und bautechnischen Seite, in letzterer Hinsicht bezüglich der Verwertung der Schläcke zu Bausteinen interessieren, kann das Studium dieser vier Vorträge auf das wärmste empfohlen werden. Der Chemiker insbesondere wird in dem Vortrage von Prof. Grube, der sich wissenschaftlich und praktisch mit der Lösung dieses Problems in eingehender Weise befaßt hat, viel Wissenswertes finden. Er betont, daß die Erzeugung aller drei Produkte (Schieferöl, Kraftgas und Bausteine) das Ziel des gemeinsamen Strebens sein müsse. Wenn dies geschehe, so werde eine industrielle nutzbringende Verwertung der Ölschieferlager wohl möglich sein.

Personal- und Hochschulnachrichten.

Prof. Dr. Borutta, der Leiter des physiologisch-chemischen Laboratoriums am Krankenhaus Friedrichshain, hat von der medizinischen Fakultät der Universität in Barcelona die Einladung erhalten, dort Gastvorlesungen auf dem Gebiete der Physiologie und Pharmakologie zu halten.

Dem Verlagsbuchhändler Leo Jolowicz, Inhaber der Akademischen Verlagsgeellschaft und der Buchhandlung Gustav Fock in Leipzig, ist wegen seiner Verdienste um die Herausgabe und Vermittlung wissenschaftlicher, insbesondere chemischer und physikalischer Literatur, von der Technischen Hochschule in Karlsruhe die Würde eines Dr.-Ing. h. c. verliehen worden.

Es wurden ernannt: George D. Mc. Laughlin zum Direktor des neuen Forschungsinstituts für Kolloidechemie am College of Engineering der Universität von Cincinnati. Das Institut ist von dem Tanners Council of the United States errichtet worden; Dr. Orton, Prof. der Chemie am University College von North Wales zum Mitglied der Royal Society in London; Geh.-Rat Prof. Dr. Th. Paul in der Sitzung der Societad de Fisica y Química zu Madrid vom 10. 3. d. J. zum Ehrenmitglied der Gesellschaft.

Gestorben sind: Ing.-Chemiker G. Martinelli in Ferrara. — Ing.-Chemiker U. Rossi, Prof. der Chemie am Technischen Institut in Varese, am 13. 2. im Alter von 48 Jahren. — Dr. J. Zuntz, Berlin, Aufsichtsratsmitglied der A.-G. Johannes Jägerich, Charlottenburg am 19. 3.

Aus anderen Vereinen und Versammlungen. Bund angestellter Chemiker und Ingenieure.

Zu dem Reichsrahmentarif für naturwissenschaftliche und technische Angestellte mit Hochschulbildung der chemischen Industrie ist von dem Bund angestellter Chemiker und Ingenieure und dem Arbeitgeberverband der chemischen Industrie ein Zusatzvertrag abgeschlossen worden, der die Übergangsbestimmungen betr. Karenzklause genauer präzisiert und ferner Vereinbarungen über die Nennung des Erfindernamens enthält, da nach dem jetzigen Patentgesetz die im Reichstarif vereinbarte Nennung des Erfinders im Patent nicht möglich ist. Der Zusatzvertrag ist mit einem Kommentar im Druck erschienen und zum Preise von 50 Pf. auf der Geschäftsstelle des Bundes Berlin W 35, Potsdamer Str. 36, zu erhalten.