

ZU RICHARD WILLSTÄTTERS 60. GEBURTSTAG

Der bescheidenen Art *Richard Willstätters* widerspricht es, Gegenstand einer Huldigung zu sein. Ihm (als einem Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker) deshalb anlässlich seines 60. Geburtstages nur freudige Glückwünsche auszusprechen, wäre aber doch ein für uns nur unbefriedigender Ausdruck unserer Empfindungen; denn neben der rein menschlichen Verehrung beherrscht uns heute ein Gefühl tiefer Dankbarkeit für die Fülle der Gaben, mit denen sein Geist und seine Hand unsere Wissenschaft bereichert und enorm gefördert haben. Die würdigste Art, des Ehrentages von R. Willstätter an dieser Stelle zu gedenken, dürfte es sein, wenn wir das Werk des Jubilars heute vor unserem geistigen Auge vorüberziehen lassen.

In dem an dieser Stelle gebotenen Rahmen einen Überblick über die so ungewöhnlich zahlreichen und vielseitigen Leistungen des heute Sechzigjährigen zu geben, ist freilich ein Tun, das in gewissem Sinne von vornherein zum Mißlingen verurteilt ist. Füllen doch Willstätters Forschungsergebnisse in der präzisen Fassung der Originalabhandlungen eine Anzahl imponierender Bände! Den Linien der Skizze, die im folgenden versucht wird, haftet also unvermeidlich etwas Zufälliges an, wie das durch die notwendige Willkür der Auslese bedingt ist.

Es lassen sich folgende sechs große Gebiete unterscheiden, denen Willstätter sein besonderes Arbeitsinteresse zugewendet hat:

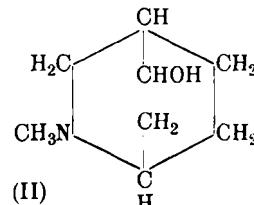
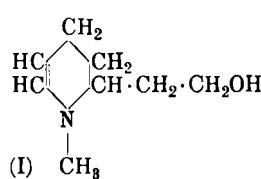
Alkaloide,
Chinone und Chinoide,
Cyclische Kohlenwasserstoffe,
Chlorophyll und Assimilation des Kohlendioxys,
Blüten- und Fruchtfarbstoffe,
Enzyme.

Diese Reihung entspricht — von vielen Überschneidungen natürlich abgesehen — im wesentlichen der zeitlichen Folge von Willstätters Schaffen. In ihr nicht genannt sind zahlreiche einzelstehende oder in kleinerem Verband zusammengehörige Arbeiten, die zwar von Willstätter nur „so nebenbei“ ausgeführt wurden, für sich allein aber schon die Produktion eines ganz emsigen und vor allem sehr originellen, feinsinnigen Chemikers bedeuten könnten.

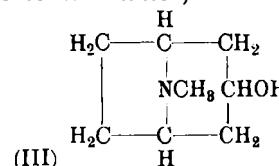
Eingetreten in den Kreis der wissenschaftlich Produzierenden ist Willstätter (1893) mit einigen auf Anregung von *A. Einhorn* ausgeführten Arbeiten über hydrierte p-Toluylsäuren und über Hexahydrosalicylsäure. Es ist oft reizvoll zu beobachten, wie der Gegenstand der Dissertation eines werdenden Gelehrten auf seine weitere Entfaltung einwirkt. In unserem Fall sind Zusammenhänge zwischen frühen Arbeiten und späterer Entwicklung weniger bei der Erstlingsarbeit als bei einigen unmittelbar darauffolgenden Untersuchungen deutlich. Willstätters Interesse wurde auf die Coca-Alkaloide gelenkt und wirkte sich aus, bis viele Jahre nachher von ihm in einer völlig durchsichtigen Synthese des natürlichen Cocains gewissermaßen der Schlußstein zu seinen schwierigen und feinsinnigen Arbeiten auf diesem Gebiete gesetzt war.

Um von allem nur das Wesentlichste herauszuschälen: Für das Tropin standen, als Willstätter in jenes Arbeitsgebiet eingriff, die beiden Formeln I und II (von

Ladenburg bzw. Merling) in Konkurrenz. Unter anderem

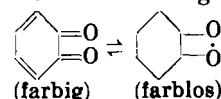


aus der Möglichkeit, die Tropinsäure zur n-Pimelinsäure abzubauen, erkannte Willstätter, daß nur das System III

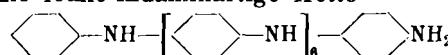


vorliegen könne, dessen Peripherie die sieben unverzweigt verketteten C-Atome der n-Pimelinsäure enthält.

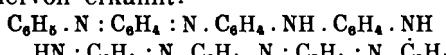
Unter Willstätters Arbeiten über Chinone und Chinoide sind die über o-Chinon und die über Anilinschwarz am bekanntesten. Erstere, die zeigten, daß sich gleich dem Hydrochinon auch das Brenzcatechin zu einem Chinon oxydieren läßt, und daß das o-Chinon in einer farbigen (roten) und einer farblosen Modifikation existiert, entsprechend dem Gleichgewicht:



sind in ihrem wesentlichen Inhalt längst in die elementarsten Lehrbücher übergegangen, so daß hier nicht weiter davon gesprochen zu werden braucht. Für die Deutung der Natur des Anilinschwarz, jenes technisch so überaus wichtigen Farbstoffes, war maßgebend, daß sich die Verbindung durch Oxydation unter geeigneten Bedingungen zu 95% ihres Gewichtes in p-Chinon verwandeln läßt. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung des experimentell ermittelten Molekulargewichtes führt dieser Befund eindeutig zum Resultat, daß dem Anilinschwarz die leuko-indaminartige Kette



zugrunde liegt. Auf Grund seines Oxydationswertes wurde das Anilinschwarz als das dreifach chinoide Derivat hiervon erkannt:

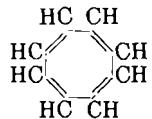


Beim Nachoxydieren (z. B. mit H_2O_2) wird noch ein vierter Kern chinoid. Die Darstellung des „unvergrünlichen“ Anilinschwarz vollzieht noch die Hydrolyse der endständigen Iminogruppe.

Um sonst nur noch das Wichtigste aus der Reihe der glänzenden Chinonarbeiten anzuführen: Es gelang Willstätter, die einfachsten und gerade deshalb sehr wichtigen Chinonimine zu isolieren, die Kenntnisse über die Naphthochinone zu ergänzen, das (tiefrote) Chinonazin, $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} — \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$, darzustellen und eine größere Gruppe von Verbindungen, deren Prototyp die „Wursterischen Farbsalze“ sind, als teilweise chinoid („merichinoid“) und den Chinhydronen nahe verwandt aufzuklären.

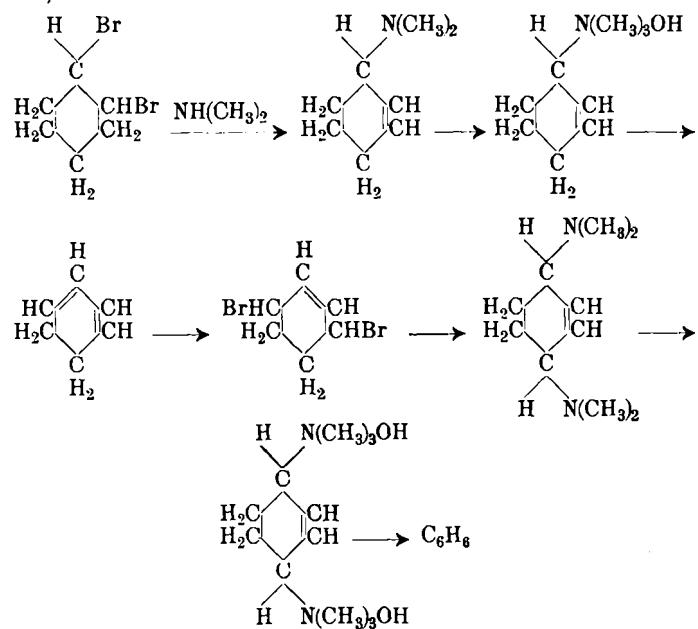
Den Charakter ganz hervorragender Meisterstücke tragen auch viele Experimentaluntersuchungen Will-

statters auf dem Gebiet der cyclischen Kohlenwasserstoffe, der Cyclobutan-, -pentan-, -hexan-, -heptan- und -octanreihe. Hier finden wir wiederum eine von den Arbeiten, deren Resultate zum festen Wissensbestand eines jeden Studenten schon im Verbandsexamen gehören müssen, nämlich die, welche durch systematischen Abbau des Pseudopelletierins zum Cyclooctatetraen



geführt hat, jenes Kohlenwasserstoffs, in dem — wie beim Benzol — ein ununterbrochenes Alternieren zwischen einfacher Bindung und Doppelbindung vorliegt. In solch ununterbrochenem Wechsel suchte Thiele die Ursache des besonderen Zustandes des Benzols. Da der achtgliedrige Kohlenwasserstoff aber glatt 1 Molekül Brom oder Bromwasserstoff addiert, können Thieles Spekulationen über den Grund des relativ großen Sättigungszustandes des Benzols nicht als zulässig gelten.

Viel weniger bekannt als die Synthese des Cyclooctatetraens ist eine damit in engstem Zusammenhang stehende Synthese des Benzols aus Cyclohexan. Sie war eine wichtige Ergänzung ersterer; denn nur wenn erwiesen ist, daß die gleiche Methode, mit deren Verwendung sich in das achtgliedrige Ringsystem vier Doppelbindungen legen ließen, beim Hexahydrobenzol nicht etwa zu einem Isomeren des Benzols führt, dürfen Cyclooctatetraen und Benzol in ihrem Bindungszustand verglichen werden. Folgendes Schema stellt die Hauptphasen dieser Synthese, die in der Tat zum Benzol selbst und nicht zu einer ihm isomeren Verbindung geführt hat, in Formeln dar:



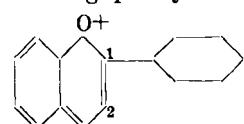
Sehr großen Raum nahmen unter Willstätters Forschungsarbeiten seine klassischen Untersuchungen über Chlorophyll und die CO_2 -Assimilation der Pflanzen ein. Zunächst — wenigstens andeutungsweise — einiges über den rein chemischen Teil dieser Arbeiten: Die erste zu lösende Aufgabe war die Feststellung, ob das Chlorophyll in den verschiedenen Pflanzen überhaupt dasselbe Stoff ist, oder ob die verschiedenen Pflanzenarten verschiedenes Blattgrün produzieren. An mehr als 200 Pflanzen verschiedenster Gattungen entschieden Willstätters Untersuchungen in ersterem Sinn. Chlorophyll selbst ist allerdings kein chemisches Einzelindividuum, sondern in seinen natürlichen Vorkommen stets ein Gemisch

zweier sich sehr nahestehender Verbindungen, des Chlorophylls a, $[\text{MgN}_4\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}] \text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{C}_{20}\text{H}_{38}$, und des Chlorophylls b, $[\text{MgN}_4\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_2] \text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{C}_{20}\text{H}_{38}$. Die Verbindung a überwiegt in ihrer Menge das Chlorophyll b um etwa das Dreifache. Wie obige Formeln erkennen lassen, enthalten die beiden Chlorophylle zwei Carboxylgruppen, die eine mit Methylalkohol, die andere mit einem Alkohol $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{OH}$, dem Phytol, verknüpft. Als ständige Begleiter von Chlorophyll finden sich in den grünen Pflanzenteilen zwei gelbe Pigmente, nämlich Carotin, $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$, und Xanthophyll (Lutein), $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$. Die ersten exakten Beobachtungen über sie, die wir wieder Willstätter verdanken, sind die Basis für die Aufklärung dieser wichtigen Pigmente geworden. Als Kuriosum sei hervorgehoben, daß der von Willstätter bei der Autoxydation des Carotins beobachtete Veilchengeruch der unmittelbare Anstoß für die Aufstellung der richtigen Carotinformel gewesen ist.

Es kann hier nicht versucht werden, ein Bild von den unendlich schwierigen und mühsamen Abbauarbeiten zu geben, die erforderlich waren, wenn nicht alle, so doch die wesentlichsten Konstitutionsfragen bezüglich der Chlorophylle zu klären. Nur Hauptetappen seien genannt: Durch Verseifung der veresterten Carboxyle entstehen die freien Dicarbonsäuren (Chlorophyllin a und b), Decarboxylierung liefert darauf das noch immer magnesiumhaltige Ätiophyllin, das bei Behandlung mit Säure das Magnesium abgibt und zu Ätioporphyrin, $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{N}_4$, wird, einem Stoff, der insofern besonderes Interesse besitzt, als er in enger Verwandtschaft steht zu ähnlichen Abbauprodukten des Blutfarbstoffes und verwandter tierischer Farbstoffe.

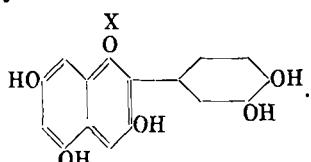
Die wichtigen biochemischen Arbeiten Willstätters, die sich nun im Zusammenhang mit den rein chemischen Untersuchungen des Chlorophyls mit der Frage nach dem Verlauf der Kohlensäureassimilation beschäftigen, haben zu folgenden hauptsächlichen Resultaten geführt: 4. v. Baeyers Hypothese, wonach das CO_2 zunächst zu Formaldehyd wird ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2$), wird vor allem durch den exakten Nachweis fundiert, daß der Aufnahme von je einem Molekül CO_2 die Abgabe von genau einem Molekül Sauerstoff gegenübersteht. Erste Phase der Verarbeitung des CO_2 ist die lockere Bindung desselben durch irgendwelche Substanzen in den Chromatophoren der Pflanze. Dann erfolgt Bindung an das Magnesium des Chlorophylls und hierauf unter Ausnutzung der vom Licht zugeführten Energie die chemische Verwandlung der Kohlensäure. Eine biochemische Mitwirkung der gelben Pigmente in den Blättern scheint bei diesen Vorgängen nicht vorzuliegen.

Ein besonders reizvolles Kapitel in Willstätters Arbeiten bilden seine Forschungen über die Anthocyane. Farbstoffe der Blüten und mancher Früchte. Geradezu überraschend ist es, nach welch einfachen, einheitlichen Prinzipien die Natur das Farbenspiel der Blumenwelt erstehen läßt, einfach und einheitlich sowohl in bezug auf das Bauprinzip der Farbstoffe als auch hinsichtlich der Farbabstufungen, die von ein und demselben Farbstoff hervorgerufen werden können. Die Anthocyane sind Glucoside, deren Farbstoffkomponenten Hydroxylverbindungen des in 1-Stellung phenylierten Benzopyrylliums,

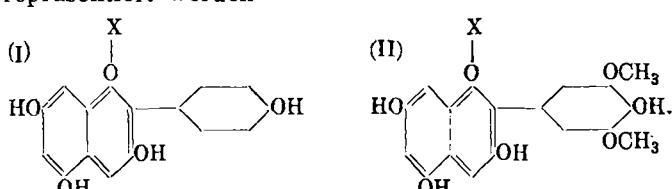


darstellen. Diese Verbindungen mit Sauerstoff als Ringglied sind starke Oxoniumbasen, die mit einem Äquivalent Säure Salze bilden.

Die Farbstoffkomponente im Anthocyan der Kornblume ist das Cyanidinsalz:



Die blaue Art der Kornblume enthält hiervон das Kaliumsalz, die violette die freie Säure („Cyanin“), die rote das Oxoniumsalz, von irgendeiner Pflanzensäure gebildet. Dasselbe Cyanidin wie in der Kornblume findet sich als Diglucosid im Anthocyan der Rose und als Mono-Galactosid im Idain, dem Farbstoff der Preißelbeere. Delphinin, im Rittersporn, ist aufgebaut aus Cyanidin, zwei Molekülen Glucose und zwei Molekülen p-Oxybenzoësäure. Pelargonin, der Farbstoff in der Scharlachpelargonie, enthält als Farbstoffkomponente das Pelargonidin (I), die Weintraube das Önidin (II), Verbindungen, deren Chloride durch folgende Formeln repräsentiert werden:



Bis zu Willstätters Zeit hatte die Enzymchemie als Untersuchungsmaterial einfach Extrakte aus pflanzlichen oder tierischen Organen oder sogar solche Organe selbst verwendet, ein Umstand, der zweifellos mit Schuld trägt an der Verwirrung, die auf diesem interessantesten aller biochemischen Gebiete herrschte. Den entscheidenden Fortschritt brachte hier die Ausarbeitung einer Methode zur Anreicherung der wirksamen Stoffe mit dem Ziel, sie womöglich in reinem Zustand zu isolieren, nämlich

die von Willstätter eingeführte Arbeitsmethode der Adsorption und Elution, die heute Allgemeingut aller Enzymchemiker geworden ist. Wie gut diese geniale Arbeitsweise den biologischen Verhältnissen angepaßt ist, bezeugt am besten die Tatsache, daß sie auch bei der Anreicherung anderer biogener, empfindlicher Substanzen (etwa dem Giftstoff des Fliegenpilzes) unschätzbare Dienste geleistet hat.

Sehr zahlreich sind die Arbeiten, die auf der neuen Methode basieren. Bei der Peroxidase der Meerrettigwurzel ist Willstätter eine so weitgehende Reinigung gelungen, daß man den überraschenden Befund erheben konnte, es handele sich um eine komplexe Porphyrin-Eisen-Verbindung. (Gestützt wird dieses Resultat durch das gleiche, von Zeile und Hellström bezüglich der Katalase erhaltene Ergebnis.) Auch die Saccharase hat eine ähnlich weitgehende Reinigung erfahren.

Allen Erfolgen auf enzymatischem Gebiet haftet das für den Fernstehenden Beunruhigende und Unbefriedigende an, daß sie das zwischen der geringen Konzentration der Enzyme und ihrer gewaltigen Wirksamkeit bestehende Mißverhältnis nicht deuten halfen. In neuester Zeit hat Willstätter zusammen mit *F. Haber* eine Aussicht eröffnet, hier zum Verständnis zu kommen. Der Sinn der von beiden Forschern angestellten Überlegungen ist, in Kürze gesagt, der folgende: Das Enzym nimmt nicht an jeder der charakteristischen Einzelreaktionen selbst teil, sondern es wirkt nur als Initiator, ähnlich wie ein einziges Lichtquant unendlich viele Moleküle Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoff werden lassen kann.

Ein besonderes Merkmal der Genialität im allgemeinen ist, daß sie den Eindruck hervorruft, es sei ihr Werk mit einer gewissen Leichtigkeit, wie von einer Sehergabe geleitet, entstanden. Ich wüßte keinen Chemiker zu nennen, auf dessen Arbeiten dies mehr zutrifft, als Richard Willstätter. *Wilhelm Schlenk*, [A 78]

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XIX.¹⁾
Automatische Gasanalyse
in der chemischen Industrie durch Wärmeleitfähigkeitsmessung.

Von Dr. FR. LIENEWEG, Berlin-Siemensstadt

Aus dem Wärmelaboratorium des Wernerwerks M der Siemens & Halske A.-G. und dem Laboratorium der elektrischen Abteilung des W. G. Heraeus G. m. b. H. (Finger 11 April)

Abteilung der W. C. Heraeus G. m. b. H. (Eingeg. 11. April 1932.)
Inhalt: Einleitung, Anwendungsmöglichkeiten von Wärmetönungsapparaten zur Gasanalyse, **Analysenmethodik der Wärmeleitfähigkeitsmessung** (Empfindlichkeit der Messung, Messung binärer und ternärer Gasgemische, Differenzmeßverfahren), **Anwendungsbeispiele aus der anorganischen und organischen Chemie** (Kohlensäureanalyse, schweflige Säure-Analyse, Gasspuren-sucher, Analyse beliebiger Wasserstoffionenkonzentrationen, Überwachung der Ammoniaksynthese, Überwachung der Ammoniak-oxydation, weitere Anwendungsgebiete), **Möglichkeit der automatischen Regelung von Gaszusammensetzungen und Reaktions-vorgängen.**

Physikalische Arbeitsmethoden im chemischen Laboratorium haben in den letzten Jahren ungemein an Bedeutung gewonnen und sind zur Erforschung des Aufbaues der Materie und zur Klärung von Konstitutionsfragen bereits ein unentbehrliches Hilfsmittel des Chemikers geworden.

Die physikalischen Eigenschaften der Stoffe werden deshalb auch im chemischen Betriebe zur Überwachung der Fabrikationsvorgänge und zur quantitativen Bestimmung der Stoffe mehr und mehr herangezogen. Da diese Methoden zur Rationalisierung, d. h. zur besseren Betriebsüberwachung und damit zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit beitragen sollen, müssen sie entsprechend dem Stand der heutigen Meßtechnik folgenden Gesichtspunkten Rechnung tragen:

1. Ununterbrochene, also nicht periodische Angabe der jeweiligen Stoffzusammensetzung.

2. kleinste Anzeigeverzögerung bei großer Meßgenauigkeit,
3. Übertragungsmöglichkeit der gemessenen Werte an beliebige Stellen des Betriebes auf Anzeige- oder Schreibgeräte, verbunden mit der Möglichkeit, bestimmte Zustände durch Signale zu melden oder konstante Stoffzusammensetzung selbsttätig zu regeln,
4. geringe Wartung, d. h. möglichst geringen Aufwand an Personal und Zeit für die Überwachungsanlage bei unbedingter Betriebssicherheit.

Faßt man diese Bedingungen zusammen, so ergibt sich, daß man sich solcher physikalischen Meßmethoden bedienen muß, bei denen sich die Analysenwerte direkt oder indirekt mit Hilfe des elektrischen Stromes ergeben.

Physikalische Meßgrößen zur Gasanalyse. Bei der großen Bedeutung der gasverarbeitenden chemischen Industrie ist die technische Gasanalyse auf Grund der physikalischen Eigenschaften der

¹⁾ Die vorige Mitteilung siehe diese Ztschr. 44, 250 [1931].