

Arthur Hantzsch zum 70. Geburtstage

Am 7. März d. J. vollendet Geheimrat Professor Dr. Arthur Hantzsch, Direktor des Chemischen Laboratoriums an der Universität Leipzig, das 70. Lebensjahr und blickt an diesem Tage auf eine fast ein halbes Jahrhundert umfassende unermüdliche, aber auch an Erfolgen überreiche Tätigkeit als chemischer Forscher zurück. Wenn zu diesem Anlasse seine Freunde und Kollegen und die zahlreichen Schüler, die er, an drei Hochschulen wirkend, in die Lehren der chemischen Wissenschaft eingeführt hat, dem großen Forscher und akademischen Lehrer die herzlichsten Glückwünsche darbringen, darf unter den Gratulanten auch der Verein deutscher Chemiker nicht fehlen, zu dessen Mitgliedern viele Kollegen und ehemalige Schüler des Jubilars gehören. Obgleich sich unter seinen 500 wissenschaftlichen Abhandlungen keine spezifisch angewandte-chemischen Publikationen finden, so haben doch Hantzschs weite Gebiete der Chemie umfassende Forschungen auch auf die Entwicklung der angewandten Chemie anregend und befruchtend gewirkt. Die zum Verein deutscher Chemiker zusammengeschlossenen Vertreter der angewandten Chemie haben daher allen Grund, auch ihrerseits Arthur Hantzsch zu seinem 70. Geburtstage die wärmsten Glückwünsche zum Ausdruck zu bringen.

Arthur Hantzsch, geboren zu Dresden am 7. März 1857, studierte von 1875—1879 an der Technischen Hochschule zu Dresden, absolvierte während dieser Zeit auch sein Militärljahr als Einjährig-Freiwilliger und beschloß sein Studium mit der Ausarbeitung seiner Doktorarbeit, auf Grund deren er im Jahre 1880 an der Universität Würzburg zum Dr. phil. promoviert wurde. Im Sommersemester 1880 arbeitete er in dem damals unter A. W. v. Hofmanns Leitung stehenden Chemischen Institut der Universität Berlin und übernahm zu Beginn des Wintersemesters 1880—1881 eine Assistentenstelle an der chemischen Abteilung des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig, das von Gustav Wiedemann geleitet wurde. Im Herbst 1884 habilitierte sich Hantzsch für Chemie in Leipzig und schon im Sommersemester 1885 wurde er im Alter von 28 Jahren als Nachfolger von Victor Meyer an die Technische Hochschule in Zürich als Ordinarius der Chemie berufen. Im Jahre 1889 erhielt Hantzsch einen Ruf an die damals neugegründete Clarke-

University in Worcester U. S. A., der auch an Victor Meyer und Emil Fischer vergeblich ergangen war, und im Jahre 1890 die Berufung an die Universität Rostock. Beide Rufe hat er abgelehnt.

Im gleichen Jahre (1890) folgte er dem Rufe an die Universität Würzburg als Nachfolger des nach Berlin berufenen Emil Fischer und wurde im Jahre 1903 nach dem Ableben von Johannes Wislicenus dessen Nachfolger in Leipzig.

Die ungemein erfolgreiche Forschertätigkeit Hantzschs hat durch eine Anzahl wissenschaftlicher Auszeichnungen wohlverdiente Anerkennung gefunden. Schon im Jahre 1893 wurde er Ehrenmitglied der Züricher naturforschenden Gesellschaft, 1903 o. Mitglied der sächsischen Akademie der Wissenschaften, 1926 korrespondierendes Mitglied der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen und im gleichen Jahre wurde er von der Technischen Hochschule in Dresden zum Dr.-Ing. ehrenhalber promoviert. Begabt mit einem aus schöpferischer Phantasie entspringenden ungewöhnlichen Reichtum an chemischen Ideen, hat Hantzsch nicht nur aus dem Gebiete der rein organischen Chemie und der organischen Synthese eine fast unübersehbare Menge von wissenschaftlichen Forschun-

gen und damit auch ein außerordentlich großes Beobachtungs- und Tatsachenmaterial veröffentlicht, sondern auch eine Anzahl wertvoller Untersuchungen aus der physikalischen und anorganischen Chemie ausgeführt. Mit glänzenden synthetischen Arbeiten beginnend, hat er sich in der Folge mit der Erforschung von chemischen Vorgängen beschäftigt, die auf Grundlage der klassischen Kekulé'schen Strukturchemie nicht ohne weiteres zu erklären waren, so besonders die intramolekularen Umlagerungen und die stereochemischen Reaktionen organischer Verbindungen. Gerade auf diesen Gebieten hat Hantzsch große Erfolge errungen und dadurch zum Ausbau der theoretischen organischen Chemie beigetragen.

Mehr und mehr haben ihn neben dem chemischen Verhalten der Stoffe deren physikalische Eigenschaften interessiert, so besonders die Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Konstitution organischer Verbindungen. Er hat diese Probleme durch Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Arbeitsmethoden ihrer Lösung entgegengeführt und ist schließlich durch



Untersuchung des Verhaltens der Elektrolyte gegen ultraviolettes Licht zu einer Deutung der Ionentheorie auf chemischer Grundlage gelangt.

Die ersten selbständigen Arbeiten begann Hantzsch schon mit Abschluß seines Studiums und während seiner Berliner Zeit. Sie betreffen Untersuchungen aus der Naphthalinchemie. Kurz darauf glückte ihm in Leipzig die glänzende Synthese des *Hydropyridindicarbonsäureesters* aus Acetessigester und Aldehyd-ammoniak, die er nach verschiedenen Richtungen hin verfolgte und an die sich einerseits die Synthese von Pyranderivaten, anderseits die Konstitutionsbestimmung von Pyridincarbonsäuren anschloß. Ein interessantes Ergebnis dieser Arbeiten bildete die Synthese des Methylbetains der Nikotinsäure, das sich mit dem Pflanzenalkaloid *Trigonellin* identisch erwies. Durch diese Synthese und die ungefähr gleichzeitig von *Ladenburg* ausgeführte Synthese des *Coniins* war zum erstenmal der künstliche Aufbau von Pflanzenalkaloiden geglückt. Eine weitere Reihe von Arbeiten behandelt die Synthese von *Pyron-Cumaron-* und *Pyrrolderivaten*.

Nachdem *Victor Meyer* die merkwürdige *Mimikry* zwischen Benzol und Thiophen und deren Derivaten gefunden hatte, konnte Hantzsch durch die Synthese des *Thiazols* und seiner Derivate und den Vergleich mit dem *Pyridin* die gleiche Ähnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften und zum Teil auch im chemischen Verhalten zwischen beiden Körperklassen feststellen.

An die Synthese des *Thiazols* schlossen sich die Synthesen von *Selenazolen*, *Oxazolen* und *Imidazolen* an.

Aber nicht nur die Synthese cyclischer Verbindungen, sondern auch deren Abbau hat Hantzsch beschäftigt. Durch Oxydation von Phenolen mittels Chlor und Alkali gelangte er zu als Zwischenprodukte der oxydativen Spaltung auftretende Derivate des *Cyclopentans*.

Mit dem Studium des *Succinylobernsteinsäureester* begann jene lange Reihe von Arbeiten, die Hantzsch viele Jahre mit seinen Schülern beschäftigte und welche die Konstitutionsbestimmung von organischen Verbindungen mit labiler Atomgruppierung zum Gegenstande hatten.

In zum Teil grundlegenden Untersuchungen zum *Tautomerie-* und *Desmotropieproblem* beschäftigte er sich mit dem Studium der *Keto-Enol-*, *Lactam-Lactim-* und *Nitro-Isonitro-Umlagerung*, an die sich Untersuchungen über die Umlagerungen von *Cyansäure* und *Isocyansäure*, *Thiocyansäure* und *Isothiocyansäure* reihten.

Unter Anwendung physikalischer Methoden, besonders elektrischer Leitfähigkeitsbestimmungen kam Hantzsch zur Aufstellung des theoretisch wichtigen Begriffs der *Pseudosäuren*, *Pseudobasen* und *Pseudosalze*, deren Entstehung sich unter der Annahme einer *Ionisations-Isomerie* erklären ließ. Wertvolle Ergebnisse lieferte die Ausdehnung der Untersuchungen auf die Farbstoffe der *Diphenyl-* und *Triphenylmethanreihe*, denn es gelang so Hantzsch, die chemischen Beziehungen zwischen Farbsalzen und Farbbasen klarzulegen.

Auch die von *A. W. v. Hofmann* gefundene Umwandlung von Säureamiden in Amine wurde von Hantzsch in dem Kreis der Untersuchung gezogen und ermittelt, daß der Vorgang auf intermediärer *Pseudosalzbildung* beruht.

Im nahen Zusammenhange damit stehen seine Arbeiten über *Polychromie* und *Chromoisomerie*. Er fand, daß die Salze von *Nitro-* und *Oximino-*verbindungen, von *Nitrophenolen* usw. in verschiedenfarbigen Modifikationen auftreten und isoliert werden

können. So z. B. existieren die Salze der *Violursäure* in einer gelben, roten, blauen und grünen Form. Zur Deutung des chemischen Baues dieser *chromoisomeren* Salze, der rein strukturellchemisch nicht erklärt werden kann, nimmt Hantzsch an, daß diesen verschiedenfarbigen Modifikationen verschieden konstituierte, durch Haupt- und Nebenvalenzen geschlossene, ungesättigte Ring-systeme zugrunde liegen.

Auch mit der Theorie der *Indikatoren* hat sich Hantzsch beschäftigt und deutet den Farbumschlag als Vorgang einer intramolekularen Umlagerung von *chinoiden* in *nichtchinoide* Formen.

Auch die *Raumchemie* ist durch die langjährigen, bis in die Züricher Zeit zurückreichenden Arbeiten von Hantzsch über die *stereoisomeren* organischen Stickstoffverbindungen gefördert und bereichert worden.

Es gelang ihm, vor allem in Gemeinschaft mit seinem Schüler *Alfred Werner*, nachzuweisen, daß *Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindung* unter bestimmten Bedingungen, genau wie die *Äthylenbindung*, bei organischen Stoffen zur Entstehung von *cis-trans-Isomeren* führen kann. Der experimentelle Nachweis solcher *raumisomere* Verbindungen gelang Hantzsch bei den *Oximen* und in der Folge bei den *Stickstoffdoppelbindung* enthaltenden *Diazoverbindungen*.

Die unter Anwendung optischer Methoden erfolgte Untersuchung der *chromoisomeren* Verbindungen dehnte Hantzsch in den letzten zehn Jahren auf das *spektrochemische* Verhalten farbloser organischer und anorganischer Säuren und ihrer Ester und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln gegen ultraviolettes Licht aus. Von der Beobachtung ausgehend, daß alle optischen Veränderungen auch Anzeichen chemischer Veränderungen sind, gelangte Hantzsch durch Untersuchung der Absorptionsspektren im Ultraviolett zu besonders theoretisch wichtigen Ergebnissen über die Beziehungen der echten Säuren zu ihren Salzen, der *Pseudosäuren* zu den Estern, über Stärke der Säuren, den Einfluß der Lösungsmittel auf den Vorgang der *Ionisation* und *Solvatation* usw.

Auf diesem ergebnisreichen Forschungsgebiet ist Hantzsch auch jetzt noch tätig. Auch eine Anzahl Arbeiten aus der anorganischen Chemie hat er veröffentlicht, von denen die Untersuchungen über das *Silberdisulfid*, über *Strukturisomerie* bei anorganischen Verbindungen, über die Natur der alkalischen Lösungen von *Metallhydraten*, über rotes und blaues *Cobalhydrat*, über *untersalpetrige Säure*, über *sulfazotinsaures Kalium* und über *Triazojodid* erwähnt seien.

Von größeren gesonderten Publikationen sind erschienen Hantzschs bekannter *Grundriß der Stereochemie*, ferner: *Die Theorie der ionogenen Bindung als Grundlage der Ionentheorie* und eine in Gemeinschaft mit *G. Reddelien* veröffentlichte Monographie: *Die Diazoverbindungen*.

Im engsten Zusammenhange mit seiner umfassenden Forschertätigkeit stehen Hantzschs Erfolge als akademischer Lehrer. Groß ist die Zahl seiner Schüler, die als akademische Lehrer an Hochschulen des In- und Auslands oder in führender Stellung in der chemischen Industrie bekannt geworden sind.

Aus der Züricher Zeit seien neben dem genialsten seiner Schüler, dem leider allzufrüh gestorbenen *Alfred Werner*, genannt: *R. Lepetit*, *R. Scholl*, *E. Winterstein*, *G. Minunni*, *A. Miolati*,

O. Obrégia, L. Pelet, aus der Würzburger Zeit: H. Ley, Cecil H. Desch, K. Hugo Bauer, Mollwo Perkin, Th. Easterfield, aus der Leipziger Zeit: St. Pilat, B. S. Wiegner, Waldemar Fischer, G. Reddelien, Friedr. Bergius, P. Ruggli, Y. Shibata, K. H. Meyer, J. Heilbron, A. Korczinsky, H. Hibbert, K. Hubacher, K. Schaefer†, Franz Hein, Robertson, Robinson, K. Weygand.

Arthur Hantzsch gehört der ungefähr der Mitte des vorigen Jahrhunderts entstammenden, alten Generation von chemischen Forschern an, die zum großen Teil aus den Schulen von Robert Bunsen, A. W. v. Hofmann, August Kekulé und Adolf v. Baeyer hervorgehend, mit ihren großen Lehrern zusammen die moderne organische Chemie und die organisch-chemische Industrie geschaffen haben. Die wunderbar rasche, fast gleichzeitige Entwicklung der reinen organischen Chemie und der organisch-chemischen Technik war dem schon damals beginnenden engen Zusammenwirken der akademischen Forscher mit hervorragenden Forschern auf dem Gebiete der angewandten organischen Chemie zu verdanken. Viele von dieser alten Generation sind für immer von uns gegangen, aber ihre Schöpfungen leben weiter und ihre Namen bewahrt die chemische Nachwelt in dankbarem Gedächtnis.

Auch von dem akademischen Dreigestirn Victor Meyer, Emil Fischer, Arthur Hantzsch weilt nur der Letztgenannte, fast unberührt von den Wirkungen der Zeit, in voller Arbeitskraft noch unter uns und wenn er auch nach Erreichung der Altersgrenze aus dem akademischen Lehramt scheiden muß, so steht doch zu hoffen, daß seine Forschertätigkeit dadurch keine Unterbrechung erfahren wird, denn auf Gelehrte von den Qualitäten eines Arthur Hantzsch paßt das Wort vom „wohlverdienten Ruhestand“ nicht. Es klingt da fast wie Ironie. Möge es ihm noch viele Jahre vergönnt sein, weiter wirken zu können am Webstuhl der Forschung und wie bisher die goldenen Fäden zu flechten zum Prunkgewand der Chemie, das nur die großen Meister zu weben verstehen. Es ist dies das Beste, was der Verein deutscher Chemiker dem Jubilar zu seinem 70. Geburtstage wünschen kann und wünschen will.

C. Paal.

Das Gold im Meerwasser

von F. HABER.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem.

(Vorgetr.¹⁾ und eingeg. 29. Mai 1926.)

Dieser Vortrag gibt einen Bericht von mehrjähriger Beschäftigung mit dem Golde und Silber im Meerwasser. Von den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts zieht sich bis in die neueste Zeit eine fortlaufende Kette von Vorschlägen in der Fachliteratur, die auf Goldgewinnung aus dem Meerwasser gerichtet sind, und die Zeitungen berichten immer wieder von erfolgreichen Versuchen, die man an der und jener Stelle der Erde nach einem dieser Verfahren gemacht habe. Etwas Verlässliches ist über den Erfolg solcher Bemühungen meines Wissens niemals in die Öffentlichkeit gedrungen.

Aber näher betrachtet erschien die Sache, als ich sie nach dem Weltkrieg aufgriff, angesichts des Standes unserer Kenntnisse nicht unmöglich. Denn wenn man nicht genau unterrichtet war, wieviel Gold das Meerwasser enthält und gelegentlich ein Beobachter bei dem Versuche des Nachweises auch ein negatives Resultat erhal-

ten hatte, so gruppieren sich doch so viele Angaben um den Wert von 5–10 mg pro cbm, daß man wohl glauben konnte, in weiten Meeresgebieten mit ihm rechnen zu dürfen¹⁾. Ein solcher Gehalt erscheint sehr klein, wenn man daran denkt, daß südafrikanische Erze, die zur Verarbeitung kommen, tausendmal so viel, nämlich 10 g in der Tonne, aufweisen, und er ist auch noch sehr klein gegenüber dem zehnmal geringeren Goldgehalt der Seifen von rund 1 g je Tonne, die nach dem Baggerprozeß verarbeitet werden. Aber Wasser mit dem genannten Goldgehalt erscheint auf der anderen Seite im Vorteil, weil es eine Lösung darstellt, welche die Naßmetallurgie des Goldes erst mit großem Aufwand bereitet. Es kommt nur darauf an, ob es möglich ist, mit geringem Aufwand an Material und Arbeit das Edelmetall in Form eines goldreichen Konzentrats aus dem Meerwasser zu gewinnen, das man ebenso leicht weiter verarbeiten kann, wie die Konzentrate natürlicher Golderze, die auf dem Festland gefunden werden. Die Aufgabe erscheint sogar verlockend, weil sie im Falle des Gelingens einen praktisch unerschöpflichen Goldvorrat erschließt, den Svante Arrhenius²⁾ unter der Voraussetzung von 6 mg Gold pro Tonne Meerwasser früher einmal zu 8 Milliarden Tonnen berechnet hat.

Die übliche Annahme ging zur Zeit des Beginns der Versuche dahin, daß das Gold im Meerwasser als Salz der Aurichlorwasserstoffsäure vorhanden sei. Darum sind Dr. Johannes Jaenicke und ich bei der Bearbeitung von der Frage ausgegangen, wie man aus einer Salzlösung von der Zusammensetzung des Meerwassers, der pro Tonne einige Milligramme Gold in Form von Goldchlorwasserstoffsäure zugesetzt waren, diesen Zusatz in Gestalt einer goldreichen und leicht verarbeitbaren Abscheidung herausnehmen könnte. Im Laufe der Versuche wurde dann die Lösung des umständlichen Gemenges der zahlreichen Salze durch 3% ige Kochsalzlösung ersetzt und bei Versuchen im großen Maßstabe wurde 0,6% ige Chlormagnesiumlösung verwendet, die den gleichen Flockungswert für Kolloide hat.

Die rund 30 verschiedenen Vorschläge der Patentliteratur zur Goldgewinnung aus Meerwasser knüpfen im allgemeinen an die Erfahrungen an, die bei geläufigen Goldgewinnungsverfahren gewonnen worden sind³⁾.

¹⁾ Es sei auf die folgende Literatur verwiesen: Stelzner-Bergeat, Erzlagertstätten I, 360 (Leipzig 1904). — Beyerschlag-Krusch-Vogt, Lagerstätten der nutzbaren Mineralien² I, 152. — Krusch, Untersuchung und Bewertung der Erzlagertstätten³ 230. — Beck, Erzlagertstätten⁴ II, 482. — F. W. Clarke, The Data of Geochemistry⁵ 124 (1924). — T. K. Rose, The Metallurgy of Gold⁶ 76 (1915); Microchemie 4, 46 (1926). — Doelter, Handbuch der Mineralchemie III, 913. — Moissan, Traité de chimie minérale V, 602. — Mellor, Inorganic Chemistry III (1923). — Alle diese Werke bringen Angaben, die mindestens ganze Milligramme Gold in der Tonne Seewasser behaupten. In einigen kürzeren deutschen Lehrbüchern der anorganischen Chemie findet sich der Wert 0,02 mg pro Tonne, ohne daß es mir möglich gewesen wäre eine Originalarbeit ausfindig zu machen, auf die sie zurückgeht.

²⁾ Lehrbuch der kosmischen Physik I, 359 (1903).

³⁾ Folgende Aufzählung der einschlägigen Patente sei hier mitgeteilt: H. A. Hunicke, USP. 560 997 vom 11. 12. 1893; W. F. Heathman, USP. 576 118 vom 1. 4. 1895; G. O. Pearce, USP. 556 690 vom 8. 5. 1895; J. C. Montgomerie, EP. 29 721 vom 15. 12. 1897; W. S. Rock u. J. Sinel, EP. 3653 vom 14. 2. 1898; J. F. Duke, EP. 12 610 vom 16. 6. 1899; H. C. Bull u. A. Watling, EP. 14 097 vom 8. 7. 1899; J. F. Duke, USP. 734 683 vom 27. 12. 1899; H. C. Bull u. A. Watling, DRP. 129 870 vom 1. 2. 1900; J. F. Duke, EP. 22 389 vom 8. 12. 1900; P. de Wilde, BelgP. 156 558 vom 17. 5. 1901; W. H. Martin u. The Thames Mining Machinery Company, Limited, EP. 23 422 vom 19. 11. 1901;

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 39, 662 [1926].