

Entstehen der Oxycellulose oder der Kohlensäure aus Cellulose - dem anderen vorausgeht. Gewöhnlich faßt man bei dem Entstehen von Oxycellulose nur zwei Erscheinungen ins Auge: die Hydrolyse und die Oxydation mit Addierung von Sauerstoff. Wenn es auch in unserem Experimente der Oxydation der Cellulose unter der Einwirkung des Lichtes durch trockenen Sauerstoff richtig ist, so könnte man das Entstehen der Kohlensäure als Resultat des Zerfalls der zuerst entstandenen Oxycellulose ansehen. Es ist aber auch möglich, daß das Entstehen der Oxycellulose selbst (und nicht nur in unseren

Versuchen) das Resultat der Oxydation der Cellulose ist, welche auch mit Abspalten von Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure vor sich geht.

Gleichzeitig mit der Cellulose wurden auch Röhren mit anderen Kohlenhydraten dem Lichte der Quarzlampe ausgesetzt. Nach einer Belichtungsdauer von dreißig Stunden wurden die Röhren geöffnet, welche 15,564 g Stärke und 22,002 g Zucker enthielten und auch eine Gewichtserhöhung des Barytapparates um 0,0019 g bzw. 0,0013 g zeigten.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

[A. 357.]

Gibt es resinogene und resinophore Gruppen?

Von Dr. HANS WOLFF, Berlin.

(Eingeg. 7. Januar 1927.)

Herzog und Kreidl haben bei ihren ausgezeichneten Arbeiten über die Gewinnung kunstharzartiger Stoffe einen Begriff eingeführt, den der resinophoren Gruppe, also einer Gruppe, die für den Harzcharakter bestimmend ist. Eibner hat dann diesen Gedanken einmal als möglich vorausgesetzt -- eine logischere Benennung als resinogene Gruppe vorgeschlagen, da die Gruppen, die Herzog und Kreidl angeben, nicht in den Stoffen vorhanden sind, die bereits Harznatur aufweisen, sondern in den Verbindungen, aus denen die Harze erst gewonnen werden. Diese, also die Harze, enthalten dann resinophore Gruppen.

Durch meine Ausführungen soll weder der Bedeutung der Arbeiten von Herzog und Kreidl zu nahe getreten werden, noch auch der heuristische Wert des Begriffes „resinogene“ oder „resinophore“ Gruppe bestritten werden, aber es scheint vielleicht angebracht, zu untersuchen, ob es so etwas wie eine resinophore Gruppe überhaupt geben kann. Man kann zugeben, daß es gesprächsweise nützlich ist, einen Begriff zu bilden, von dem man annehmen darf, daß der Andere schon so ungefähr fühlt, was man meint, aber ein theoretisches Gebäude bedarf der genauen Definition der zu Grunde gelegten Begriffe.

Gibt es nun eine exakte Definition für den Begriff der resinophoren Gruppe? Gebildet wurde dieser Begriff als Analogon zur chromophoren Gruppe. Hier haben wir aber nicht eine bestimmte Eigenschaft, wie den der Farbe vor uns, sondern einen sehr unbestimmten Begriff „Harz“. Bisher ist noch jeder an der Definition dieses Begriffes gescheitert, der sich nicht auf die „eentlichen“ Harze, nämlich die Naturharze, beschränkte und bei diesen als „kennzeichnendes Merkmal“ chemische oder physikalische Eigenschaften nahm und nicht das wirklich Gemeinsame der Harze, ihre Entstehung als pflanzliche Stoffwechselprodukte, als Excrete. Genetische Momente und nicht Wesenseigenschaften sind das kennzeichnende Merkmal der Harze im eigentlichen Sinne, der Naturharze.

Sonst gibt es keine Möglichkeit der Definition. Chemisch nicht, denn die Harze umfassen die verschiedensten Arten von Verbindungen, wie Säuren, Ester, Alkohole, indifferente Stoffe (Resene) usw. Physikalisch nicht, denn auch hier finden wir die verschiedensten Eigenschaften: Wir haben Harze, die in den meisten Lösungsmitteln löslich sind, solche, die sich nur in wenigen Lösungsmitteln, und solche, die fast oder ganz unlöslich in den meisten Lösungsmitteln sind. Wir haben nahezu homogene Harze und sehr heterogene. Wir haben dauernd flüssige und weiche und feste Harze aller möglichen Härtegrade. Wir haben Harze, die bisher nur in ausschließlich amorpher Form bekannt sind, und solche, wie etwa gewisse Elemisorten, die zu einem recht

großen Teil aus kristallisierter Materie bestehen, solche die schmelzen und solche, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen usw.

Bei den Kunstharzen liegen nun ganz ähnliche Verhältnisse vor, nur daß wir hier die Eigenschaft des Amorphseins als besonders wichtig, ja wohl ausschlaggebend betrachten. Oder würde man wohl eine kristallisierte Verbindung, die bei einer Kondensation in der Richtung der Herzog- und Kreidlschen Arbeiten entsteht, als Harz bezeichnen? Ich glaube, das wird niemand tun. Nun gibt es Harze, die man leicht in kristallisierten Zustand bringen kann und aus diesem wieder in den harzigen, z. B. Kolophonium, deren wesentlichen Bestandteil man als Abietinsäure leicht kristallisiert erhält, und die man, ohne Veränderung oder höchstens unwesentlicher Zersetzung wieder in harzige Form überführen kann.

Dieses Dilemma hat Eibner bereits erkannt und hat ihm Rechnung zu tragen versucht durch Einführung des Begriffes einer „pseudoresinophoren“ Gruppe. Damit ist aber zugestanden, daß es Stoffe gibt, die sowohl harzartig als nichtharzartig existieren, und daß die Harznatur nicht eine Wesenseigenschaft dieser Verbindungen ist.

Wir können die Harznatur eines Stoffes nicht definieren, weil wir nicht Positives, sondern Negatives unter der Bezeichnung Harz gefühlsmäßig zusammenfassen. Nicht Definition, sondern Mangel an Definierbarkeit drückt die Bezeichnung Harz aus, wenn wir von dem genetischen Standpunkt bei den Naturharzen absehen. Wir sagen ja auch, daß ein Stoff verharzt, wenn er aus einem wohl definierten in einen nicht recht definierbaren übergeht.

Wann nennen wir denn überhaupt einen Körper ein Harz? Wir können Glas in eine Form bringen oder Wasserglas, daß man es für ein Harz halten könnte, wäre es eben nicht anorganisch. Ein Harz ist also zunächst ein organischer Stoff. Das ist ein bißchen wenig zur Definition (die ich eben für unmöglich halte). Die Löslichkeit usw. kommt, wie wir sahen, nicht in Frage. Da man von einem entsprechenden Glas aber sagen würde, das sieht aus wie ein Harz, so kommen wir leicht dazu, daß es sich hier um äußere Erscheinungen handelt, und zwar werden wir von Harzen (bei Kunstprodukten) dann reden, wenn es sich um organische, nicht wesentlich wasserlösliche und amorphe Stoffe handelt. Es sei dahingestellt, ob alle Stoffe, die diese Eigenschaften aufweisen, nun auch von uns als Harz bezeichnet werden würden, aber diese drei Eigenschaften sind die Bedingungen, die immer erfüllt sein müssen, wenn wir von Harzen sprechen (hier eben nur von Kunstharzen).

Nun ist amorphe Gestalt (man verzeihe diesen Ausdruck) keine Eigenschaft, keine Wesenseigenschaft eines

Körpers, sondern eine Zustandseigenschaft. Derselbe Stoff kann kristallisiert und amorph vorliegen. Der Zustand ist aber nicht, sicher nicht ausschließlich, von der Art der vorliegenden Verbindung abhängig, sondern von Faktoren, die nichts mit dem Wesen des Stoffes zu tun haben: Der kristallisierte Körper kann in ein Sol übergeführt, und aus diesem kann ein Gel gewonnen werden. Die Gelform ist dann das Harz, dessen Beständigkeit von geringen Mengen von Beimischungen (die etwa als Schutzkolloid wirken) abhängig sein kann. Dann ist der Harzcharakter überhaupt nicht von dem betreffenden Stoff, sondern von Fremdstoffen abhängig, also sicher keine Wesenseigenschaft.

Nur wenn eine chemische Gruppe aber bestimmend für eine Wesenseigenschaft eines Stoffes ist, können wir von einer . . . phoren Gruppe sprechen (wie eben bei den chromophoren Gruppen). Der Träger des Harzcharakters liegt aber, eben weil es sich um einen Zustand handelt, nicht im Stoffe selbst, sondern in äußeren Bedingungen oder sogar im Vorhandensein von Beimischungen.

Wenn Herzog und Kreidl ihre Verbindungen in einer Form erhielten, die man gefühlsmäßig als Harz bezeichnen würde, so kann man daraus nicht schließen, daß etwas anderes absolut unmöglich ist. Wer will z. B. sagen, daß es nicht einem besonders Geschickten oder Glücklichen gelingt, den einen oder anderen dieser Stoffe zur Kristallisation zu bringen, womit wohl jede Berechtigung, von einem Harz zu reden, aufhören würde. Vielleicht, daß hier eine gewisse Entscheidung durch röntgenspektrographische Methodik möglich wäre. Aber die prinzipielle Frage wäre davon wohl kaum betroffen,

da wir von Harzen auch dann sprechen würden, wenn ein Stoff sowohl als wohldefinierte kristallisierte Verbindung vorliegen kann, wie als harzartiges Material, wenn eben der letzte Zustand statthat.

Wenn Herzog und Kreidl zu Harzen gelangen, so ist das schon verständlich. Sie gehen von Körpern aus, aus denen bei der Kondensation recht hochmolekulare Stoffe werden. Je höher das Molekül ist, desto wahrscheinlicher wird der kolloide Zustand, desto eher tritt der Zustand ein, den wir gefühlsmäßig als harzartig zu bezeichnen pflegen.

Im Sinne der Herstellung solcher Körper, als heuristisches Prinzip, mag man die Bezeichnung „resinogene Gruppe“ benutzen, aber als Grundlage für eine Theorie ist ein so wenig definierter oder undefinierbarer Begriff nicht geeignet. Die „resinogenen“ Gruppen sind dann nichts anderes, als reaktionsfähige Gruppen, die zur Bildung hochmolekularer Verbindungen führen.

Ob ich mit meinen Ausführungen das Rechte getroffen habe oder nicht, jedenfalls würde es zweckmäßig sein, eine genaue Definition zu geben (wenn es überhaupt möglich ist) und nicht einen Begriff weiter zu benutzen, dessen Merkmal das Undefinierbare zu sein scheint. Sonst laufen wir Gefahr, gelehrt zu erscheinen, wo wir uns in Wirklichkeit damit begnügen müssen, uns so ungefähr zu verständigen.

Auch, wenn ich widerlegt werde, haben meine Ausführungen vielleicht dann ihren Zweck gehabt, die Diskussion über diesen Punkt ins Rollen gebracht zu haben, die Diskussion über die begriffliche Seite der Frage, die mir über der chemischen hier etwas vernachlässigt zu sein schien.

[A. 3.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die Wasserbestimmung in Benzol-Spiritus-Gemischen.

Von Dr. D. PETERS.

Laboratorium der Firma E. Merck, Darmstadt.

(Eingeg. 17. Dezember 1926.)

Die Bestrebungen, für Spiritus neue Absatzgebiete zu schaffen, werden im In- und Auslande immer allgemeiner. In diesem Zusammenhange ist besonders die Frage der großtechnischen Herstellung von wasserfreiem Alkohol aktuell geworden. Sie geschieht fast ausschließlich durch Destillation von Spiritus mit Benzol nach dem Verfahren von Young¹⁾. Dieses Verfahren gilt heute als das wirtschaftlichste. Neuerdings wurde nach dem Vorschlage v. Keussler's dieses Verfahren wesentlich verbessert dadurch, daß die Destillation des Benzol-Spiritus-Gemenges unter einem Überdruck von 6–10 atm. vorgenommen wird²⁾. Eine von der Firma E. Merck, Darmstadt in Gemeinschaft mit der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein erstellte Großappatur³⁾ arbeitet nach diesem Prinzip und vermag den hochprozentigen Alkohol billiger zu liefern, als es bisher nach dem alten Verfahren der Fall war. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, den Alkohol als Lösungsmittel und Extraktionsmittel in der Industrie in größerem Maßstabe zu verwenden. Mit Benzin gemischt gibt der wasserfreie

Alkohol einen guten Motorenbetriebsstoff, wie er ähnlich schon seit Jahren in Schweden und Frankreich in großem Maßstabe verbraucht wird. Mit oben erwähnter Appatur unterhält eine große Berliner Omnibusgesellschaft bereits seit längerer Zeit einen ausgedehnten Versuchsbetrieb.

Anlässlich der Ausarbeitung des Druckdestillationsverfahrens war es erforderlich, den Wassergehalt von Spiritus-Benzol-Gemischen jederzeit schnell und mit hinreichender Genauigkeit bestimmen zu können. Das von Young angewandte Verfahren⁴⁾ besteht darin, durch Auswaschen mit Wasser Benzol und Spiritus voneinander zu trennen. Aus dem spiritushaltigen Waschwasser wird dann der Alkohol herausfractioniert und seine Menge und sein spezifisches Gewicht bestimmt. Die daraus errechnete Menge absoluten Alkohols wird dem ausgewaschenen Benzol zugezählt, und die Differenz dieser Summe gegen die ursprünglich angewandte Menge des Benzolspiritusgemisches ergibt das in diesem vorhanden gewesene Wasser. Dies Verfahren ist schon aus dem Grunde ungeeignet, weil es zu viel Zeit beansprucht und die laufende Überwachung und Regulierung der Destillation unmöglich macht. Nun löst sich bekanntlich abs. Alkohol in Petroleum bei Zimmertemperatur, während Feinsprit es nicht tut. Crismer hat gezeigt,⁵⁾ daß

¹⁾ Preparation of absolute alcohol from spirit, Journ. chem. soc. 1902, 81, I, 707.

²⁾ Dissertation Darmstadt, 1926. Die technische Erzeugung von absolutem Alkohol durch Druckdestillation.

³⁾ Ztschr. Spiritusind. 1926, Heft 43, Erzeugung von absolutem Alkohol.

⁴⁾ A. a. O. Seite 743.

⁵⁾ Chem. Ztrbl. 1904, I, 1479.