

achten sind, da sich seine Giftwirkung nach vorliegenden Untersuchungen von derjenigen des Äthylalkohols nicht oder nicht wesentlich unterscheidet¹⁵⁾.

Das aus dem Methyläthylketon dargestellte Methyläthylcarbinol leitet, seinen Eigenschaften entsprechend, selbstverständlich schon zu den leichter siedenden Fuselölen über und ist daher, sowohl an Stelle des technischen Amylalkohols, als auch spez. in Form seines Acetates überall da verwendbar, wo, wie bei der Herstellung von Tauchlacken, eine größere Flüchtigkeit des angewandten Lösungsmittels Vorbedingung ist. Daß sich auch die Isopropylester für die gleichen oder ähnliche Zwecke eignen, mag nebenbei ebenfalls hervorgehoben werden.

Aber nun zurück zur Technik des Hydrierungsprozesses selbst. Denn es ist vielleicht von größerem Interesse, zum Schluß noch die technischen Einrichtungen kennenzulernen, mit denen dieser Prozeß ganz allgemein zur Durchführung gelangt.

Die eigentliche Hydrierungsapparatur besteht, wie schon oben gesagt, im wesentlichen aus druckfesten Autoklaven. Durch entsprechende Rühr- oder Umpumpvorrichtungen wird für eine genügende Durchmischung der in Betracht kommenden Reagentien, insonderheit für eine weitgehende Berührung der ungesättigten Rohprodukte mit dem hinzugepumpten Wasserstoff gesorgt. Der Prozeß verläuft vollkommen automatisch. An Hand besonderer Kennzeichen, beispielsweise der während des Prozesses auftretenden Temperatursteigerungen und durch Beachtung des in der Apparatur entstehenden Druckabfalles, ist das Bedienungspersonal ohne weiteres in der Lage, denselben so zu verfolgen, daß stets mit dem gleichen Enderfolge zu rechnen ist.

Wie schon eingangs erwähnt, ist es aber notwendig, daß die für den Hydrierungsprozeß bestimmten Rohprodukte einen außergewöhnlich hohen Reinheitsgrad besitzen und einen Raffinationsprozeß durchmachen, ehe sie der Hydrierung selbst unterworfen werden. Auch rein mechanische Verunreinigungen, wie Lumpen, Eisenstücke u. dgl., die sich häufig in den Rohprodukten vorfinden, müssen aus denselben abgetrennt werden, um später nicht etwa Störungen hervorzurufen. Für die Vorbehandlung von Naphthalin und anderen Teererzeugnissen sind deshalb große Rührgefäße erforderlich, in denen das Naphthalin mit schwefelbindenden Materialien verrührt und danach abdestilliert wird. Für die Zwecke der Fetthärtung sind in der Regel verbleite Apparate in Gebrauch, in denen die Fette den in der Fettindustrie üblichen Raffinationsmethoden unterworfen werden. Daß häufig auch eine Filtration über poröse Materialien (Fullererde, Tierkohle u. dgl.) und gegebenenfalls auch das Umkristallisieren fester Stoffe aus giftfreien Lösungsmitteln für die technische Durchführung der Hydrierung unumgänglich ist, soll nur nebenbei noch einmal betont werden, um zu zeigen, welche vielfachen Bedingungen häufig zu erfüllen sind, um überhaupt zu einem technischen Erfolge zu gelangen.

Auch die für die Erzeugung des Wasserstoffes notwendigen Anlagen sind naturgemäß außerordentlich vielseitig, da das zunächst in großen Generatoren erzeugte Wassergas eine mehrfache Behandlung erfahren muß, um nach weiteren, recht schwierigen Reinigungsprozessen ein qualitativ befriedigendes Endgas zu ergeben¹⁶⁾. Gerade für diesen Teil des Arbeitsprozesses ist daher eine sehr komplizierte Apparatur erforderlich, die teilweise unter hohen Drucken und recht extremen Temperaturverhältnissen zu arbeiten hat. Groß dimensionierte Kompressoranlagen, den besonderen Verhältnissen entsprechend konstruierte Pumpen, die das für die Auswaschung der Kohlensäure benötigte Druckwasser in Bewegung halten, und schließlich eine größere Anzahl weiterer Apparate, welche die endgültige Reinigung des Endwasserstoffes von den letzten Kohlenoxydspuren usw. zu bewirken haben, müssen ununterbrochen arbeiten, um den gewünschten Endeffekt zu gewährleisten.

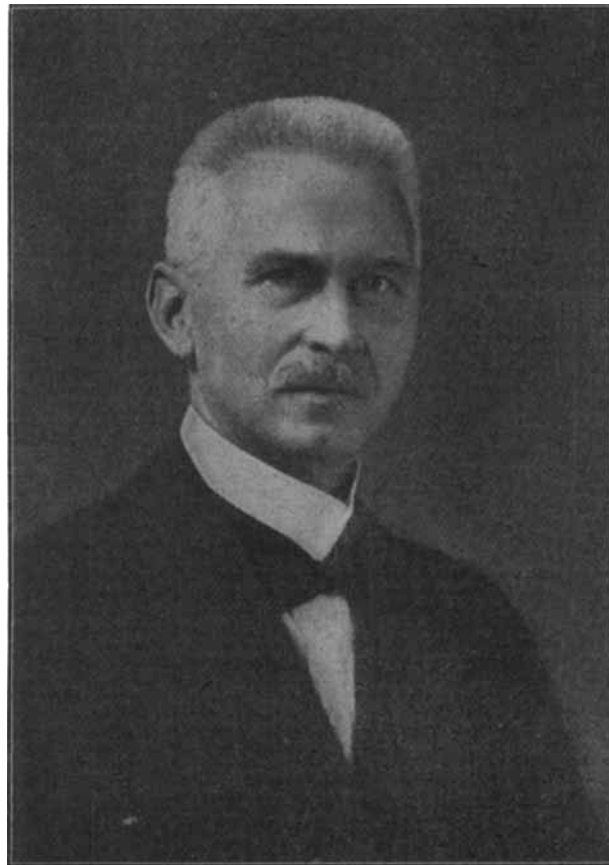
Nebenbei bemerkt, können aber all diese Anlagen nur in Tätigkeit treten, wenn auch die Hilfsanlagen in entsprechender Größe vorhanden sind. Für eine Tagesleistung von 100–120 t Hydrierungserzeugnisse kann man im Durchschnitt einen stündlichen Wasserverbrauch von 1500 cbm annehmen, für dessen Herstellung also schon recht umfangreiche Pump- und Kläranlagen erforderlich sind. Auch der Dampfverbrauch ist in den Gesamtbetrieben ein sehr erheblicher, so daß stündlich wenigstens 24 t Dampf für die gleiche Leistung zur Verfügung stehen müssen. Weiter kann es in besonderen Fällen erforderlich sein, für Beheizungszwecke an Stelle von Kohle Kraftgas zu benutzen, das ja auch für den Laboratoriumsbetrieb und eine Reihe ähnlicher Zwecke unumgänglich notwendig ist und dessen Herstellung ebenfalls eine besondere Anlage erfordert. An elektrischem Strom müssen etwa 1500–2000 KW vorhanden sein, so daß sich also alles in allem eine Fülle von Hilfsbetrieben als notwendig erweist, die wieder für sich allein einen ganzen Fabrikenkomplex bilden können.

Die Kapitalinvestition für einen auf Grund der neueren Forschungsergebnisse aufgebauten Hydrierungsbetrieb ist deshalb eine große und entbehrt mit Rücksicht auf die gegebenen Verhältnisse nicht immer des spekulativen Charakters. Aber der Hydrierungsprozeß als solcher bietet doch eine Fülle von gerade heute besonders reizvollen Möglichkeiten, die bisher nur ausnahmsweise von der chemischen Großindustrie beachtet, für viele Zweige unserer heutigen Wirtschaft von ganz besonderem Werte sein können. Denn weit über das be-

kannte Maß hinaus ergeben sich, abgesehen von den hier übergangenen Anregungen für chemisch-synthetische Arbeiten, enge Beziehungen zwischen Hydrierungstechnik und chemisch-technischer Industrie, und es lassen sich Fäden knüpfen, die immer dichter laufen werden, je mehr die in Betracht kommenden Industriezweige selbst zur Mitarbeit bereit sind. Die chemische Industrie Deutschlands ist heute vor die Aufgabe gestellt, unsere Wirtschaft nach Möglichkeit unabhängig zu machen von der Einfuhr ausländischer Edelmetalle und deutsche Rohprodukte oder die Abfallprodukte des Auslandes durch chemische Eingriffe so zu veredeln, daß sie an Stelle der ersteren ohne weiteres verwendbar erscheinen. Die Hydrierungstechnik stellt einen verheißungsvollen Schritt auf diesem Wege dar, indem die nach der hier gekennzeichneten Methodik erhältlichen Fertigprodukte in ihren Eigenschaften die in üblicher Weise erhaltenen Naturerzeugnisse qualitativ nicht selten übertreffen. Wenn also jeder einzelne bei seinen jeweiligen Arbeiten die Verwendbarkeit dieser Produkte prüft und sie in den Rahmen seines jeweiligen Arbeitsprogrammes einbezieht, so wird er letzten Endes auch seinerseits dazu beitragen, daß sich unsere heute so verfahrenre Wirtschaftsbilanz wieder den Normen nähert, die wir aus früheren Friedensjahren gewohnt waren. [A. 7.]

Emil Knoevenagel.

Am 11. August 1921 verschied der Extraordinarius für organische Chemie an der Universität Heidelberg Prof. Dr. Emil Knoevenagel. Er wurde am 18. Juni 1865 in Hannover-Linden als Sohn des Chemikers Dr. Julius Knoevenagel geboren und erhielt seine Schulbildung auf dem Realgymnasium in Hannover, woselbst er die Reifeprüfung ablegte. Im Jahre 1884 bezog er die Technische Hochschule in Hannover als Schüler von Kayser, Kiepert, Kohlrausch, Kraut, Ost u. a. Von 1886 ab studierte er in Göttingen. Hier waren es in



erster Linie Viktor Meyer, Gattermann und Jannasch, welche auf seine Ausbildung richtunggebend einwirkten.

1888–1889 diente Knoevenagel als Einjährig-Freiwilliger in München und hörte, die günstige Gelegenheit benützend, Vorlesungen v. Baeyers, Koenigs und Zittels.

Im Jahre 1887 erhielt er von Viktor Meyer das Thema seiner Doktorarbeit: „Beiträge zur Kenntnis der negativen Natur organischer Radikale“, womit er im Jahre 1889 in Göttingen promovierte. So wurde schon damals der Grundstein zu einer Reihe von Ideen über chemische Bindungen und über den Valenzbegriff als solchen gelegt, welche ihn bis in seine letzten Stunden intensiv beschäftigten.

Noch im selben Jahre siedelte er mit Viktor Meyer nach Heidelberg über. Dort übernahm er zuerst als Assistent den Unterricht in der analytischen Abteilung; dann wurde er Vorlesungsassistent bei Viktor Meyer. Im Jahre 1892 habilitierte er sich daselbst für Chemie. Er war der erste Privatdozent der damals neu errichteten naturwissen-

¹⁵⁾ Vgl. Boruttau, Deutsche Medizinische Wochenschrift. 1921. Nr. 26. S. 747.

¹⁶⁾ Vgl. „Die Herstellung von synthetischem Ammoniak in Oppau“, Chem. Ztg. 45, 529.

schaftlich-mathematischen Fakultät. Seine Habilitationsschrift behandelt das Thema des asymmetrischen Kohlenstoffes. Schon vorher waren einige kurze Publikationen über rein synthetische Arbeiten erschienen. Eine besondere Vorliebe hatte er für die Vorstellung der räumlichen Isomerie. Eine größere Anzahl von Publikationen beschäftigt sich mit diesem Thema. Darin versucht er unter anderem die Beweglichkeit einzelner Atome und Atomgruppen im Molekularverband wahrscheinlich zu machen und kommt dabei gelegentlich dazu, die „Thiele'sche Theorie der Partialvalenzen im Lichte der Stereoisomerie“ erscheinen zu lassen.

Im Jahre 1896 wurde er außerordentlicher Professor, und das Jahr 1900 brachte die etatmäßige Stelle für organische Chemie. Als Lehrer betätigte er sich in diesen Jahren auf den verschiedensten Gebieten; er las Kollegien über „Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie“, über „Spektralanalyse“, „Theoretische Grundlagen der Chemie“, Chemie der Kampfer und Terpene“, Konstitution anorganischer Verbindungen“, „Quantitative Analyse“ usw.

Aus dieser ersten Periode seiner Heidelberger Tätigkeit stammt eine ansehnliche Reihe von Arbeiten von grundlegender Bedeutung. Beim Suchen nach Beispielen für Raumisomeren kam er mit den von Zinin dargestellten Benzamaronen in nähere Berührung. Es sei dabei erwähnt, daß er hier einwandfrei die Raumisomeren nachweisen konnte. Das Benzamaron war das erste 1,5 Diketon, welches man kannte; ein ähnliches war von Buchner und Curtius dargestellt worden. Als er darauf Hydroxylamin einwirken ließ, erhielt er Körper vom Typus des Pentaphenylpyridins. Er gelangte so aus der aliphatischen Reihe zu heterocyclischen Verbindungen. So wandte er seine Aufmerksamkeit den 1–5 Diketonen zu. Durch Einwirkung von Aldehyden auf Acetessigester unter dem kondensierenden Einfluß von primären Aminen der Fettreihe erhielt er eine Reihe von Repräsentanten derselben, unter anderem den Äthylidendiäcetessigester. Durch Wasscrabspaltung gaben dann diese Körper Verbindungen, welche vom Tetrahydrobenzol abstammen. Durch Einwirkung von Brom auf die letzteren erhielt er Phenole. Daran schließen sich eine Anzahl von Publikationen über Synthesen in der hydroaromatischen Reihe und in der Pyridinreihe an. Besonderes Augenmerk richtete er auf den Chemismus der kondensierenden Wirkung organischer Basen, für welche er eine besondere Theorie aufstellte. Doch nicht nur auf dem Gebiete der organischen Chemie war Knoevenagel tätig, sondern auch auf dem der anorganischen und zuletzt auch der physikalischen Chemie. Knoevenagel und E. Ebler verdanken wir einen neuen Trennungsgang in der Schwefelwasserstoffgruppe, welche auf der Anwendung von Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen basiert.

In seinem, in Gemeinschaft mit E. Ebler herausgegebenen Lehrbuch „Praktikum des anorganischen Chemikers“ zeigt Knoevenagel, wie peinlich genau er zu arbeiten pflegte, und daß er auch von dem Schüler verlangte, daß derselbe die Reaktionen nicht nur ausführte, sondern auch genau beobachtete. Eine Fülle wichtigen Beobachtungsmaterials drängt sich in dem 386 Seiten fassenden Lehrbuche zusammen, so daß der danach Arbeitende jeden Augenblick angehalten wird, über das, was er praktisch durchführt, auch nachzudenken. Wie im Lehrbuch, so hielt er es auch im praktischen Unterricht.

Bis zu dem Jahre 1906 waren jährlich ganz ansehnliche Anzahlen von Veröffentlichungen erschienen, wovon noch erwähnt seien die Kondensationen von negativ substituierten Säuren mit Aldehyden unter dem Einfluß organischer Basen und die Zerfallsreaktionen bei höheren Temperaturen, speziell unter dem Einfluß fein verteilter Metalle.

Von 1906 ab werden die Publikationen immer seltener. Knoevenagel hatte sich in der Folgezeit viel mit technischen Problemen beschäftigt, welche sich meist zur Veröffentlichung nicht eigneten. Auch seine Vorlesungen hatten von da ab vornehmlich technologischen Charakter.

Mit inniger Liebe hing Knoevenagel an seinem deutschen Vaterland. Er konnte sich nicht entschließen, dem Ruf, den er aus Prag erhalten hatte, Folge zu leisten. Als das Jahr 1914 den Krieg gebracht hatte, war Knoevenagel mit Begeisterung hinausgezogen unter den ersten, welche dem Feind entgegengeworfen wurden. Bei den Kämpfen im Elsaß, in der Nähe von Mühlhausen, entkam er mit knapper Not als Kampagnieführer französischer Gefangenschaft. — Man hatte ihn bereits als gefallen gemeldet. — Später wurde er Bataillonsführer und schließlich kam er als Stabsoffizier vom Gasdienst zur Heeresgruppe Linsingen.

Einen schmerzlichen Verlust hatte Knoevenagel zu beklagen durch den Tod seines ältesten Sohnes: Walther Knoevenagel ist im Mai 1915 im Alter von nicht ganz 17 Jahren als Kriegsfreiwilliger bei den Kämpfen in Nordfrankreich gefallen.

Aus dem Felde zurückgekehrt wandte sich Knoevenagel mit erneuter Kraft seinen Forschungsarbeiten zu. Ein Fülle neuer Ideen hatte er mitgebracht, und er machte sich nun mit Feuereifer daran, dieselben zu verwirklichen. Im Mittelpunkt seines Interessenskreises standen dabei Probleme der physikalischen Chemie. Ausgehend von seinen Arbeiten über Acetylcellulose, welche zunächst rein technischen Charakter hatten, stieß er auf das Gebiet der Quellungserscheinungen. Die merkwürdige Tatsache, daß Kolloide, z. B. Acetylcellulose in gewissen chemisch-homogenen Flüssigkeiten nicht quellbar sind, dahingegen aber in Gemischen derselben rasch und weitgehend quellen,

veranlaßte ihn, dieser Frage wissenschaftlich näherzutreten. Dabei kommt er zu dem sehr bemerkenswerten Resultat, daß gelegentlich das Kolloid die eine der Komponenten des Quellungs-gemisches in streng stöchiometrischen Mengen aufnimmt.

Ebenso findet er Gesetzmäßigkeiten zwischen Quellbarkeit und Oberflächenspannung und innerer Reibung. Durch diese Beziehungen angeregt, griff er nun schließlich auch in das Gebiet der Lösungen und Löslichkeitsbeeinflussungen über.

Allen diesen Arbeiten liegt die einheitliche Idee zugrunde, den Begriff des chemischen Geschehens, den Begriff der chemischen Bindung und Verbindung zu erweitern und auf alle jene Vorgänge, welche nicht streng stöchiometrischen Gesetzen gehorchen, wie Quellung, Adsorption, Lösung usw. auszudehnen; von dem reichen Erfahrungsmaterial ist ein Teil bereits der Öffentlichkeit übergeben worden, ein anderer Teil harret noch der Publikation. Mitten in dieser erfolgreichen Arbeit wurde Knoevenagel durch den Tod abberufen.

Es war ihm, wie so oft in seinem Leben, nicht gegönnt, die Früchte seiner rastlosen Arbeit zu ernten.

Rastlos, ohne sich die nötige Erholung zu gönnen, arbeitete Knoevenagel tagtäglich bis in den nächsten Tag hinein: „Laßt nur, an Arbeit ist noch niemand gestorben“, war seine Antwort, wenn man ihn bat, sich etwas mehr zu schonen. Über seinen Büchern und Manuskripten studierend, vergaß er ganz seinen bereits kranken Körper. Seit Jahr und Tag soll er gelegentlich vor seinen Schülern von Schmerzen in der rechten Hüfte gesprochen haben, ohne auch nur an die Befragung eines Arztes zu denken.

Knoevenagel war zu einer Sitzung nach Berlin gereist. Während derselben befahl ihm eine tiefe Ohnmacht, welche zwei Stunden anhielt. Ein herbeigerufener Arzt stellte Blinddarmentzündung fest und ordnete Überführung in eine Klinik und sofortige Operation an. Leider entschloß sich der Patient zu der letzteren erst, als auch am nächsten Tage keine Besserung eintrat. Vier Tage lang schien es, als ob man auf eine völlige Genesung rechnen könne. Am 10. August verschlimmerte sich sein Zustand plötzlich und am 11. August verschied Knoevenagel, nachdem er sich bis in die letzten Momente mit seinen chemischen Problemen beschäftigt hatte.

Es war ein heißer Sommerabend, als in Heidelberg die Fachkollegen Knoevenagel zum geselligen Beisammensein im engeren Kreise erwarteten. Man wußte noch nichts von seiner Erkrankung. „Knoe läßt wieder einmal auf sich warten“, hieß es. Man ahnte nicht, daß das Schicksal des Ausbleibenden bereits besiegelt war — es war der Tag der Operation — und daß er für immer auf sich werde warten lassen.

Mit Knoevenagel ist ein bedeutender Gelehrter, ein exakter Forscher, der den Dingen immer auf den Grund ging, ins Grab gesunken, ein vorzüglicher, gewissenhafter und äußerst wohlwollender Lehrer, und alle, die ihn kannten, ob Schüler oder Kollege, ob Freund oder Verwandte, verlieren in ihm einen edlen, feinfühlenden und aufrichtigen Mitmenschen.

Seine Gattin und zwei unmündige Kinder beklagen den Verlust des Entschlafenen.

Seine edle Persönlichkeit und seine wissenschaftlichen Arbeiten bürgen dafür, daß Knoevenagels Name nicht in Vergessenheit geraten wird.

Wilke.

Neue Apparate.

Zum „Beitrag zur Erzielung konstanter höherer Temperaturen“.

In den „Beiträgen zur Chemie der Firnisse und Lacke“ von Dr. Hans Wolff und Dr. Ch. Dorn¹⁾ und im „Beitrag zur Erzielung konstanter höherer Temperaturen“ von Dr. Eduard Moser, Berlin²⁾, wird ein doppelwandiges Glasgefäß beschrieben, wie es sehr ähnlich bereits im Archiv der Pharmazie Bd. 251, Heft 6 [1913], Seite 456 in einer von Prof. Dr. Heinrich Schulze gemeinsam mit mir veröffentlichten Mitteilung: „Über das Pyrakonitin, ein Beitrag zur Kenntnis der Akonitalkaloide“ beschrieben und abgebildet ist.

Da von Wolff und Dorn angeführt ist, daß sie besondere Einsatzgläser für das Innengefäß benutzt haben, erscheint mir die von uns im Archiv der Pharmazie angegebene Anordnung gleich zweckentsprechend zu sein; als Vorteil möchte ich bezeichnen, daß eine Reinigung des äußeren die Siedeflüssigkeit enthaltenden Kolbens — bei einem etwaigen Wechsel dieser Siedeflüssigkeiten — sich leichter vornehmen läßt als in einem starren doppelwandigen Gefäß.

Die Angaben, daß der äußere Mantel durch die gegen ihn fallenden kondensierten heißen Siedeflüssigkeiten häufig zum Springen gebracht wird, konnten bei der von uns angegebenen Apparatur nicht beobachtet werden, trotzdem auch hier zumeist mit Dimethylanilin (Kp. 193,3°) gearbeitet wurde.

Dr. Adolf Liebnert,
Wissenschaftliches Laboratorium
der Wilhelm Kathe A.-G., Halle a. d. S.

¹⁾ Chem. Ztg. 45, 1087 [1921].

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 34, 625 [1921].