

gelegte Phosphorsäure zu 95% citrat- und zu 100% citronensäurelöslich, also den Pflanzen durchaus zugänglich ist.

Außer dem künstlichen Produkt Permutit wurde ein natürliches Produkt, der Traß, auf sein Verhalten gegen saure Phosphatlösungen geprüft, da der eine von uns im Anschluß an andere Untersuchungen bei Eifeltraß Austauschfähigkeit festgestellt hatte¹⁴⁾. Bei unseren Versuchen benutzten wir dieselben Traßsorten, zwei Eifeltrasse: ein scharfkantiges, hartes Material (Traß I) und ein weiches, leicht zerbröckelndes Material (Traß II). Zum Vergleich wurde Permutit denselben Bedingungen ausgesetzt wie die Trasse und auch die Austauschfähigkeit der drei Stoffe geprüft. Je 1 g lufttrockenen Materials wurde mit 100 ccm $\frac{1}{2}$ % Ammoniumchloridlösung in dicht verschlossenen Flaschen unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und nach Filtration in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit die Abnahme an Ammonium festgestellt und daraus der Austausch an Ammonium pro 1 g Substanz berechnet.

Die aufgenommenen Mengen sind nachstehend angegeben.

	pro 1 g Substanz aufgenommene Menge Ammonium	Verhältnis der aufgenommenen Mengen
Natriumpermutit	0,0525 g	8
Traß I	0,0278 g	4
Traß II	0,0064 g	1

Bei der Behandlung mit Phosphatlösungen wurden je 3 g Substanz mit 100 ccm 0,1 molarer Monoammonphosphatlösung ebenso wie früher behandelt. Nach acht-tägiger Einwirkung wurde analysiert und gefunden:

¹⁴⁾ E. Berl u. W. Urban: Beiträge zur Kenntnis der hydraulischen Bindemittel, Ztschr. angew. Chem. 36, 568 [1923].

	pro 1 g Substanz aufgenommene Menge P_2O_5	Verhältnis der aufgenommenen Mengen
Natriumpermutit	0,0926 g	20
Traß I	0,0128 g	3
Traß II	0,0045 g	1

Es nehmen also beide Traßsorten ebenfalls Phosphorsäure aus primärem Phosphat auf, wenn auch entsprechend ihrem geringeren Austauschvermögen und der damit verbundenen geringeren Reaktionsfähigkeit weniger als Permutit.

Zusammenfassung.

1. Es wurde auf die Möglichkeit der Festlegung wasserlöslicher Phosphorsäure durch kolloide Aluminiumsilicate im Boden hingewiesen und gezeigt, daß Permutit als Modellsubstanz für diese Bodenbestandteile aus wasserlöslichen Mono- und Diphosphaten, wie sie in den gebräuchlichen Düngemitteln vorliegen, und aus wässrigen Auszügen dieser selbst (Superphosphat und Nitrophoska) Phosphorsäure aufnimmt.

2. Durch längere Behandlung von Natriumpermutit mit Monoalkaliphosphatlösungen steigender Konzentrationen wurden Produkte erhalten, in deren Grundkörper mit rund 3,3 Mol. SiO_2 und 1 Mol Al_2O_3 Phosphorsäure im Betrage von 1 Mol. P_2O_5 und mehr eingelagert war, zum kleineren Teil als auswaschbares Alkaliphosphat, zum größeren Teil als unlösliches Aluminiumphosphat. Die Eigenschaften der Produkte wurden dargelegt und die Umwandlung als Beispiel einer topochemischen Reaktion betrachtet.

3. Die Phosphorsäure der Produkte war zu 95% citrat- und zu 100% citronensäurelöslich.

4. Auch bei einem natürlichen, austauschfähigen Produkt, dem Traß, konnte Phosphorsäureaufnahme aus primären Phosphaten festgestellt werden. [A. 25.]

Das thermische Verhalten der Phenole.

Von Dr. A. HAGEMANN, Berlin.

Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

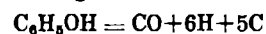
(Eingeg. 7. Februar 1929.)

Einleitung.

Bei der Verschmelzung sowohl der Braunkohle als auch der Steinkohle fällt ein Teer an, der je nach Herkunft größere Mengen Urteerphenole enthält, die heute nur eine geringe nutzbringende Verwendung finden. Ihre Verwendung als Imprägnieröl oder als Rohstoff für die Kunstharzindustrie ist begrenzt; deshalb wurden viele Versuche unternommen, auf anderen Wegen eine Wertsteigerung dieser Abfallprodukte zu erreichen.

Hauptsächlich suchte man durch thermische Behandlung der Urteerphenole mit oder ohne reduzierende Mittel dieses Ziel zu erreichen. Abgesehen von den zahlreichen Patentschriften, finden sich Angaben auf diesem Gebiete über wissenschaftliche Versuche nur spärlich in der Literatur. Von den älteren Arbeiten wäre eine kurze Mitteilung von A. v. Baeyer¹⁾ zu erwähnen, der durch Zinkstaubdestillation Phenol in Benzol neben anderen, nicht näher untersuchten, höher siedenden Stoffen überführte, und eine Notiz von Smith²⁾, der die Bildung von Benzol in der Hauptsache durch Reduktion des Phenols mit Kohlenstoff erklärt, ohne dabei irgendwelche Versuchsdaten anzuführen. Eingehendere Versuche wurden von Kramers³⁾ und von Müll-

ler⁴⁾ unternommen. Der erstere krackte in einer indifferenten Gasatmosphäre ein flüssiges Phenol-Wassergemisch und untersuchte die entstandenen kondensierten Reaktionsprodukte, während er die Zusammensetzung und Menge der Zersetzungsgase nicht berücksichtigte. Neben unverändert gebliebenem Wasser fand er in den Reaktionsprodukten Benzol, Toluol, Naphthalin, Phenanthren, Anthracen, Asphalt und Kohlenstoff. Müller dagegen beschränkte sich auf die Untersuchung der gebildeten Reaktionsgase und formulierte den thermischen Zerfall des Phenols folgendermaßen:



Die neueren Arbeiten auf diesem Gebiete beruhen auf der Verwendung der verschiedensten Katalysatoren. In dieser Richtung sind zu nennen die Versuche von Sabatier und Mailhe⁵⁾, die unter Benutzung von Thoriumdioxid die entsprechenden Oxyde ergaben, ferner die Versuche von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern⁶⁾, die die Kresole mit Hilfe des verzinnten Eisenrohres, Koks oder Holzkohle in neutrale Kohlen-

¹⁾ Müller, Journ. prakt. Chem. 58, 1 [1898].

²⁾ Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. Acad. Sciences 151, 492 [1910]; 155, 260 [1912]; 151, 494 [1910]; Bull. Soc. Chem. (4) 11, 843 [1912].

³⁾ Fischer, Fr., Mülh. Abh. 4, 373 [1919]; 5, 413, 439 [1920]; 6, 128 [1920].

¹⁾ A. v. Baeyer, LIEBIGS Ann. 140, 295 [1866].

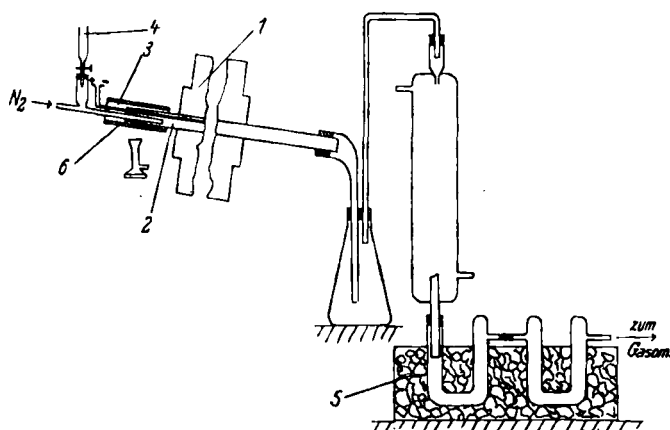
²⁾ Smith, Journ. Soc. chem. Ind. 9, 445 [1890].

³⁾ Kramers, LIEBIGS Ann. 189, 129 [1877].

wasserstoffe überführten, und schließlich die Arbeiten von Zelinsky⁷⁾ und Stadnikoff⁸⁾, welche auf der Reduktion der Phenole mittels Platin bzw. Eisen aktivierten Kohlenstoffes beruhen.

An Hand der vorliegenden Literaturangaben war ein einheitliches Bild von den Zersetzungsvorgängen nicht zu gewinnen. Das Ziel dieser Arbeit war, den Reaktionsmechanismus des thermischen Zerfalls der Phenole in indifferenten Gasatmosphäre durch eingehende Untersuchungen festzulegen.

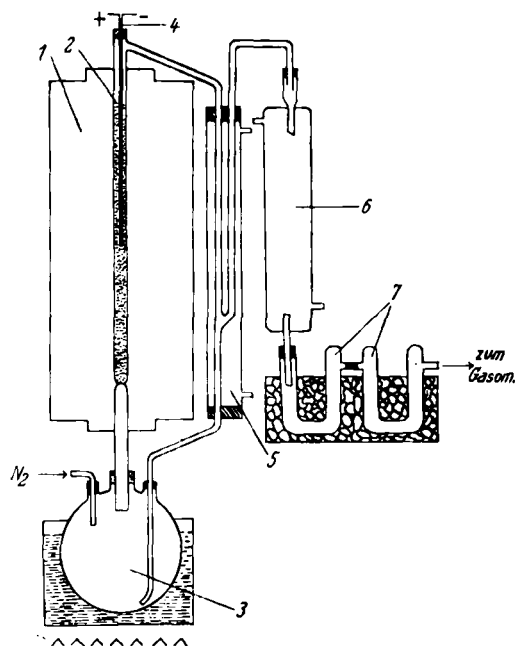
Versuchsordnung: Die reaktions-kinetischen Faktoren: Temperatur, Druck, Strömungsgeschwindigkeit, Länge und Weite der Überhitzungsröhre sowie deren Material



2. Überhitzungsröhre.
1. Elektrischer Ofen.
3. Thermoelement.
4. Bürette.
5. Mit Eis-Kochsalz-Lösung gekühlte Vorlagen.
6. Asbestumwicklung.

Abb. 1.

und Füllung üben einen sehr großen Einfluß auf den pyrogenen Zersetzungsvorgang aus, da die Phenole metastabile Verbindungen sind, deren Zersetzungs- bzw. Umwandlungsvorgänge nur mit geringer Geschwindigkeit verlaufen. Abb. 1 zeigt die Versuchsanordnung, die beim m-Kresol angewandt



1. Elektrischer Ofen.
2. Überhitzungsröhre.
3. Siedekolben.
4. Thermoelement.
5. Dampfmanter.
6. Wasserkühler.
7. Mit Eis-Kochsalz-Lösung gekühlte Vorlagen.

Abb. 2.

und nach Anbringen eines Heizmantels um die Bürette für das niedrigschmelzende Phenol benutzt wurde. Während des Versuches wurde ein schwacher, konstanter Stickstoffstrom hindurchgeleitet. Die Versuchsanordnung bei niederen Temperaturen ist auf Abb. 2 ersichtlich. Die Substanz im Kolben wurde zum Sieden erhitzt; die Dämpfe gelangten in die Überhitzungsröhre und wurden hier auf die Zersetzungstemperatur erhitzt; am oberen Ende des Rohres kondensierten sie sich und flossen wieder in den Siedekolben zurück. Auf diese Weise wurde eine dauernde Zirkulation der Dämpfe bewirkt. Um eine zu starke Abkühlung des zurückfließenden Kondensates zu verhindern, wurde das Abflußrohr mit Wasserdampf erwärmt und die unter 100° siedenden Zersetzungsprodukte in die Vorlagen gedrängt. Abb. 3 zeigt die für hochschmelzende Substanzen — Dioxybenzole, Phloroglucin und Naphthole — angewandte Arbeitsweise. Die Substanz wurde zum schwachen Sieden erhitzt, während ein schwacher konstanter Stickstoffstrom als Führung durch die Apparatur geleitet wurde.

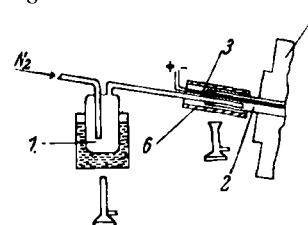


Abb. 3.

Einen wesentlichen Einfluß übte die Füllung des Überhitzungsröhres auf die pyrogene Zersetzung aus. Die Versuche mit Phenol und Kresol wurden mit einer Bimssteinfüllung durchgeführt. Durch Kohlenstoffabscheidung nahm die Porosität des Bimssteines im Laufe des Versuches stark ab. Damit änderte sich auch die Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte, zwar nicht in qualitativer, wohl aber in quantitativer Hinsicht. M. E. ist diese Erscheinung nicht auf die katalytische Wirkung des Bimssteins zurückzuführen. Mit zunehmender Oberflächengröße wird der Wärmeübergang sehr stark beschleunigt, kommt also einer Verlängerung des Überhitzungsröhres gleich. Je länger die Kohlenstoffverbindung in diesem Temperaturbereich verweilt, um so mehr werden die Zersetzungsprodukte in die beständigen Formen übergeführt. Das lehrt der Versuch mit Phenol bei 650°. Im Anfang des Versuches, also bei großer Oberfläche, ist die Ausbeute an den weniger beständigen, schweren Kohlenwasserstoffen geringer als gegen Ende, während die Ausbeute an dem beständigen Methan groß ist. Mit Verkleinerung der Oberfläche wachsen aber die Werte für die wenig beständigen Produkte.

I. Die pyrogene Zersetzung des Phenols.

Die Serienversuche mit reinem Phenol, dessen Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen über Bimsstein geleitet wurden, führten zu folgendem Ergebnis: Ungefähr bis 630° ist das Phenol noch beständig, die Reaktionsgeschwindigkeit noch sehr klein. Bei 650° tritt schon eine merkliche Geschwindigkeit der pyrogenen Zersetzung ein. Die Bildung der neutralen Produkte bei der Temperatur 700—850° zeigte auffallende Ähnlichkeit mit der Acetylenkondensation⁹⁾; sie führte zu den gleichen Reaktionsprodukten und verlief ungefähr bei denselben Temperaturen. Mit steigender Temperatur nahm die Menge gasförmiger Produkte stetig zu. Das Verhältnis der Gasbestandteile war bei allen drei Temperaturen nahezu dasselbe; wenigstens waren die Unterschiede nicht größer als die Schwankungen in der Gaszusammensetzung zweier Gasproben aus demselben Versuch, die nur zu verschiedenen Zeiten aufgefangen waren (s. Versuchsdaten, Temp. 650°).

Bei 850° tritt eine starke Änderung in der Zusammensetzung des Gasgemisches ein; der Kohlenoxyd-gehalt nimmt ab, dagegen steigt der Wasserstoffwert.

I. Zersetzung bei den Temperaturen 650—750°.

An Hand des Versuchsmaterials kann man sich den Verlauf der Zersetzung folgendermaßen erklären:



⁹⁾ R. Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 1609 [1912].

⁷⁾ Zelinsky u. Gawerdorskaja, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1049 [1928].

⁸⁾ Stadnikoff, Griviloff u. Winogradoff, ebenda 58, 2428 [1925].

Durch Herausreißen der Carbonylgruppe wird der aromatische Charakter zerstört und damit die gesamte Struktur; das Restmolekül muß wesentliche Änderungen erleiden, um in beständigere Formen überzugehen. Die Umwandlungen des intermediär entstehenden Restmoleküls verlaufen mit sehr großer Geschwindigkeit, da der Wasserstoff und der Kohlenstoff in reaktionsfähigster Form vorhanden sind. Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß das Restmolekül Umwandlungen erleidet:

1. Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff.
2. Teilweise Hydrierung durch den frei werdenden atomaren Wasserstoff zu Methan, Äthylen, Butadien.
3. Bildung von Acetylen; allerdings bei den Temperaturen von 650—750° nur in Spuren.
4. Kondensation der :CH-Spaltstücke zu den ringförmigen aromatischen Verbindungen: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenathren und Chrysen.

II. Zersetzung bei der Temperatur 850°.

Der Kohlenoxydwert im Gasgemisch ist stark gesunken, dafür ist der des Wasserstoffs entsprechend gestiegen. Da sauerstoffhaltige Kondensationsprodukte, die unter Austritt von Wasserstoff sich gebildet haben könnten (z. B. Diphenol), nicht vorhanden sind, so kann der Sauerstoff nur an Wasserstoff gebunden sein. Nur zwei Reaktionen könnten dieser Tatsache gerecht werden.



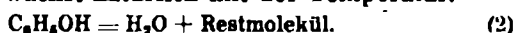
Das intermediär entstehende Restmolekül muß mit großer Geschwindigkeit in beständigere Formen übergehen; es tritt also wieder Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff ein, außerdem teilweise Hydrierung durch den frei werdenden Wasserstoff zu Methan, Äthylen usw., und schließlich Bildung von Acetylen und aromatischen Kondensationsprodukten.

2. Mit Hilfe naszierenden Wasserstoffes, der von einer gleichzeitigen Zersetzung des Phenols zu Kohlenstoff und Wasserstoff herrührt, wird das Phenol zu Benzol reduziert, was, wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, nicht in stärkerem Maße eintritt: mit steigender Temperatur tritt eine Verringerung der Benzolausbeute und eine Steigerung der Ausbeute der höher kondensierten K.-W. ein; eine nennenswerte Bildung von Diphenyl, dem Umwandlungsprodukt des Benzols bei diesen Temperaturen¹⁰⁾, war nicht festzustellen.

Faßt man die Versuchsergebnisse zusammen, so gelangt man zu dem Schluß, daß die pyrolytische Zersetzung des Phenols in Gegenwart von Bimsstein hauptsächlich nach zwei Richtungen hin verläuft:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei 650° schon sehr merklich und wächst natürlich mit der Temperatur.



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist bei den Temperaturen von 650—750° noch sehr gering; erst bei der Temperatur von 850° ist sie stark gestiegen, so daß der Einfluß dieser Reaktion auf die experimentellen Ergebnisse klar in Erscheinung tritt.

Der Zerfall des Phenolmoleküls führt in jedem Falle zur Sprengung des Ringes.

Die Bildung von Benzol ist nur auf eine nachträgliche Kondensation der :CH-Spaltstücke zurückzuführen.

Ein großer Anteil zerfällt im übrigen in gasförmige Produkte und Kohlenstoff. Die Kondensation der :CH-Spaltstücke verläuft vollkommen der Acetylen-Kondensation gleich, was ohne weiteres erklärlich ist, da die thermische Behandlung von Acetylen unter Lockerung

der Bindung $\text{C} \equiv \text{C}$ verläuft, wie es für die aliphatische Bindung charakteristisch ist, also ebenfalls intermediär zu :CH-Spaltstücken führt.

Im Anschluß daran wurde das thermische Verhalten des Phenols in Gegenwart einiger der gebräuchlichsten Katalysatoren studiert. Es wurde ein hydrierender Katalysator — ein Nickelkatalysator — und aktive Holzkohle verwendet.

Zersetzung des Phenols in Gegenwart von akt. Nickel.

Der Nickelkatalysator (10% Ni auf Silicagel niedergeschlagen) bewirkte schon bei 300° den Zerfall des Phenolmoleküls, jedoch nahm die Aktivität durch Kohlenstoffabscheidung sehr schnell ab. Nach mehrmaligem Steigern der Temperatur hielt die Aktivität bei

Analyse der Reaktionsgase.

Nr.	Ausgangsmaterial	Temperatur Grad	Katalysator	CO ₂ %	Schwere Kohlenwasserstoffe %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	Bemerkungen
1	Phenol	600	Bimsstein	—	—	—	—	—	Gasmenge äußerst gering
2a	"	650	"	1,5	8,0	41,7	33,9	14,9	Anfang des Versuchs
2b	"	650	"	1,2	7,3	39,9	45,3	6,3	Ende des Versuchs
3	"	700	"	0,9	7,3	40,0	45,4	6,4	
4	"	750	"	1,8	8,0	41,8	42,1	8,3	
5	"	850	"	—	4,3	19,3	64,3	12,1	
6	"	450	Nickel auf Silicagel	4,6	—	22,0	50,3	23,1	Anfang des Versuchs
			akt. Holzkohle	6,5	—	15,7	52,5	25,3	Ende des Versuchs
7	"	650	"	1,6	0,9	14,7	71,7	11,1	
8	"	650	"	1,2	0,3	9,2	78,1	11,2	Anfang des Versuchs
8a	"	650	"	1,7	1,6	16,7	68,5	11,5	Ende des Versuchs

Tabellarische Übersicht der Untersuchungsergebnisse der festen und flüssigen Reaktionsprodukte.

Nr.	Phenol	Temperatur Grad	Katalysator	Gebildungs- abscheidung und Verlust %	Gesamte flüssige und feste Produkte %	Benzol- fraktion 76—90° %	Naphthalin- fraktion %	Anthracen- fraktion %	Alkali- löslicher Rückstand %	Alkali- unlöslicher Rückstand %
1	Phenol	600°	Bimsstein							
2	"	650°	"							
3	Phenol									
3	Phenol	700	—	36,1	63,9	12,5	13,1	4,0	3,1	7,6
4	"	750	—	43,4	56,6	7,1	17,1	3,3	2,6	3,3
5	"	850	—	72,5	27,5	3,0	7,9	4,7	3,9	—
7	"	650	Holzkohle	80,6	19,4	15,8	1,0	—	+ 2,7 Chrysen- fraktion	Kp. 200 — 245° 13 mm 1,3

450° längere Zeit an, es bildeten sich nur gasförmige Produkte. An Hand der Gasanalyse zeigt sich eindeutig, daß die Zersetzung nur in einer Richtung verläuft, und zwar nach der Gleichung:

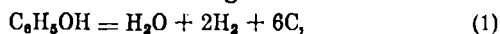


Das entstandene Kohlenoxyd zerfällt teilweise in Kohlendioxyd und Kohlenstoff, ein Teil des frei werdenden Wasserstoffes hydriert die intermediär gebildeten :CH-Spaltstücke zu Methan.

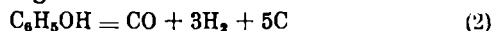
Von der Zersetzung des Phenols in Gegenwart aktiver Holzkohle kann man sich an Hand der Versuchsergebnisse ein ungefähres Bild

¹⁰⁾ Kobb. Journ. Gasbeleuchtung 62, 718 [1919].

machen. Die hohen Wasserstoff- und geringen Kohlenoxydwerte können nur so erklärt werden, daß die Hauptreaktion nach der Gleichung verläuft:

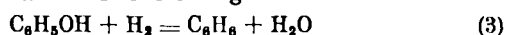


während in bedeutend geringerem Maße die Zersetzung nach der Gleichung:



vor sich geht.

Durch die starke Kohlenstoffabscheidung nimmt die Aktivität der Holzkohle im Laufe des Versuches langsam ab, damit tritt die Hauptreaktion immer mehr zurück, und der Zersetzungsvergange nähert sich dem Zersetzungsverlaufe des Phenoldampfes bei Anwendung von Bimsstein. So tritt auch Gleichung 2 gegenüber dem Vorgang nach Gleichung 1 stärker in die Erscheinung; das ergibt sich aus dem beträchtlichen Steigen des Kohlenoxydwertes der Zersetzungsgase im Laufe des Versuches. Neben diesen beiden Vorgängen tritt aber die Reduktion nach der Gleichung:

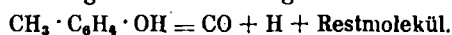


stark hervor; begünstigt wird sie durch den Wasserstoff, der bei den anderen Reaktionen in beträchtlichem Maße entsteht.

Noch eine weitere auffällige Wirkung zeigt die Holzkohle. Die Zersetzung nach den Gleichungen 1 und 2 führt direkt, neben der Bildung großer Mengen von Methan, zu den stabilsten Reaktionsprodukten: Wasserstoff und Kohlenstoff; das beweist der überaus geringe Anteil an schweren Kohlenwasserstoffen im Gas und die sehr geringe Bildung von aromatischen Kondensationsprodukten.

II. Die pyrogene Zersetzung des m-Kresols.

Um das Verhalten der aliphatischen Seitenketten bei der pyrogenen Zersetzung von Phenolen klarzulegen, wurde m-Kresol der thermischen Behandlung unterworfen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit erreicht bei 630–650° einen meßbaren Wert. Auf Grund der Versuchsergebnisse verläuft die pyrogene Zersetzung des Kresols nach folgender Gleichung:

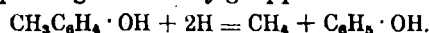


Dieses Restmolekül zerfällt nun weiter, und zwar folgendermaßen:

a) Unter dem Einfluß des atomaren Wasserstoffes wird die Methylgruppe abgesprengt, die übrigen Spaltprodukte (:CH) gehen in beständige Verbindungen über, in genau derselben Weise wie beim Phenol. Es tritt also Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie teilweise Hydrierung zu schweren Kohlenwasserstoffen und Methan ein, unter gleichzeitiger Bildung von sehr geringen Mengen Acetylen, und schließlich erfolgt Kondensation der Spaltstücke zu aromatischen Kohlenwasserstoffen: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren usw.

b) Unter Erhaltung der Methylgruppe durchläuft das Restmolekül die gleichen Stadien wie unter a) angegeben und führt bei der Kondensation zu methylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Das erhellt aus den experimentellen Ergebnissen: Neben der Benzol-, der festen Naphthalin- und Anthracenfraktion, wie sie auch bei der Phenolzerersetzung erhalten werden, bilden sich hier noch flüssige Fraktionen, die aus Toluol, methylierten Naphthalinen und methyliertem Anthracen- und Phenanthren-Kohlenwasserstoffen bestehen.

Daneben verläuft nun ein dritter Vorgang: der atomare Wasserstoff, der bei der Zersetzung frei wird, wirkt auf das unzersetzte Kresol, und es bildet sich unter Abspaltung der Methylgruppe Phenol:



Aus Analogie mit der pyrogenen Zersetzung des Phenols und aus dem Vorhergesagten kommt eine Reduktion des Kresols zu Toluol, wenigstens in nennenswertem Maße, nicht in Betracht.

Untersuchung der Reaktionsgase und der kondensierten Reaktionsprodukte.

Nr.	Ausgangsmaterial	Temperatur Grad	Katalysator	Bezogen auf N ₂ -freies Gas					Bemerkungen
				CO ₂ %	s. K.-W. %	CO ₂ %	H ₂ %	CH ₄ %	
9	m-Kresol	650	Bimsstein	0,8	4,9	35,6	37,8	20,9	Zersetzung zu gering. Die Untersuchung d. gebildeten kond. Zersetzungsprodukte war deshalb nicht möglich
10	"	750	"	—	4,7	38,7	33,0	23,6	

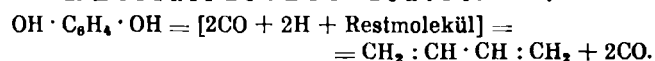
Die bei der Temperatur 750° (s. Versuch Nr. 10) gebildeten kondensierten Zersetzungsprodukte wurden getrennt und untersucht:

	% des zersetzten Kresols
Gesamtmenge flüssiger und fester Produkte abzüglich des unzersetzten Kresols	58,4
Gasmenge, abgeschiedene Kohle und Verlust	41,6
Phenol	15,5
Alkalilösliche Polymerisationsprodukte	1,2
Alkaliumlösliche Produkte	28,5
Benzol (Kp. 75–90°)	6,8
Fl. Fraktion (Kp. 95–110°) 760 mm	1,4
Naphthalinfraktion (Kp. 180–225°) 760 mm	2,7
Fl. Fraktion (Kp. 98–160,5°) 11 mm	6,7
Anthracenfraktion (Kp. 166–779°) 11 mm	4,3
Destillationsrückstand	6,6

III. Die pyrogene Zersetzung der drei Dioxybenzole.

Behufs Untersuchung des thermischen Verhaltens der drei Dioxybenzole wurden ihre Dämpfe in einem Quarzrohr über Glasringe geleitet. Bei allen drei Verbindungen verlief die Zersetzung einheitlich unter Lockerung des Ringes und Abspaltung von Kohlenoxyd.

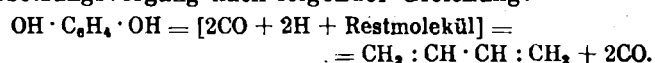
1. Zerfall des Brenzcatechins.



Abgesehen von den kleinen Methan- und Wasserstoffwerten, kann man den Zersetzungsvergange durch die obige Gleichung wiedergeben. Theoretisch müßte nach der Zersetzungsgleichung für das Butadien ein Wert von ungefähr 33% erhalten werden, während der Versuch einen viel geringeren — 21,1% — ergab. Das ist aber verständlich angesichts der Tatsache, daß der Siedepunkt des Butadiens bei — 5° bis — 4° liegt. Die Versuchsanordnung war aber dergestalt, daß hinter einer luftgekühlten Hauptvorlage sich noch zwei kleine, mit Eiskochsalz-Mischung gekühlte Vorlagen befanden; hier kondensierte sich ein Teil des Butadiens und konnte dadurch nicht erfaßt werden; andererseits konnte auf eine starke Kühlung nicht verzichtet werden, da sonst evtl. entstandenes Benzol sich nicht kondensiert hätte.

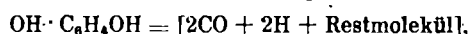
2. Zerfall des Hydrochinons.

Nach den experimentellen Ergebnissen verläuft der Zersetzungsvergange nach folgender Gleichung:



3. Zerfall des Resorcins.

Beim Resorcin nahm die Zersetzung einen völlig anderen Verlauf. Der hohe Kohlensäurewert des Gasgemisches (27,5% bzw. 12,0%) war anfangs unerklärlich, da der Luftzutritt bei diesen Versuchen ausgeschlossen war. Erst das Verhalten des Phloroglucins gab die Aufklärung. Ungefähr bei einer Temperatur von 300–380° erfolgte eine Polymerisation des Resorcins unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu einem braunschwarzen, festen Produkt, das nicht destillierbar war. Sieht man von diesem Vorgang ab, läßt also den Kohlensäurewert unberücksichtigt, so verläuft die Zersetzung des Resorcins nach dem Reaktionsschema:



das Restmolekül zerfällt weiter in Butadien, Äthylen, Methan, Kohlenstoff, Wasserstoff und in aromatische Kondensationsprodukte.

Vergleicht man den Zersetzungsvorgang der drei Dioxybenzole untereinander, so läßt sich folgendes feststellen:

1. Die Zersetzung erfolgt in allen Fällen unter Sprengung des Ringes und Bildung von Kohlenoxyd.

2. Eine Reduktion der C—OH-Gruppe hat nicht stattgefunden, da sonst neben Benzol Phenol zum mindesten in geringerer Menge hätte entstehen müssen; es wurde jedoch keine Spur von Phenol gefunden.

3. Bei Brenzcatechin und Hydrochinon ist die Bildung von Butadien durch die Lage der einzelnen Spaltstücke des Restmoleküls sehr begünstigt; unter gleichzeitiger Hydrierung durch den atomar frei werdenden Hydroxylwasserstoff entsteht restlos Butadien. Infolge seiner konjugierten Doppelbindungen hat das Butadien eine große Beständigkeit erlangt¹¹⁾ und zersetzt sich nicht weiter. Die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Kondensation war deshalb auch nicht zu erwarten.

4. Bei Resorcin dagegen war der Spaltungsvorgang für die Bildung von Butadien nicht vorteilhaft wegen der Stellung der restlichen :CH-Spaltstücke; die schweren Kohlenwasserstoffe bestanden nur zu 60% aus Butadien, der andere Teil suchte, wie beim Phenol, auf andere Weise beständige Formen zu erlangen, indem sich die Spaltstücke zu aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensierten, zu einem kleineren Teil in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfielen und mit Hilfe des atomaren Wasserstoffes Äthylen und Methan bildeten.

Beim Brenzcatechin und Hydrochinon war die Bildung der kondensierten Reaktionsprodukte, abzüglich

Untersuchung der Reaktionsgase.

Nr.	Ausgangsmaterial	Temperatur Grad	Katalysator	% Zusammensetzung der Gase bezogen auf H ₂ -freies Gas						Bemerkungen
				CO ₂ %	s.K-W %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %		
11	Brenz-catechin	550	Glas-rohr	0,9	21,1	73,2	3,5	1,3		
12	Brenz-catechin	650	Glas-rohr	—	—	—	—	—		Zersetzungsgas nur auf s.K-W. untersucht, identifiziert als Bromide: ergab reines Butadien
13	Hydro-chinon	650	Glas-rohr	1,5	22,9	69,4	2,3	3,9		s.K-W. bestand ebenfalls aus reinem Butadien
14	Resorcin	650	Glas-rohr	27,5	16,6	48,5	5,1	2,3		s.K-W. bestand aus 1/2 Butadien
	Resorcin	650	Glas-rohr	12,0	20,8	56,2	6,8	4,2		1/3 Äthylen

¹¹⁾ O. Aschan, Chem. Ztrbl. 1919, IV, 97.

des unzersetzten Ausgangsmaterials, sehr gering: > 1%; beim Resorcin dagegen entstanden 22% kondensierter Zersetzungsprodukte, bezogen auf das zersetzte Resorcin. Die Zusammensetzung der kondensierten Destillate war:

	% des umgewandelten Resorcins
Gesamte kondensierte Reaktionsprodukte	20,8
Alkalilösliche Polymerisationsprodukte	5,0
Alkaliumlösliche Produkte	15,8
(Kp. 11 mm 60–150°)	7,0
Rückstand, nicht destillierbar	8,8

In dem Siedegefaß (s. Apparatur III) blieb ein auffällig großer Rückstand von ungefähr 8–10% Polymerisationsprodukten, die völlig alkalilöslich waren, jedoch nur zum Teil von Aceton aufgenommen wurden; eine genauere Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse wurde nicht ausgeführt.

IV. Die pyrogene Zersetzung des symmetrischen Trioxybenzols, des Phloroglucins.

Wie oben erwähnt, ergab der Versuch mit Phloroglucin die Aufklärung für das Entstehen der Kohlen-säure in dem bei der Zersetzung des Resorcins entstandenen Gasgemisch. Beim Erhitzen spaltete das Phloroglucin im Siedegefaß — unter völligem Ausschluß von Sauerstoff — Wasser ab und ging in Phloroglucid über.



Kaum aber war der Sublimationspunkt erreicht (320° bis 350°), als die Masse sich dunkel färbte und die Sublimation nach wenigen Minuten aufhörte; trotzdem hielt Gasentwicklung an, und das Produkt blähte sich auf. Die Gasanalyse führte zu dem überraschenden Ergebnis: 98,8% Kohlendioxyd, der Rest bestand aus geringen Mengen Kohlenoxyd, schweren Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Methan. Neben sehr viel Wasser, das von der Phloroglucidbildung herrührte, hatten sich nur Spuren von organischen Reaktionsprodukten kondensiert.

Die braunschwarze, bei Zimmertemperatur vollkommen feste Substanz, die zurückblieb, wurde einer Untersuchung unterzogen. Es ließen sich zwei Produkte abtrennen, und zwar zwei schwarze, amorphe, kohle-ähnliche Substanzen.

1. Acetonlösliche Substanz: 14,0 g Ausbeute (aus 25 g Phloroglucin). Die amorphe, schwarze Substanz war sehr leicht löslich in Alkali, Äthylalkohol und Pyridin, wenig löslich in kaltem, verdünntem Ammoniak und in heißer, verdünnter Sodalösung, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser.

Die Analyse des Produktes ergab:

0,1741 g Sbst.: 0,4291 g CO₂; 0,0726 g H₂O.

Gef.: 67,2% C, 4,6% H₂, 28,2% O₂.

C : H : O = 3,2 : 2,6 : 1.

2. Acetonunlösliche Substanz: 4,5 g Ausbeute. Sie ist in verdünnter kalter Alkalilauge und in Pyridin wenig löslich, unlöslich in Benzol, Äthylalkohol, Äther, Wasser, verdünnter Sodalösung und verdünntem Ammoniak.

Die Analyse des Produktes ergab:

0,1719 g Sbst.: 0,4476 g CO₂; 0,0608 g H₂O.

Gef.: 71,0% C, 3,9% H₂, 25,1% O₂.

C : H : O = 3,8 : 2,5 : 1.

In ihren Eigenschaften, wie Löslichkeit, Verhalten gegen Alkali usw., zeigen diese beiden Substanzen eine auffallende Ähnlichkeit mit den ihrer Struktur nach

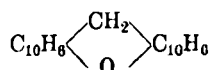
gleichfalls unbekannten Huminsäuren. Interessant ist auch die Feststellung, daß in beiden Fällen, beim Resorcin und beim Phloroglucin, die OH-Gruppen sich in m-Stellung befinden. Beim Brenzcatechin und beim Hydrochinon wurde die Bildung derartiger Produkte dagegen nicht beobachtet.

V. Die pyrogene Zersetzung der beiden Naphthole.

Die pyrogene Zersetzung im Glasrohr verläuft bei beiden Naphtholen bei 660° mit merklicher Geschwindigkeit. Während bei den Mono-oxybenzolen eine Reduktion gar nicht oder nur in geringem Maße festgestellt wurde, trat hier eine solche zu Naphthalin deutlich auf. Jedoch war der Aufbau aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Acetylenkondensation nicht festzustellen. Andererseits waren die Zersetzungs Vorgänge voneinander völlig verschieden.

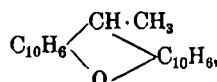
1. α -Naphthol. Man kann sich nach den Ergebnissen den Verlauf der Zersetzung folgendermaßen erklären: α -Naphthol zerfällt in Kohlenoxyd, Wasserstoff und Restmolekül. Das Restmolekül zerfällt zum großen Teil in Kohlenstoff und Wasserstoff. Der frei werdende Wasserstoff dient zur Reduktion von α -Naphthol zu Naphthalin, ferner zur Bildung von Methan und eines wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffes $C_{22}H_{30}$ von unbekannter Konstitution. Daneben verläuft eine andere Reaktion, die zur Bildung einer Substanz führt, deren Schmelzpunkt (182–182,5°) und Analyse auf das bekannte α -Dinaphthylendioxyd hinwiesen.

2. β -Naphthol. Nach dem vorliegenden Versuchsmaterial vollzieht sich der Abbau wiederum unter Bildung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Restmolekül. Das Restmolekül sucht durch folgende Vorgänge beständige Verbindungen zu bilden: Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff, Abspaltung von einzelnen CH -Spaltstücken unter gleichzeitiger Hydrierung; es entstehen Benzol, Toluol, Xylol usw. unter gleichzeitiger Bildung von gasförmigen, olefinischen Kohlenwasserstoffen. Der bei der Reaktion frei werdende Wasserstoff reduziert einen Teil des β -Naphthols zu Naphthalin. Außerdem kondensiert sich das gebildete Äthylen mit zwei Molekülen Naphthol unter Bildung der Verbindung $C_{22}H_{18}$. Sie ist dem Schmelzpunkt (254–255°) und der Analyse gemäß identisch mit dem von Wislicenus¹²⁾ durch Erhitzen der Natriumverbindung des β -Naphthyl-nitromethans mit 10%iger Natronlauge auf 180–200° gewonnenen β -Dinaphthostilben. Außerdem wird ein Körper erhalten von der Zusammensetzung $C_{22}H_{14}O$, der auf Grund seiner Analyse und seines Schmelzpunktes (154°) sowie seines chemischen Verhaltens als Methylendinaphthyloxyd



anzusprechen ist.

Für die Annahme der Konstitution dieser Verbindung waren folgende Tatsachen maßgebend: Die Hydroxylgruppe des Naphthols konnte wegen der Unlöslichkeit der Substanz in Kalilauge nicht mehr vorhanden sein. Gleichzeitig mußte sich ein CH -Spaltstück eingelagert haben. Dieser Vorgang findet sein Analogon in der Bildung des Äthyliden-di- β -naphthyloxyds



das von Wenzky und Niewland¹³⁾ durch katalytische Kondensation des Acetylens mit β -Naphthol in

¹²⁾ Wislicenus, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 509 [1905].

¹³⁾ Wenzky u. Niewland, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 176 [1924].

95%iger alkoholischer Lösung erhalten wurde. Verbindungen mit einer endständigen Methylgruppe sind aber bei der thermischen Behandlung unbeständig, sie spalten sehr leicht diese Gruppe ab (s. die Bildung von Phenol aus Kresol). Die hohe Zersetzungstemperatur verhinderte deshalb die Bildung des Äthyliden-di- β -naphthyloxyds, es entstand direkt das Methylendi- β -naphthyloxyd.

Zusammenstellung der Ergebnisse des thermischen Verhaltens der Naphthole.

Nr.	Ausgangsmaterial	Temperatur Grad	Katalysator	% Zusammensetzung d. Gase, bezogen auf N ₂ -freies Gas					Bemerkungen
				CO ₂ %	s. K.-W. %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	
16	Naphthol	660	Quarzrohr	—	—	38,9	49,6	11,5	Gasentwicklung gering
17	Naphthol	660	Quarzrohr	—	3,9	48,0	47,5	0,6	Gasentwicklung gering

Die Untersuchung der kondensierten Reaktionsprodukte hatte folgendes Ergebnis:

1. α -Naphthol.

	% des zersetzten Naphthols
Gesamte kondensierte Reaktionsprodukte abzüglich des unzersetzten Naphthols	48,6
Gasmenge, abgeschiedene Kohle und Verlust	51,4
I. Alkalilösliche Polymerisationsprodukte	12,1
II. Alkaliunlöslich-ätherlösliche Produkte	31,5
Naphthalinfraktion (Kp. 200–225°)	5,5
Fraktion (Kp. 11 mm 260–282°), letztere kristallisiert aus Benzin in weißen Nadeln (Fp. 180–180,5°)	14,4

Analyse: 0,1432 g Subst.: 0,4706 g CO₂; 0,0586 g H₂O. — 0,1388 g Subst.: 0,4560 g CO₂; 0,0548 g H₂O.

$C_{20}H_{12}O$. Ber.: C 89,4; H 4,5.
Gef.: C 89,63; H 4,55.
C 89,60; H 4,38.

Destillationsrückstand 11,6%.

III. Äther- und alkaliunlösliche Produkte 5,0%.

Direkt aus Benzin umkristallisiert, erhält man weiße Nadeln vom Fp. 178,5–179,5°.

Analyse: 4,340 mg Subst.: 14,320 mg CO₂; 3,975 mg H₂O. — $C_{22}H_{30}$. Ber.: C 89,8; H 10,2.
Gef.: C 89,98; H 10,19.

Das Molekulargewicht, nach Rast bestimmt, ergab: 270 und 275.

Ber. f. $C_{22}H_{30}$: 294.

2. β -Naphthol.

	% des zersetzten Naphthols
Gesamte kondensierte Reaktionsprodukte abzüglich des unzersetzten Naphthols	63,8
Gasmenge, abgeschiedene Kohle und Verlust	36,2
Alkalilösliche Polymerisationsprodukte	11,2
Alkaliunlösliche ätherlösliche Produkte	52,6
Fraktion (Kp. 760 mm 150–215°)	3,4
Qualitativ Benzol nachgewiesen	—
Fraktion (Kp. 760 mm 150–215°)	12,1
Öl mit Kristallen durchsetzt	—
Naphthalin	6,0
Fraktion (Kp. 11 mm 150–270°)	23,3
Destillationsrückstand	13,8

Aus der Fraktion Kp.₁₁ mm 150—270° ließen sich durch Kristallisation aus Alkohol zwei Verbindungen trennen.

1. 10,3% des zersetzten Naphthols einer Substanz, die in Alkohol und kaltem Benzin schwer löslich, in Benzol und heißem Benzin leicht löslich war: Fp. 247 bis 248° (Fp. korrigiert 254—255°).

Analyse: 3,870 mg Sbst.: 13,427 mg CO₂; 1,874 mg H₂O.

C₂₂H₁₆. Ber.: C 94,3; H 5,7.

Gef.: C 94,6; H 5,4.

2. 12,9% des zersetzten Naphthols einer Substanz, die in kaltem Alkohol und in Äther schwer löslich und in heißem Alkohol ziemlich löslich war. Aus Benzin umkristallisiert, zeigte sie den Fp. 154°.

Analyse: 3,880 mg Sbst.: 12,705 mg CO₂; 1,765 mg H₂O.

C₂₁H₁₄O. Ber.: C 89,4; H 5,0.

Gef.: C 89,3; H 5,1.

Zusammenfassung.

1. Das pyrogene Verhalten des Phenols:

a) In Gegenwart von Bimsstein: Bei 650—750° verläuft der Prozeß unter Bildung von Kohlenoxyd. Die weitere Umwandlung des Restmoleküls ist die gleiche wie bei der Acetylenkondensation.

Bei 850° überlagern sich zwei Zersetzungsvorgänge: Zerfall in Kohlenoxyd und Restmolekül und Zerfall in Wasser und Restmolekül. Der weitere Verlauf ist derselbe wie vorher.

b) In Gegenwart von reduziertem Nickel: Bei 300—450° tritt die Zersetzung unter Bildung von Kohlenoxyd ein. Das Restmolekül zerfällt vollständig in Kohlenstoff, Wasserstoff und Methan.

c) In Gegenwart von aktiver Holzkohle: Bei 650° tritt der Zerfall hauptsächlich unter intermolekularer Wasserabscheidung und Bildung von Kohlenstoff und Methan ein. Daneben findet durch den frei werden Wasserstoff eine Reduktion zu Benzol statt.

2. Das pyrogene Verhalten des m-Kresols:

In Gegenwart von Bimsstein verläuft der Prozeß unter Bildung von Kohlenoxyd. Die Umwandlung des Restmoleküls nach Art der Acetylenkondensation führt hier infolge der Anwesenheit der Methylgruppe im

Restmolekül zu teilweise methylierten Kondensationsprodukten. Ein Teil des Kresols geht unter Abspaltung der Methylgruppe mit Hilfe des frei werdenden Wasserstoffes in Phenol über.

3. Der pyrogene Zerfall der drei Dioxybenzole verläuft einheitlich unter Abspaltung von Kohlenoxyd.

a) Bei Brenzcatechin und Hydrochinon erfolgt glatte Aufspaltung in Kohlenoxyd und Butadien.

b) Beim Resorcin führt die Aufspaltung neben Kohlenoxyd zu Produkten, wie sie bei der Acetylenkondensation entstehen.

4. Das pyrogene Verhalten der Naphthole:

a) α -Naphthol zerfällt unter Bildung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan. Durch den frei werdenden Wasserstoff wird ein Teil des Naphthols zu Naphthalin reduziert, ein anderer Teil hydriert unter Bildung einer Substanz von der Zusammensetzung C₂₂H₂₀, deren Konstitution unbekannt ist. Daneben bildet sich unter Austritt von Wasser α -Dinaphthylendioxyd.

b) β -Naphthol zerfällt unter Bildung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und gasförmigen, schweren Kohlenwasserstoffen. Der frei werdende Wasserstoff reduziert einen Teil des Naphthols zu Naphthalin. Unter gleichzeitiger Kondensation bilden sich unter Austritt von Wasser β -Dinaphthostilben und Methylendi- β -naphthylendioxyd.

5. Das pyrogene Verhalten des Phloroglucins führt bei Temperaturen von 320—380° unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser zu Polymerisationsprodukten humusartiger Natur. Analoge Produkte treten auch beim Resorcin auf.

Vorliegende Mitteilung ist ein Auszug meiner Dissertationsschrift, die Anfang November 1928 der Technischen Hochschule Berlin vorgelegt wurde. Der vollständige Abdruck der Dissertation erscheint in der Zeitschrift „Die Braunkohle“.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. S. Ruhemann für die liebenswürdige und tatkräftige Unterstützung, sowie Herrn Dr.-Ing. J. Herzberg für die mannigfaltigen Anregungen meinen Dank auszusprechen.

[A. 22.]

Die Stellung der Botanik an den Technischen Hochschulen.

Von Dr. W. SCHWARTZ.

Botanisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 1. Februar 1929.)

In den letzten Jahrzehnten hat sich in Deutschland in dem großen, weitverzweigten Bereich der Botanik eine gewisse Umschichtung vollzogen: unter dem Zwang wirtschaftlicher Notwendigkeiten hat das Gebiet der angewandten Botanik eine starke Förderung erfahren.

Die angewandte Botanik war in Deutschland im Vergleich zu anderen Ländern, namentlich zu Nordamerika, zweifellos in ihrer Entwicklung zurückgeblieben. Das durchschnittliche Niveau der wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet war gering, und dem entsprach auch die Wertschätzung der angewandten Richtung bei den Vertretern der reinen Botanik. Zum Teil mag die angewandte Botanik auch tatsächlich von Außenseitern betrieben worden sein, die sich in anderen Gebieten der Botanik nicht durchzusetzen vermochten, — ein Umstand, der es notwendig machte, daß O. Appel, der Direktor der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, in einem Vortrag über die Forderungen und Aussichten der angewandten Botanik¹⁾ die Wichtigkeit eines wissenschaftlich vollwertigen Nachwuchses besonders betonte.

¹⁾ Vorgetragen 1926 auf der Tagung der Deutschen Botanischen Gesellschaft in Stuttgart. Ber. Dtsch. botan. Ges. 44, 65 bis 80 [1926].

In der Hauptsache kann man zwei große Gebiete innerhalb der angewandten Botanik unterscheiden: Anwendungen botanischer Kenntnisse in der Landwirtschaft und in der Technik.

Für die deutschen Technischen Hochschulen kommen in erster Linie die Möglichkeiten der technischen Anwendung in Frage. Nur in einigen Fällen sind auch landwirtschaftliche Fächer an den Technischen Hochschulen vertreten (Braunschweig, Danzig, München). Sieht man von diesen Ausnahmen ab, so gliedern sich die botanischen Fächer an den Technischen Hochschulen in vier Gruppen:

1. Reine Botanik.
2. Lehre von den pflanzlichen Rohstoffen.
3. Lehre von den pflanzlichen Nahrungs- und Genußmitteln.
4. Technische Mikrobiologie.

An einigen Technischen Hochschulen kommt als besonderer Abschnitt der Rohstofflehre noch die Drogenkunde hinzu (Braunschweig, Darmstadt, Dresden, Stuttgart).

Besonders enge Beziehungen bestehen an den Technischen Hochschulen zwischen Chemie und Botanik. An den meisten Hochschulen sind botanische Vorlesungen und Übungen in den Stundenplan der Chemiker aufgenommen. In vielen Fällen besteht auch äußerlich eine enge Bindung, indem Chemie und