

Theodor Zincke †.

Zwei Monate vor seinem 85. Geburtstage starb am 17. März in Marburg a. d. L. der Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. h. c. Theodor Zincke. Mit ihm ist einer der bedeutendsten Vertreter der klassischen Chemie dahingegangen, einer, dessen Schule in Wissenschaft und Industrie einen gleich guten Ruf hat.

Am 19. Mai 1843 zu Uelzen (Hannover) geboren, besuchte Zincke die 1. Bürgerschule (Lateinschule) seiner Vaterstadt. Die Schule war, worüber er sich später oft beklagte, völlig unzureichend, aber für den Besuch eines auswärtigen Gymnasiums fehlten die Mittel. So trat er nach der Konfirmation 1858 als Lehrling in die Apotheke der Nachbarkreisstadt Lüchow ein. Über Clausthal, wo er die freie Zeit des Apothekergehilfen dazu benutzte, seine chemischen und mineralogischen Kenntnisse durch Besuch der damaligen Georgschule, der heutigen Bergakademie, zu erweitern, kam er nach Hamburg. Die Mußstunden der beiden Gehilfenjahre in Hamburg benutzte er ausschließlich zu botanischen Studien mit dem Erfolg der Entdeckung zweier neuer Weidenarten an den Ufern der Elbe. Zum Sommersemester 1867 bezog er die Universität Göttingen, wo er im Wintersemester 1867/68 die pharmazeutische Staatsprüfung ablegte und sich sodann ganz der Chemie widmete. Als Vorlesungsassistent von Wöhler promovierte er „mit Auszeichnung“ zum Dr. phil. und siedelte hiernach zum Sommersemester 1869 als Assistent von Kekulé nach Bonn über. Ein Jahr nach seiner 1872 in Bonn erfolgten Habilitation lehnte er einen Ruf an das Istituto Superiore in Florenz ab, um in Bonn ein Extraordinariat zu übernehmen. Zum Herbst 1875 berief man den Zwei- und dreißigjährigen auf das Ordinariat für Chemie an die Philipps-Universität Marburg, der er auch nach seiner 1913 erfolgten Emeritierung bis zu seinem Tode treugeblieben ist. Berufungen nach Kiel und Rostock lehnte er ab.

Fern von jeder Spekulation hat Theodor Zincke als Forscher auf dem Boden des Experimentes, der Beobachtung und strengsten Selbstkritik sein Lebenswerk aufgebaut. Noch heute können Wissenschaft und Technik aus der Fülle des in seinen zahlreichen Veröffentlichungen enthaltenen Beobachtungsmaterials weitestgehend Anregung und Nutzen ziehen. Die ersten Arbeiten galten dem Isomerieproblem. Nach der gemeinsamen mit Kekulé durchgeführten Erforschung dieser Verhältnisse bei den polymeren Aldehyden folgten umfassendere Arbeiten über die isomeren Hydrobenzoine und Azimido-benzole. Mit der Feststellung der Identität des Phenylhydrazons des α -Naphthochinons mit Benzol-azo- α -naphthol lieferte Zincke einen bedeutenden Beitrag zu dem Problem, das später Conrad Laar als Tautomerie bezeichnete. Die „Zinckesche Synthese“, wodurch er 1871 aus Benzol und Benzylchlorid durch Einwirkung von Zinkstaub Diphenylmethan gewann, bildet gewissermaßen einen Vorläufer der Reaktion von Friedel-Crafts. Die ersten Fälle von monotropem Polymorphismus verdanken wir seinen Untersuchungen am Benzophenon und p-Tolylphenylketon. Den klassischen Arbeiten über die Spaltung von Benzolverbindungen und dem stufenweisen Abbau dieser Spaltprodukte schlossen sich die

bedeutungsvollen Untersuchungen über den Verlauf der Chlorierung von Phenolen und primären aromatischen Aminen an. Sie sind die Quelle unserer eingehenden Kenntnis über Chinone und Ketochloride, den hydroaromatischen Chlorsubstitutionsprodukten der Oxo-derivate ein- und mehrkerniger Verbindungen. Die später für die Herstellung gewisser Küpenfarbstoffe technische Bedeutung besitzenden Anilido-chinone sind zuerst von Zincke dargestellt und beschrieben. Die Entdeckung halogensubstituierter Derivate des o-Benzochinons, der Chinole, Chinitrole, Pseudo-phenol-halogenide sind Marksteine auf Zinckes Forscherweg. Großes Interesse besitzen seine Arbeiten über die Aufspaltung des heterocyclischen Kernes bei gewissen Pyridiniumverbindungen und die anschließenden Untersuchungen in der Reihe des Isochinolins. Die bei der Einwirkung von aromatischen Aminen auf diese Pyridiniumverbindungen entstehenden Farbstoffe erkannte er als Abkömmlinge des Glutaconaldehyds. Die Entdeckung der außerordentlich reaktionsfähigen Arylschwefelchloride ist Zinckes Verdienst und erschloß ihm ein umfassendes Arbeitsgebiet. Noch im Alter von 81 Jahren veröffentlichte er eine umfangreiche Arbeit, die auch nicht die Spur des Nachlassens der geistigen Spannkraft trägt und deren experimentelle Durchführung größtenteils eigenhändig ohne Assistenten geschehen war. Erst als die körperlichen Kräfte den täglichen Besuch des von ihm erbauten und später von ihm erweiterten Institutes nicht mehr gestatteten, legte er Uhrglas und Reagensglas, das für ihn vor allem charakteristische Rüstzeug seiner Forscherarbeit, aus der Hand.

Lange Jahre zählte Zincke zu den Herausgebern der „Annalen der Chemie“, und lange gehörte er dem Vorstände der Deutschen Chemischen Gesellschaft an.

Als seine vornehmste und größte Aufgabe aber betrachtete Theodor Zincke die Lehrtätigkeit. Unter selbstlosester Hingabe vermittelte er jedem einzelnen, vom Anfänger bis zum Doktoranden, im Praktikum täglich das Verständnis für chemisches Geschehen und die Methodik des chemischen Arbeitens. Zu höchster Ordnung und Sauberkeit, als unerläßliche Voraussetzungen für erfolgreiches Schaffen, zu schärfster Beobachtung und strengster Selbstkritik als Basis für wissenschaftliches Arbeiten erzog der Meister seine Schüler. Äußerste Schonung des Inventars, größte Sparsamkeit mit allem machte er jedem Praktikanten zur Pflicht. Ohne Heftigkeit oder Anwendung von besonderen Maßnahmen erreichte er die Erfüllung all dieser Forderungen lediglich durch die Macht seiner Persönlichkeit. Wer je mit Studenten in einem chemischen Institut zusammengearbeitet hat, weiß, welch ungewöhnliches Maß von Energie und pädagogischer Begabung nötig ist, um das zu erreichen, was Zincke gelang. Die Klarheit der Darstellung in seinen Vorlesungen, charakterisiert durch die für jede Stunde eigenhändig mit größter Sorgfalt an die Tafel geschriebene Disposition, unterstützte er durch klassische und überzeugende Versuche. Der Aufbau auf dem Experimentiertisch in seiner Vorlesung war, als Ganzes betrachtet, ein ästhetischer Genuß. So hat Zincke vier Jahrzehnte lang in seinem Marburger Institut Hunderte von Schülern mit größtem Interesse erzogen,

ausgebildet und sich zu größtem Dank verpflichtet. Erzogen, geführt und begleitet mit einem Interesse an jedem einzelnen, das anhielt auch über das Examen hinaus, das anhielt bis zum letzten Schlag seines treuen Herzens.

Als Mensch war und ist Z i n c k e stets ein Sohn der Heide geblieben, abhold allem Äußerlichen, anspruchslos

für sich selbst, nicht leicht zugänglich für jeden, in der Stille ein zuverlässiger Helfer in aller Not. In seinen Freunden, Schülern und Bekannten lebt als sein Vermächtnis fort: „Schlichtheit, Wahrheit, Streben und Treue!“

F. Krollpfeiffer, Marburg.

[A. 51.]

Der Nachweis von Paraffinzusätzen in Ceresin.

Ein Beitrag zur Kenntnis der technischen Paraffine und Ceresine.

Von D. HOLDE und K. H. SCHÜNEMANN.*)

Aus dem Techn.-Chem. Institut der Technischen Hochschule Berlin und dem Laboratorium der Ernst Schliemann's Ölwerke G. m. b. H., Hamburg.

(Eingeg. 8. März 1928.)

Der hauptsächlich in Polen (Galizien), daneben auch im Kaukasus bergmännisch gewonnene dunkle Rohozokerit, ein wachsartiges, mehr oder minder ölige und andere dunkle Nebenbestandteile enthaltendes Gemisch hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe (hauptsächlich Isoparaffine), wird durch Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure usw. auf helles „Ceresin“ verarbeitet. Letzteres wird für verschiedene technische Zwecke derart benötigt, daß der naturreine Ozokerit niemals annähernd den Bedarf decken konnte und im Handel daher unter „Ceresin“ in der Regel ein mit Paraffin (vorwiegend Normalparaffine) versetzter raffinierter Ozokerit verstanden wurde. Trotz der vor etwa 15 Jahren im Ceresinhandel getroffenen Vereinbarung, nur den völlig paraffinzusatzfreien raffinierten Ozokerit als „reinen raffinierten Ozokerit“ zu bezeichnen, kommt diese Ware kaum im Handel vor; schon der natürliche Rohozokerit wird häufig mit nennenswerten Mengen Paraffin verschmolzen aus dem Ursprungslande eingeführt. Die Preise der Ware haben sich, wenn man von besonderen Fällen absieht — es kommt z. B. auch reines Paraffin, ceresinartig gefärbt, oder ungefärbt als „Ceresin“ in den Handel —, diesen Verhältnissen angepaßt.

Tatsächlich werden die vielfachen Mengen der eingeführten Rohozokerite und Ceresine, z. B. im Jahre 1926 Rohozokerit 6200, Ceresin 417 Doppelzentner, hauptsächlich mit Paraffin verschnitten, aus Deutschland ausgeführt, z. B. 1926 Rohozokerit 41 777, und Ceresin 11 011 Doppelzentner¹⁾.

1. Prüfung auf Paraffinzusätze nach dem bisherigen Verfahren.

Zur Beurteilung der Reinheit eines Ceresins benutzte der Praktiker früher hauptsächlich den Griff und die Knetprobe, die aber als subjektive Proben bei erheblichen Zusätzen gewisser Paraffine häufig versagten. Als objektives, exakteres Prüfungsverfahren erwies sich schließlich am besten die mit fraktionierter Fällung der Proben verbundene refraktometrische Prüfung.

Die Refraktometerzahlen, ausgedrückt nach Ulzer und Sommer²⁾ in Skalenteilen des Zeißschen Butterrefraktometers bei 90°, im folgenden n_{90} genannt, betrugen bei ölfreien technischen Paraffinen (Schmp. 42–68,8°), entsprechend der Landolt-Jahnschen Regel mit dem Schmelzpunkt steigend, vor etwa 14 Jahren –7,2 bis +6,5°³⁾, bei naturreinen Ceresinen, auch mit dem Schmelzpunkt steigend,

*) Auszug aus der erweiterten Dissertation von Dr.-Ing. K. H. Schünemann, Technische Hochschule Berlin, Juli 1926.

¹⁾ Petroleum 23, 174–77 [1927].

²⁾ Chem.-Ztg. 30, 142 [1906].

³⁾ Holde und H. H. Franck, Petroleum 9, 673/74 [1914]; siehe dort auch die Literatur über die früheren Versuche anderer Forscher.

zwischen +7,6 und +19,2°), bei wiederholt raffinierten Proben +10,1 bis +16, bei Tschelekenceresin +19,2.

Wegen dieser großen Spannungen in den Grenzwerten wurde vor 15 bzw. 12 Jahren⁴⁾ im Anschluß an ähnliche frühere Bestrebungen⁵⁾ ein in der Praxis bewährtes, fraktioniertes Fällungs- und refraktometrisches Verfahren ausgearbeitet, das bis zu 10% Paraffin vom Schmelzpunkt 53° in Ceresin nachzuweisen gestattete.

Da für die heutige Handelsware nach Privatmitteilung von Dr. W. Manasse diese Fehlergrenze zum Teil nicht mehr zutraf, wurde die Methode an der Hand des heutigen Ceresin- und Paraffinmaterials nachgeprüft und verbessert.

Im nachfolgenden ist zunächst das frühere, als solches unter Berücksichtigung der im Abschnitt 12 zusammengefaßten zusätzlichen Prüfungen, auch jetzt noch bewährte, fraktionierte Fällungsverfahren beschrieben, wobei die neuerdings angebrachten kleinen, zum Teil manuellen Verbesserungen einbezogen sind.

„2 g raffinierter Ozokerit (Ceresin) werden im Jenaer Erlenmeyer-Kolben (300 ccm) mit weitem Hals auf siedendem Wasserbad in 60 ccm Chloroform am Rückflußkühler gelöst. (Rohozokerit ist vor der fraktionierten Fällung durch Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure usw. nach Lach und v. Boyen⁶⁾ aufzuhellen.) Hiernach wird unter gutem Umrühren mit einem Glasstab mit 120 ccm 96%igem Alkohol gefällt und der verschlossene Kolben etwa 10–15 Min. im Wasserbade von genau 20° belassen. Hat der Kolbeninhalt 20°, was unter Umrühren mit dem Thermometer kontrolliert wird, so wird der Niederschlag auf einer Porzellannutsche (etwa 8 cm Durchm.) möglichst schnell abgesaugt. Die an der Wandung des Glases sowie am Glasstab bzw. am Thermometer haftenden festen Anteile bringt man mittels einer Federfahne ohne weiteres Nachspülen mit Flüssigkeit möglichst vollständig zur Hauptmenge des Niederschlages, der durch starkes Abpressen mit einem breiten Glasstößel vom Lösungsmittel befreit, nach dem Ablösen mittels Spatel bzw. mit heißem Benzol in ein gewogenes Schälchen gebracht und nach vorsichtigem Abdampfen des Benzols bei 105° getrocknet und gewogen wird⁷⁾. (1. Fällung.)

Das durch Verdunsten von Flüssigkeit beim Absaugen mehr oder weniger stark getrübe Filtrat der Fällung 1 wird

⁴⁾ Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette. S. 359. 6. Auflage. Berlin 1924.

⁵⁾ Holde u. F. Landsberger, siehe Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle usw. S. 316. 4. Auflage. Berlin 1913. Mit H. Smelkus, siehe S. 417. 5. Auflage. 1918.

⁶⁾ Marcusson u. Schlüter, Chem.-Ztg. 31, 349 [1907].

⁷⁾ Bela Lach, Die Ceresinfabrikation. Halle 1911, siehe Holde, 6. Auflage, loc. cit.

^{7a)} Zweckmäßig setzt man die Nutsche mit Niederschlag auf einen 250 ccm Jenaer Weithalsstehkolben (Extraktionskolben) in den heißen Trockenschrank, spült die geschmolzene Fällung mit heißem Benzol oder Chloroform in den Kolben und destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbade ab.