

Es läßt sich demnach durch dieses Verfahren die Lauge nicht unerheblich an Calciumbisulfit und freier schwefliger Säure anreichern. Jedoch befindet sich eine derartige Lösung, wie die nachfolgenden Versuche lehren, im Zustand der Übersättigung. Wurde nämlich die Lauge vom Bodenkörper Calciumbisulfit abdekantiert (in ein Gefäß von gleicher Temperatur), und dicht verschlossen bei konstanter Temperatur sich selbst überlassen, so entwickelte sich nach und nach ein Überdruck bis zu 40 mm. Dieser wurde schließlich durch Öffnen des Hahnes H ausgeglichen, und jetzt die Lösung unter Atmosphärendruck bei offenem Hahn 30 Stunden stehengelassen. Die Titration ergab, daß die Gesamtsäure auf 9,72% gesunken, also um 1,01% vermindert war. Dieser Verlust setzt sich zusammen aus 0,66% gebundener und 0,35% freier Säure. Das Verhältnis ist gleich 1,78, also dasselbe, wie es sich nach Einleiten der schwefligen Säure unter Druck ergeben hatte, nicht gleich 2,03 der Zahl, die den Gleichgewichtsverhältnissen bei normalem Druck entspricht, und die man auch hier wieder hätte erwarten können. Dabei ist besonders hervorzuheben, daß während des Verlustes der Lösung an freier Säure, wobei ja, wie betont, auch die gebundene Säure abnimmt, aus der Lösung Calciumsulfit als Bodenkörper wieder ausgeschieden wird. Bei weiterem zwölfstündigen Stehen nahm die gesamte Säure abermals ein wenig, um 0,36% ab, jedoch blieb auch hier weiter der Quotient 1,78.

Der eben dargestellte Versuch wurde entsprechend auch noch bei 29° und 33° ausgeführt, um eine mögliche Abhängigkeit der gefundenen Verhältnisse von der Temperatur zu erfassen.

Die beobachteten Zahlen sind aus den Tabellen IIIa und b ersichtlich:

Tabelle IIIa.
Temperatur: 29°.

Gesamte SO ₂	Freie SO ₂	Gebundene SO ₂	Quotient
6,32	2,10	4,22	2,0
10,32	3,56	6,76	1,89
Nach 24 Stunden:			
9,65	3,30	6,35	1,92
Nach 48 Stunden:			
8,25	2,73	5,52	2,02

Tabelle III b.
Temperatur: 33°.

Gesamte SO ₂	Freie SO ₂	Gebundene SO ₂	Quotient
6,53	2,11	4,42	2,10
8,30	2,78	5,52	1,91
9,25	3,12	6,12	1,89
9,90	3,41	6,49	1,90

Der Höhepunkt der Aufnahmefähigkeit war bei diesem Versuch noch nicht erreicht, doch genügte es uns, den Quotienten 1,90 gegen 2,10 am Anfang erreicht zu haben. Nun wurde wieder abdekantiert, und die Lauge bei konstanter Temperatur mit offenem Hahn sich selber überlassen. In den nächsten 48 Stunden änderte sich die Lauge folgendermaßen:

Gesamte SO ₂	Freie SO ₂	Gebundene SO ₂	Quotient
8,2	2,7	5,5	2,04
Nach weiteren 12 Stunden:			
7,9	2,55	5,34	2,09

Diesmal hatte die Lauge fast dieselbe Zusammensetzung wie am Anfang des Einleitens, nur mit einer um 1,37% höheren Konzentration der Gesamtsäure, wovon 0,44% auf die freie und 0,93% auf die gebundene SO₂ fallen. Diese Beobachtungen erlauben folgenden Schluß zu ziehen:

Sättigt man eine bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht befindliche Lauge mit schwefliger Säure, so erhält man sowohl eine Anreicherung an gebundener wie an freier Säure. Das Verhältnis dieser beiden Komponenten verschiebt sich mit sinkender Temperatur zugunsten der freien Säure.

Zusammenfassung.

1. Es wurde, um die Verhältnisse bei der Bildung der Sulfitlauge zu klären, das Gleichgewicht zwischen schwefliger Säure und Calciumbisulfit in einem als Bodenkörper Calciumsulfit enthaltenden Systeme in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration der freien schwefligen Säure festgestellt.
2. Es ergab sich, daß in diesem Systeme bei jeder Temperatur und unabhängig von der Konzentration der ursprünglichen schwefligen Lösung der Quotient gebundene durch freie Säure konstant ist und 2 beträgt.

3. Die Menge des gebildeten Bisulfits und der freien schwefligen Säure wächst mit fallender Temperatur. Hierbei tritt jedoch eine Anomalie insofern ein, als in dem Bereich zwischen 30 und 22° Schwankungen auftreten, die zu einer unverhältnismäßig großen Steigerung des Gesamtgehaltes führt, welche bei 26° ihren Höhepunkt erreicht. Bei dieser Temperatur liegt das Maximum der Löslichkeit des Calciumsulfits für den angegebenen Bereich.
4. Bis zu einem Gehalt der anfänglichen schwefligen Säurelösung von 6,5% ist der Quotient gebundene durch freie Säure unabhängig von der Anfangskonzentration. Die Verfolgung dieser Gesetzmäßigkeit bei noch höheren Konzentrationen versagte infolge experimenteller Schwierigkeiten.
5. Sättigt man eine bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht befindliche Lauge mit schwefliger Säure, so erhält man sowohl eine Anreicherung an gebundener wie an freier Säure. Das Verhältnis dieser beiden Komponenten verschiebt sich mit sinkender Temperatur zugunsten der freien Säure.

Freiburg i. B., Chemisches Institut, 27. Mai 1921.

[A. 110.]

Personal- und Hochschulnachrichten.

Ehrung: Generaldirektor der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Geh. Rat Prof. Dr. C. Duisberg, wurde der Ehrendoktor der Landwirtschaft der landwirtschaftl. Hochschule Berlin verliehen. C. Koettgen, dem stellvertretenden Vorsitzenden des Vorstandes der Siemens-Schuckert-Werke, wurde von der Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg in Anerkennung seiner Verdienste um die Entwicklung elektrischer Antriebe die Würde eines Dr.-Ing. e. h. verliehen.

Prof. Dr. phil. et med. Max von Laue von der Universität Berlin wurde der an der Hamburgischen Universität neuerrichtete Lehrstuhl für theoretische Physik angeboten. Prof. von Laue erhielt 1915 den Nobelpreis für Physik.

Dr. Fr. B. Power erhielt wegen seiner Forschungen auf dem Gebiete der organischen Chemie eine goldene Medaille von H. S. Wellcome, dem Gründer der Wellcome Chemical Research Laboratories, Washington, D. C.

Es wurden berufen: Geheimrat E. Abderhalden, der hervorragende Physiologe, an die Universität Basel, wo der verstorbene Professor für physiologische Chemie, Gustav v. Bunge, wirkte. Der dortige Lehrstuhl soll für Abderhalden erweitert werden und künftig hin das gesamte Gebiet der Physiologie umfassen; Allen E. Stearn, a. o. Prof. der Chemie an der Universität West-Virginia, Morgantown, W. Va., in gleicher Eigenschaft für das Fach der Elektro- u. physikalischen Chemie an der Universität Missouri, Columbia, Mo; Prof. Dr. Wasicky an die Universität in Belgrad zur Übernahme des Ordinariates für Pharmakologie u. Pharmakognosie.

Gestorben ist: Ing.-Chemiker A. Nydrle, o. Prof. der tschechischen Techn. Hochschule in Prag.

Verein deutscher Chemiker.

II. Nachtrag zu dem Bericht über die Hauptversammlung

Vgl. S. 209—230 u. 255—257.

Berichtigung:

Im Bericht über die Hauptversammlung, Fachgr. f. organ. Chemie (S. 227) muß es statt: „Vortrag Dr. A. Jonas, Breslau“ heißen: Privatdozent Dr. K. G. Jonas, Breslau: „Zur Kenntnis der Lignin- und Huminsubstanzen“. — Der Vortrag wird demnächst im Wortlaut in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

Fachgruppe f. Brennstoff- u. Mineralölchemie:

An den Vortrag von Prof. Dr. Fr. Fischer, Mülheim/Ruhr: „Die Entstehung und die chemische Struktur der Kohle“ (vgl. S. 217) schloß sich eine Diskussion an. Wir bringen in folgendem ein Referat über die Diskussionsrede von Dr. Helmut W. Klever zum Abdruck:

Er weist auf die große Bedeutung der neuen Experimente des Herrn Vortragenden für die Bitumenforschung hin, er kann sich jedoch mit seinen Schlüffolgerungen nicht einverstanden erklären und führt hierzu folgendes aus:

Man kann aus den chemischen Eigenschaften des bitumiinierten fossilen Materials nicht ohne weiteres einen sicheren Schluß auf die Natur des ursprünglichen Bitumensubstrates in seiner ehemals rezenten Form tun, insbesondere dann nicht, wenn so gewaltsame Reaktionsmittel zur Anwendung kommen, wie sie der Herr Vortragende zum vergleichenden Abbau von Stein- und Braunkohle, Torf usw. benutzt hat. Auch das Fehlen der Furanreaktion bei den Abbauprodukten der Steinkohle ist nicht beweisend für das Nichtmehrvorhandensein von Celluloseresten darin. Denn die vergleichenden Versuche des

Herrn Vortragenden haben eine deutliche Abnahme der Furanreaktion in der Reihe Holz → Torf → Braunkohle gezeigt, ganz ähnlich wie auch eine Abnahme des Methoxylgehaltes in derselben Reihenfolge von Holz über älteren Torf zur Braunkohle konstatiert worden ist. Diese Abnahme an nachweisbaren Atomgruppierungen mit steigendem geologischen Alter legt den Schluß nahe, daß diese schließlich ganz verschwinden können. Und dieser Fall ist bei Steinkohle eingetreten.

Derartige Beweise sind für die Frage, ob Celluloserest oder Ligninrest im Sinne des Herrn Vortragenden der hauptsächlichste Bestandteil unserer heutigen Kohle ist, nicht stichhaltig. Ein Kriterium hierüber gibt aber eine Arbeit von W. Schneider, die im Kohlenforschungsinstitut in Mülheim a. d. Ruhr ausgeführt worden ist.

Nach den Ausführungen des Herrn Vortragenden entstehen die Phenole des Steinkohlenteeres aus dem fossilen Ligninrest; andererseits sind die Huminsäuren des Torfes und der Braunkohle umgewandelte Ligninsubstanzen, sie sind Zwischenprodukte, welche später den Hauptbestandteil der Steinkohle bilden und die Phenole liefern. Diesen Anschauungen folgend muß man erwarten, daß auch die Huminsäuren als Ligninabkömmlinge bei der Schwelung einen phenolhaltigen Teer liefern. Diese Frage läßt sich aus der Arbeit von W. Schneider beantworten: Schneider trennte mitteldeutsche Schwefelkohle 1. in durch Extraktion isoliertes Bitumen (etwa 24% der Kohle), 2. in durch Natronlauge ausgezogene Huminsäuren (etwa 50% der Kohle) und 3. in einen unlöslichen Rückstand (etwa 10% unlösliche organische Substanz und 13% Asche, ber. auf Kohle). Diese sämtlichen Substanzen hat Schneider verschwelt. Er erhielt dabei das Resultat, daß das extrahierte Bitumen die größte Teerausbeute lieferte, und zwar etwa 75% der aus der Kohle erhältlichen Gesamtteerausbeute, daß ferner die unlösliche organische Substanz so viel Teerausbeute gab, wie den restlichen 25% der Gesamtteerausbeute entsprach, — daß aber die Huminsäuren sozusagen keinen Teer lieferten. Dies Resultat steht in vollkommenem Gegensatz zu den Anschauungen des Herrn Vortragenden. Freilich besaßen die Huminsäuren eine geringe Methylzahl. Diese aber, wie auch ihr festgestellter Stickstoffgehalt beruhen auf Adsorption von geringen Mengen Ligninrest und fossilem Eiweißrest, worauf W. Schneider in seiner Arbeit selbst hingedeutet hat. Der Hauptmethoxylgehalt der Braunkohle steckt in der unlös. org. Substanz. Hier ist also wahrscheinlich der Ligninrest noch vorhanden, und zwar neben Wachsresten und stickstoffhaltigen Eiweißresten. Er macht nur einen Teil der nur 10% der Braunkohle betragenden unlös. org. Substanz aus. Die Hauptmenge der Phenole des Steinkohlenteeres entstammt nach W. Schneider dem Harzanteile des Bitumens. Man muß also nach allem einen sehr starken Ligninschwind beim Bituminierungsprozeß annehmen.

Gleichzeitig drängt sich von selbst der Gedanke auf, daß die Cellulose die hauptsächlichste Muttersubstanz der Huminsäuren ist. Sie muß also im Gegensatz zur Ansicht des Herrn Vortragenden ein sehr beständiger Körper sein. Dies beweisen auch die neuen Torfuntersuchungen des Herrn Vortragenden, wenn man sie vom Standpunkte geologischer Zeiträume aus betrachtet. So konstatierte er im Velener Torf in 90 cm Tiefe, also in einer etwa 800—900 Jahre alten Schicht, noch 42% an Zuckerstoffen, und in 1,80 m Tiefe, also nach über 2000 jährigem Lagern, noch 28,5% daran. Aus dem schwarzen viel älteren, vielleicht Jahrzehntausendealten Lauchhammer Torf wurden noch 25,5—15,5% Zuckerstoffe mit wachsender Tiefe herausgelöst. Gleichzeitig nimmt der Prozentsatz an Huminsäuren allmählich zu. Man muß annehmen, daß die Cellulose eine enorm beständige Substanz ist! Daran ändern die Befunde von Rose und Lisse, die eine rapide Abnahme der Cellulose in einem vermodernden Baumstumpf unter der verbrennenden Wirkung des Sauerstoffs und der Fermentwirkung besonderer aeroben Bakterien an freier Luft konstatiert haben, gar nichts. Die Bedingungen des Zerfalls sind hier ganz andere.

Der Methoxylgehalt der Torfhuminsäuren beruht auf Adsorption von Ligninresten an hauptsächlich aus Cellulose hervorgegangene Huminsäuren, analog dem Befunde der Schneiderschen Arbeit.

Außen diesen Gründen gegen die Ligninhypothese des Herrn Vortragenden ist noch auf den Gegensatz zwischen dem durch die bisherigen Anschauungen vertretenen aromatischen Charakter des Lignins und dem hydroaromatischen Charakter des Steinkohlebitumens hinzuweisen. Vakuum- und T.-Teer enthalten nämlich fast nur hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und Basen. Es ist nicht erklärbar, wie die beiden ersten Produkte aus dem aromatischen Lignin hervorgehen sollten. Viel näher liegt es, sie sich aus fossilen Harzresten des Kohlebitumens im Hinblick auf die Schwelresultate, die man mit rezenten Harzen erhalten hat, und gemäß den Befunden der Schneiderschen Arbeit entstanden zu denken. Harzöl liefert aromatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, ein Tannol des Drachenblutharzes Phenole, wie z. B. Phenol. Im Einklang damit liefern die Harze der Braunkohle nach W. Schneider einen stark phenolhaltigen Teer. Diese Vorgänge stehen im Einklang mit der Beobachtung von Pictet, daß sich hydroaromatische Alkohole, die er aus Kohle mit Benzol extrahierte und auch im Vakuumteer aufwand, spontan in hydroaromatische Phenole umwandeln.

So scheint der Schluß berechtigt, daß die Cellulose den Hauptbestandteil, das Gerüst der Steinkohle bildet, daß Lignin nur noch in untergeordnetem Maße vorhanden ist, und daß fossiler Pflanzenharzrest neben wenig fossilem Wachsrest Bildner der Kohlenwasserstoffe und Phenole des Teeres sind.

Auch die Anschauung des Herrn Vortragenden, daß das Benzol des Steinkohlentees in seiner Hauptmenge durch Reduktion des aus den hydroaromatischen T.-Teerphenolen durch Abbau gebildeten Phenols entstehe, deckt sich nicht mit den Resultaten der Arbeiten von H. Klever und A. Eisenhut und W. Forschner. Hier wurde nämlich gefunden, daß die hydroaromatischen hochmolekularen T.-Teerphenole bei Erhitzung schon auf 350° unter Wasserabspaltung in asphaltartige Körper übergehen. (Aromatische Phenole entstehen nur in Spuren.) Der Vorgang könnte als eine gleichzeitig stattfindende Verätherung und Polymerisation gedeutet werden. Je höher erhitzt wird, um so unlöslicher in Lösungsmitteln werden die asphaltartigen Kolloide. Da sie eine Form annehmen können, die derjenigen des freien Kohlenstoffes im Koksteer gleicht, so ist wahrscheinlich, daß ihre Bildung im Koksofen bei der Zersetzung der primären Phenole viel schneller verläuft, als die erst bei 750° mögliche Reduktion der aromatischen sekundär entstandenen Phenole. Hohe Teerausbeute, hohe Phenolausbeute und Abwesenheit von freiem Kohlenstoff bei T.-Teer einerseits und niedrigere Teerausbeute, niedrigere Phenolausbeute und Vorhandensein von freiem Kohlenstoff bei Koksteer andererseits werden also durch Bildung von asphaltartigen Körpern bei der Temperatur des Koksofens erklärt. Zur Bildung großer Mengen aromatischer Phenole kommt es daher primär im Koksteer wahrscheinlich nicht. Und so werden auch die Benzol-Kohlenwasserstoffe größtenteils weniger durch Reduktion von aromatischen Phenolen entstehen, als durch Abbau der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffanteile des Harzbitumens der Kohle. Sehr wichtig ist natürlich die neue Erkenntnis, daß die Kohlenwasserstoffe teilweise auch aus Phenolen durch Reduktion entstehen können.

Hiermit beschließt Redner seine Ausführungen und weist noch einmal darauf hin, daß nach dem heutigen Stande der Bitumenforschung kein Anlaß zu der Annahme vorliege, die Kohle bestehe wesentlich nur aus fossilem Ligninrest.

Ludwig Knorrs Bestattung.

Am Nachmittag des 6. Juni, einem köstlichen, sonnigen Donnerstag, versammelten sich auf dem am Bergesabhang poesievolle gelegenen Nordfriedhofe von Jena Verwandte und Freunde des Dähingegangenen, um ihm die letzte Ehre zu erweisen. Die studentischen Korporationen mit umflorten Fahnen gaben der Trauergemeinde in der Kapelle des Krematoriums das akademische Gepräge. Zahllose Kränze und Palmenzweige schmückten den Sarg; Zeichen der Dankbarkeit und Verehrung, die sich Ludwig Knorr in reichstem Maße erworben hatte; das eiserne Kreuz am weißen Bande zeugte von dem unermüdlichen Wirken des Dähingegangenen für das Sanitätswesen im Weltkriege.

In seiner Gedächtnisrede zeichnete Herr Oberpfarrer Gramins ein lebensvolles Bild der Persönlichkeit des Verstorbenen; er schilderte seinen, von manchen besonders glücklichen Umständen begleiteten Lebensweg, seine künstlerischen Interessen, seinen goldenen Optimismus und seinen ausgeprägten Familiensinn, der ihn zugleich befähigte, seinen Schülern ein väterlicher Berater zu sein.

Den Dank der Universität Jena für Knorrs mehr als dreißigjähriges Wirken brachte der Rektor Geh. Kirchenrat Prof. Dr. Weinel zum Ausdruck. Den Forscher und Lehrer charakterisierte in sehr feinsinniger Weise namens der philosophischen Fakultät Prof. Dr. Linck, der zugleich dem verstorbenen Freunde die Abschiedsgrüße der Jenaer Kollegen nachrief. Als Vertreter der deutschen Chemischen Gesellschaft widmete Prof. Dr. Reisenegger dem langjährigen Vorstandsmitglied und früheren ersten Vorsitzenden einen Blumengruß. Sein Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker sprach Prof. Dr. B. Rassow den Dank der deutschen Chemiker aus; er hob hervor, daß Knorrs erste Entdeckungen einen Markstein in der Entwicklung der deutschen chemischen Industrie bildeten, da die Pyrazole sowohl für die pharmazeutische, wie für die Farbenindustrie von bahnbrechender Bedeutung gewesen seien; aber auch die rein wissenschaftlichen Arbeiten hätten in hohem Grade anregend auf die Technik gewirkt; dem begeisternden Lehrer, dem sonnigen Menschen, dem hilfsbereiten Freunde würden die deutschen Chemiker stets ein treues Andenken bewahren. Prof. Dr. Duden sprach im Namen der deutschen chemischen Industrie und der zahlreichen in ihr tätigen Schüler Knorrs; durch den streng wissenschaftlichen Geist und seine vorbildliche Persönlichkeit habe er für den Nachwuchs unserer technischen Chemiker und damit für unsere Industrie in vorbildlicher Weise gewirkt.

Prof. Dr. Schneider überbrachte den Dank der jüngeren Dozenten des Jenaer chemischen Laboratoriums. Für die Assistenten sprach Dr. Meyer. Vertreter der Chemikerschaft und der Studentenschaft gaben dem Dank der Studierenden für den begeisternden und wahrhaft väterlichen Lehrer in tief empfundenen Worten Ausdruck; noch kurz vor seinem Tode habe der Dähingegangene seinen Praktikanten versichert, daß sie für die Linderung der großen Not der Studenten stets auf seine Beihilfe rechnen könnten.

Nach den Segensworten des Geistlichen versank unter ergreifenden Geigentönen der Sarg, und was sterblich war an Ludwig Knorr wurde den Flammen übergeben.

Seine Trauerrede schloß der Pfarrer mit den Worten: „Tot ist nur, wer vergessen ist.“

Ludwig Knorrs Persönlichkeit und sein Werk werden nicht vergessen werden, so lange es eine Chemie gibt. Also wird er weiter leben!

R.