

GUSTAV KRAEMER.

In der Mitte der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts begann in unserem Vaterlande aller Enden eine langsame, mehr und mehr beschleunigte Entwicklung der Chemie, hauptsächlich dadurch, daß die organischen Verbindungen in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden, nachdem sich die Forschung so lange fast ausschließlich auf die anorganischen Körper beschränkt hatte. Dieser Umschwung wurde besonders in Deutschland gefördert; auf den Hochschulen wandte sich eine Reihe jüngerer Lehrer dem Studium der Kohlenstoffverbindungen zu, und um die verschiedenen Meister der chemischen Forschung bildeten sich Kreise begeisterter Schüler. So war es auch in Berlin, wo neben A. Baeyer der kürzlich aus England berufene A. W. Hofmann den Mittelpunkt bildete. Besonders um Hofmann, der als Leiter des neu erbauten Universitäts-Laboratoriums über größere Mittel verfügte, sammelte sich eine Reihe von Schülern, von denen viele in der Folgezeit sich in der Wissenschaft und Industrie einen guten Namen schufen. Der große Kreis von Hofmanns Schülern aus jener Zeit ist jetzt fast ganz gelichtet; im Anfang dieses Jahres ist abermals einer der wenigen Überbliebenen von ihnen zur Ruhe gegangen. Möge es mir als dem Letzten des engeren Freundeskreises, der sich in den ersten Tagen des neuen Universitäts-Laboratoriums gebildet hatte, vergönnt sein, dem Gedächtnis dieses vorangegangenen Freundes einige Worte zu widmen.

Am 9. Februar v. J. verschied nach kurzer Krankheit Professor Dr. Gustav Kraemer, eins der wenigen Mitglieder unserer Gesellschaft, das fast von Anfang an ihr zugehörte und sich ihr stets mit besonderer Hingabe widmete.

Gustav Kraemer wurde am 1. Juni 1842 als der jüngste Sohn des Lehrers Wilhelm Kraemer zu Halberstadt geboren. Bei dem bescheidenen Einkommen seines Vaters, der ein wohlwollender und strenger Mann war, verlebte er seine Jugend in einfachen Verhältnissen und lernte es früh, sich allezeit auf seine eigene Kraft zu ver-



Phot. J. Reichard, Berlin.

Hel. u. impr. Meisenbach Riffarth & Co., Berlin.

Engelmann

lassen. Nicht ohne Einfluß mag hierbei gewesen sein, daß er seine Mutter früh verlor und unter Aufsicht einer älteren Verwandten aufwuchs.

Den Verhältnissen des Elternhauses entsprechend, genoß er seine Schulbildung in der Realschule seiner Vaterstadt; die hieraus entspringenden Lücken in seiner Ausbildung hat er später oft schmerzlich empfunden; aber mit der ihm eigenen tatkräftigen Entschlossenheit war er stets bis in sein Alter bemüht, sie auszufüllen. Nach Verlassen der Schule trat er als Lehrling in die Apotheke zu Aschersleben ein und vollendete seine Ausbildung in Havelberg; nach bestandener Prüfung kam er als Gehilfe nach Berlin in die Apotheke von Blume in der Königstraße. Mit dem Hrn. Blume stand er noch als Assistent von Hofmann in freundschaftlichem Verkehr, und wir, seine Kollegen, haben mit ihm zusammen manchen fröhlichen Abend verbracht bei „Vater Blume“, der uns mit seiner praktischen Theorie von Weinveredlung und seiner eigenartig drolligen Lebensweisheit großes Vergnügen bereitete. Im Frühling 1866 bestand Kraemer die pharmazeutische Staatsprüfung, und kurz darauf wurde er zum Heer eingezogen, um den Krieg mit Österreich als Feldapotheker mitzumachen.

Nach Beendigung des Krieges kehrte er nach Berlin zurück und ging ganz zum Studium der Chemie über.

Dies war damals der gewöhnliche Weg; Chemiker, die von vornherein die Chemie erwählten, waren seltener, und Laboratorien, in denen man arbeiten konnte, gab es nur wenige. Das Universitäts-Laboratorium war noch nicht da, in den Laboratorien von Gustav Rose, Schneider und Sonnenschein waren nur wenige Arbeitsplätze, und die Lehrer beschränkten sich durchweg auf Analyse und höchstens Mineralchemie. Kraemer ging daher, wie etwas später auch ich, in das Laboratorium der Bergakademie, wo unter Prof. Finkener für eine vorzügliche Ausbildung gesorgt war. Die dort herrschende strenge Disziplin, anfangs oft lästig von uns empfunden, haben wir in unserer späteren Tätigkeit sehr schätzen gelernt. Dort wurde Kraemer mit Adolf Pinner bekannt, und es bahnte sich die Freundschaft an, welche die beiden für das ganze Leben verbunden hat. 1867 trat Kraemer und wenige Monate später auch Pinner als Assistent in das Hofmannsche Laboratorium in der Cantianstraße ein, wo außer den Assistenten nur zwei Praktikanten arbeiteten. Ein Jahr darauf wurde das Universitäts-Laboratorium in der Georgenstraße eröffnet, und damit begann ein neues Leben für das chemische Studium. Auch ich trat als Praktikant in den organischen Saal ein und wurde Ostern 1869 Kraemers Nachfolger. Wir Assistenten, Kraemer, Pinner, Buff,

Sarnow, Sell und ich, bildeten gewissermaßen eine Familie, und unser Freund Kraemer war das Haupt, das sie fest zusammenhielt.

Diese Zeit des gemeinsamen Wirkens im Universitäts-Laboratorium ist uns allen unauslöschlich im Gedächtnis geblieben. Unser verehrter Lehrer Hofmann nahm bei größter Liebenswürdigkeit die Arbeitskraft seiner Assistenten recht ausgiebig in Anspruch: weder am späten Abend, noch am Sonntag war man sicher vor einer freundlichen Aufforderung zu einigen vorläufigen Versuchen. Kraemer war tagsüber mit unermüdlicher Ausdauer bei der Arbeit, liebte am Abend aber die Erholung; er trat also mit Erfolg in unserer aller Sinn diesen Abends- und Sonntagsarbeiten entgegen und bewahrte mit Recht die freien Stunden für Musik oder für frohe Geselligkeit, die er ganz besonders pflegte; sie beschränkte sich nicht auf unsern kleinen Kreis, sondern auch manche Praktikanten und Studierende aus anderen Fächern nahmen daran teil. Übrigens störte diese Ablehnung von „Überstunden“ in keiner Weise unser gutes Verhältnis zu unserem Lehrer, und unsere Verehrung für Hofmann und die Hochschätzung seines nie erlahmenden Arbeitsdranges weckte immer wieder in uns das Bestreben, ihm nachzueifern.

Der Ausbruch des Krieges von 1870 unterbrach jäh und unverhofft diese Zeit des frohen Schaffens. Wie die meisten von uns, wurde auch Kraemer zur Fahne gerufen, sehr zum Erstaunen von Hofmann, der sich erst allmählich von der englischen Auffassung unserer Heeresverhältnisse freimachen konnte. Kraemer hatte kurz vor Ausbruch des Krieges eine Verbindung mit dem Spritfabrikanten Kahlbaum angeknüpft und es unternommen, für ihn eine Fabrik zur Verwertung der damals noch fast unbenutzten Nebenprodukte der Alkohol-Reinigung einzurichten; eine frühere Zuckerraffinerie mit malerischen alten Gewölben und ausgedehnten Lagerräumen in der Schlesischen Straße war für diesen Zweck erworben. Während Kraemer im Felde stand, übernahm ich es auf seinen Wunsch, das Laboratorium in dieser Fabrik fertigzustellen, damit später sofort mit der Arbeit begonnen werden konnte.

Nach dem Friedensschlusse feierte Kraemer am 22. Juni 1871 seine Hochzeit mit Anna Noeldechen. Die ihm damals von uns allen dargebrachten Glückwünsche sind in so überraschender Weise in Erfüllung gegangen, wie wir es kaum zu hoffen wagten. Frau Anna ergänzte in der glücklichsten Weise die Eigenschaften ihres Gatten, sie verfolgte und teilte alle seine Bestrebungen und verstand es dabei, sich so vollkommen ihrem Mann anzupassen, daß man bei diesem Paare die höchsten Ansprüche erfüllt findet, die man an die Ehe zu stellen vermag.

In der nächsten Zeit ging Kraemer frisch an den Ausbau des Betriebes der neuen Fabrik; im Herbst folgte ich ihm zur Mitarbeit nach der Schlesischen Straße. Weil uns aber vorläufig unsere Tätigkeit nicht ausreichend erschien, faßte Kraemer den Entschluß, auch organische Präparate für wissenschaftliche Zwecke, die damals nur spärlich im Handel waren, herzustellen, ein Unternehmen, das sich trotz anfänglicher Schwierigkeiten über Erwarten schnell entwickelte und der chemischen Forschung von wesentlichem Nutzen war. Von den damaligen Verhältnissen machen sich die Fachgenossen von heute kaum eine Vorstellung: selbst die allergewöhnlichsten Ausgangskörper wie Methylalkohol, Jodmethyl, Benzol, Toluol, Anilin, Phenol und Reagenzien, wie Kaliumnitrit, Acetylchlorid mußte sich der Praktikant selbst herstellen oder wenigstens mühsam reinigen; unzählige organische Verbindungen, die jetzt in vorzüglicher Reinheit von der Großindustrie geliefert werden, waren damals schwer zugängliche Substanzen. Die Herstellung dieser kleinen Präparate, die von pharmazeutischen Fabriken jener Zeit nur in geringer Anzahl im Anschluß an gangbare Marktartikel betrieben wurde, bot wegen des hohen Arbeitslohnes, der immer nur von einer kleinen Menge des Produktes getragen werden mußte, für sich allein so wenig Aussicht auf Gewinn, daß es sehr zweifelhaft war, ob sie die hohen allgemeinen Kosten einer industriellen Anlage würde tragen können. Trotzdem unternahm Kraemer das Wagnis, und hierin offenbarte sich sein Weitblick und die Nichtachtung aller Hemmnisse, die ihm später stets den schließlichen Erfolg gesichert haben.

Unser Zusammenarbeiten an dieser Aufgabe hat uns beide sehr gefördert; wir verfolgten jeder seinen eigenen Weg, lernten aber von einander und konnten gemeinsam manches erreichen, was dem einzelnen nicht möglich gewesen wäre. Unser Augenmerk war hauptsächlich darauf gerichtet, nicht unbesehen die bekannten Methoden zu benutzen, sondern, wenn irgend möglich, einfachere, oft nur als Bildungsweisen veröffentlichte Reaktionen aufzusuchen, vor allem aber, stets möglichst einfache Apparate zu verwenden. Neben den wissenschaftlichen Präparaten kam allmählich auch die eigentliche Fabrikation, Alkohol-Präparate, Essigsäure, Methylalkohol, Aceton, Jodoform, Allylsenföhl u. a. in Gang und entwickelte sich gleichmäßig in erfreulicher Weise.

Im Jahre 1880 übernahm Kraemer die Leitung der Werke von J. Rütgers und wandte sich ganz der Teerindustrie zu. Volle 24 Jahre, bis 1904, blieb er in dieser Stellung, und sein Wirken in in jener Zeit stellt sein eigentliches Lebenswerk dar; hier liegt der Höhepunkt seines Schaffens, und seine wissenschaftlichen und prak-

tischen Arbeiten errangen ihm bald eine führende Stellung in diesem Zweige der sich mächtig entwickelnden deutschen chemischen Industrie.

Trotz seiner umfangreichen Berufspflichten fand Kraemer nicht nur Zeit für wissenschaftliche Untersuchungen, sondern übernahm auch noch Arbeiten für gemeinnützige Zwecke mannigfachster Art. Er gehörte der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie seit ihrer Gründung 1885 an und war 1898—1907 Vorsitzender der Sektion I (Berlin). Von 1894—1898 war er stellvertretendes und von da ab ordentliches Mitglied des Genossenschaftsvorstandes; 1903 wurde er als Nachfolger J. Rütgers' zum Vorsitzenden des Vorstandes erwählt und führte dies Amt bis zu seinem Tode. Besonders bei seinem Rücktritte von den Rütgerswerken widmete er seine ganze Arbeitskraft dem Wohle der Berufsgenossenschaft und hat sie wie wohl kaum einer seiner Vorgänger gefördert und in ihrer Organisation verbessert. Im Zusammenhang mit diesem Amt vertrat er auch die chemische Industrie in dem großen Verbande deutscher Berufsgenossenschaften.

In unserer Gesellschaft war er seit ihrer Gründung ein selten fehlender Besucher der Sitzungen; den größten Teil seiner Arbeiten veröffentlichte er in unseren Berichten; mehr als zehn Jahre gehörte er unserm Vorstand an, und wiederholt bekleidete er das Amt des Vizepräsidenten.

Fast ebenso lange war er ein treues Mitglied des Vereins zur Beförderung des Gewerbleißes und ebenfalls eine Reihe von Jahren in dessen Vorstand; der Verein ernannte ihn an seinem 70. Geburtstage zum Ehrenmitglied und verlieh ihm später, wenige Tage vor seinem Tode, die goldene Gedenkmünze. Diese Anerkennung verdankte er, wie das Diplom sagt, »seiner hingebenden Teilnahme an der Leitung des Vereins und seinen Verdiensten um die Entwicklung der chemischen Industrie in Deutschland, insbesondere seinen bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiete der Holzdestillation, sowie der Teer- und Erdöl-Industrie«.

Auch anderer gemeinnütziger Arbeit hat sich Kraemer rastlos gewidmet. Bei den großen Aufgaben der Zollgesetzgebung in den achtziger Jahren stellte er wiederholt seine reiche Erfahrung in den Dienst des Staates, und besonders in der schwierigen Frage der Alkohol-Vergällung waren seine Bemühungen von entscheidendem Erfolg, indem es ihm gelang, das Pyridin, das noch heute nicht durch etwas Besseres hat ersetzt werden können, als Vergällungsmittel einzuführen. Ferner beteiligte er sich von Anfang an bei den Aufgaben der Gemeindeverwaltung; gleich im Beginn seiner Berufstätigkeit trat er in die Armenkommission von Berlin ein, in seinem nachmaligen Wohnsitze

Wannsee war er mehr als 30 Jahre Gemeindevorstand, und noch in den letzten Lebensjahren übernahm er das schwierige Amt des Kirchenpatronats.

So sehen wir Kraemer nach verschiedenster Richtung seine große Arbeitskraft stets dem Ganzen zur Verfügung stellen; wir erkennen darin den Grundzug seines Charakters, der ihn uns so besonders wertvoll machte: die Hilfsbereitschaft für jede Sache und für jede Person, der er glaubte nützen zu können, und da er die Kraft hierzu in hervorragendem Maße in sich fühlte, erweiterte sich der Kreis seiner Tätigkeit mehr und mehr. Hierdurch kam es, daß nach Aufgabe seiner Berufstätigkeit seine Arbeitslast sich kaum verringerte, daß er bis wenige Monate vor seinem Ende in ungebrochener Frische weiter wirkte, bis ihn deutliche Anzeichen der Arterien-Verkalkung zur Vorsicht mahnten. Der schwerste Schlag, den er wohl nicht ganz überwinden konnte, traf ihn durch den Verlust seines jüngsten hoffnungsvollen Sohnes auf den Schlachtfeldern Frankreichs. Obgleich er den tiefen Schmerz mannhaft und ohne Klagen trug, konnte er sich doch nicht ganz wieder aufrichten. Am 9. Februar machte eine Lungenentzündung seinem arbeitsreichen Leben schnell ein Ende.

Blicken wir auf das nun abgeschlossene Leben unseres Freundes zurück, so müssen wir sagen: es war wie selten ein gesegnetes. Ihm war es vergönnt, seine Fähigkeiten frei zu entwickeln und sich einen ausgedehnten Arbeitskreis zu schaffen, in dem er erfolgreich wirkte und innere Befriedigung fand. Auch an äußerer Anerkennung fehlte es ihm nicht. Außer den Auszeichnungen durch die verschiedenen Gesellschaften, denen er angehörte, wurde er von seiten des Staates durch Verleihung des Roten Adlerordens vierter Klasse und des Kronenordens dritter Klasse geehrt.

Aber daß sein Leben sich so günstig gestaltete, verdankte er nicht äußeren Glücksfällen, sondern ganz vorwiegend der Selbstzucht und dem steten Arbeiten an seinem inneren Menschen. Diese Selbstzucht offenbarte sich am deutlichsten in der Milde seines Urteils über andere, während er bei sich den strengsten Maßstab anlegte; sie ließ ihn trotz seines in jüngeren Jahren zuweilen ungestümen Vorgehens stets den rechten Weg wieder finden, und seinem daraus entspringenden versöhnlichen Auftreten ist es nicht zum kleinsten Teile zu verdanken, daß er so vielfach zur Leitung in schwierigen Angelegenheiten berufen wurde. Was er erreichte, hat er lediglich durch eigene Kraft errungen, durch festen Willen, durch Ausdauer und durch klares Urteil über die vorhandene Wirklichkeit. Sein Charakter half ihm, daß er überall Freunde fand. Stets, auch in schwierigen Lagen, heiter, wußte er neben dem Ernst des Strebens immer auch dem Frohsinn

sein Recht zu schaffen. Was ihn aber seinen Freunden vor allem teuer machte, das war die unwandelbare Treue, die er jedem bewahrte, der ihm je näher trat. Mit berechtigtem Stolz halten wir sein Gedächtnis in Ehren.

Blicken wir zurück auf die wissenschaftlichen Leistungen Kraemers, so finden wir in unseren Berichten eine Anzahl umfangreicher Veröffentlichungen niedergelegt.

Die erstere größere Arbeit Kraemers¹⁾ beschäftigt sich mit einigen Chlorderivaten des Äthans. Aus der Schering'schen Fabrik hatte er eine größere Menge der bei der Chloral-Fabrikation entstehenden flüchtigen Nebenprodukte zur Untersuchung erhalten. Das Chloral, das durch seine neu entdeckte physiologische Wirkung plötzlich lebhaftes Interesse erregte, wurde damals noch einfach durch andauernde Behandlung des Alkohols mit Chlor gewonnen, und dabei trat durch die freiwerdende Salzsäure in großer Menge Chloräthyl auf, das weiter der Einwirkung des Chlors unterliegend teilweise in die höher chlorierten, von Regnault beschriebenen Äthan-Derivate überging. Kraemer konnte außer dem Chloräthyl noch das Äthylidenchlorid, nicht aber das gechlorte Äthylidenchlorid (asymmetrisches Trichlor-äthan) nachweisen; auffallenderweise fand er auch beträchtliche Mengen von Äthylenchlorid und gechlortem Äthylenchlorid; letzteres wurde durch Überführung in das charakteristische symmetrische Dichloräthylen bestätigt.

In einer zweiten Arbeit²⁾ berichtet Kraemer über die Einwirkung von Ammoniak auf das Äthylidenchlorid, wobei glatt das von A. Baeyer aus dem Aldehyd-Ammoniak erhaltene Kollidin entsteht.

In Folge eines Angriffes von Barbaglia³⁾, der in dem käuflichen Isobutylalkohol die Gegenwart von beträchtlichen Mengen von Isopropylalkohol behauptet hatte, weil er durch Oxydation des Alkohols zu Aldehyd und Chlorieren des letzteren Trichlor-aceton erhalten habe, untersuchte Kraemer⁴⁾ die Oxydation dieses Alkohols durch Chromsäure-Mischung. Er wies nach, daß dabei neben Isobuttersäure und Essigsäure nicht nur Isobutyraldehyd, sondern auch erhebliche Mengen von Aceton entstehen, wodurch sich das Ergebnis von Barbaglia leicht erklärt.

Aus der Kahlbaumschen Spritfabrik waren Kraemer größere Mengen der bei der Reinigung von Rohsprit auftretenden Nebenpro-

¹⁾ B. 3, 257 [1870].

²⁾ B. 3, 262 [1870].

³⁾ B. 6, 1120 [1873].

⁴⁾ B. 7, 252 [1874].

dukte zur Verfügung gestellt worden, die er in Gemeinschaft mit seinem Freunde A. Pinner untersuchte¹⁾.

In dem Vorlauf dieser Nebenprodukte wurden größere Mengen von Aldehyd nachgewiesen und dementsprechend nach längerem Aufbewahren auch Paraldehyd, Metaldehyd, Crotonaldehyd und Acetal. In der Hauptmenge des Produkts wurden neben dem Isoamylalkohol mäßige Mengen von *n*-Propylalkohol und reichlich Isobutylalkohol aufgefunden, dagegen kein Isopropyl- und kein *n*-Amylalkohol.

Gemeinsam mit Grodzki²⁾ arbeitete Kraemer dann längere Zeit über den rohen Holzgeist. Außer den lange bekannten Bestandteilen, Methylalkohol, Aceton und Methylacetat, wurde noch Allylalkohol in geringer Menge nachgewiesen. Weiter wurden neben wenig Acetaldehyd noch Dimethylacetal als stetiger Bestandteil des Holzgeistes aufgefunden, außerdem aber eine große Menge ketonartiger Körper, deren Isolierung und Reinigung auf keine Weise gelingen wollte. Dagegen konnte aus gewissen Fraktionen dieser Ketone durch sukzessive Behandlung mit Chlorzink und Schwefelsäure Xylol, bezw. Cymol erhalten werden; durch Oxydation ließen sich die beiden Kohlenwasserstoffe in Isophthalsäure bezw. Mesitylensäure überführen.

Da es auf keine Weise möglich war, die gesuchten Zwischenkörper, welche die aromatischen Kohlenwasserstoffe lieferten, durch Kondensation von Aldehyd mit Aceton bezw. Methyläthylketon zu gewinnen, wurde es versucht, die Säuren, aus denen die Ketone entstanden sein mußten, genauer zu studieren. Diese Muttersubstanzen sind die bei der Holzverkohlung neben Essigsäure auftretenden Säuren, deren rohe Calciumsalze in der Technik als Holzkalk bezeichnet werden. Nach dem Neutralisieren der aus dem Holzkalk frei gemachten Säuren mit Soda scheidet sich das Natriumacetat größtenteils in Kristallen ab, und es bleibt eine Mutterlauge, welche neben Essigsäure die übrigen bei der Verkohlung gebildeten Säuren in Form ihrer Natriumsalze enthält. Bei der Verarbeitung sehr großer Mengen dieser Laugen wurde nachgewiesen, daß außer der Essigsäure darin Ameisensäure, Propionsäure, *n*-Buttersäure und *n*-Valeriansäure vorhanden waren, letztere allerdings nur in kleiner Menge; außerdem fanden sich noch ungesättigte Säuren, von denen feste Crotonsäure und Angelicasäure in reinem Zustande hergestellt werden konnten. Die Crotonsäure war ursprünglich jedenfalls als Isocrotonsäure vorhanden, wurde aber, da sie sich bei wiederholter Destillation stets umlagert, in beträchtlicher Menge als feste Crotonsäure gewonnen; die Angelicasäure konnte nur in geringer Menge abgeschieden werden.

¹⁾ B. 3, 75 [1870] und 4, 787 [1871].

²⁾ B. 9, 1920 [1876] und 11, 1356 [1878].

Ferner wurde von Kraemer und Grodzki¹⁾ die im Handel übliche, von G. Krell angegebene Bestimmung von Methylalkohol im Holzgeist durch Überführen in Jodmethyl einer Prüfung unterzogen und wesentlich verbessert. Da die Jodmethyl-Probe vielfach benutzt wird, um die Brauchbarkeit eines Methylalkohols zur Herstellung von Dimethylanilin zu erfahren, und da kleine Mengen von Aceton bei dieser Probe nicht erkennbar sind, wurden Versuche gemacht, um den Einfluß des Acetons auf die Metbylierung des Anilins zu erforschen²⁾. Es ergab sich u. a., daß die Anwesenheit selbst kleiner Mengen von Aceton mehr als die anderen Verunreinigungen die Ausbeute an Dimethylanilin sehr verschlechtert und die erhaltene Base minderwertig zur Farbstoffbildung macht. Dies veranlaßte Kraemer, nach einer Methode zu suchen, die das Aceton direkt zu bestimmen gestattet³⁾. Zu diesem Zwecke arbeitete er die Beobachtung von Lieben, nach welcher gewisse Substanzen, zu denen auch Aceton gehört, durch Jodlösung unter Zusatz von Natronlauge in Jodoform übergeführt werden, zu einer bequemen quantitativen Bestimmung des Acetons im Methylalkohol aus. Diese Methode hat sich dauernd in die Praxis eingeführt und ist noch heute ein wertvolles Hilfsmittel.

Fortan wandte sich Kraemer ganz seinem neuen Arbeitsgebiete der Teer- und Erdöl-Industrie zu. Seine erste, auf diesem Gebiete gemeinsam mit W. Böttger⁴⁾ angestellte Untersuchung beschäftigt sich mit den Beziehungen des Erdöls zu den Kohlenwasserstoffen des Braun- und Steinkohlenteers. Bekanntlich sind sämtliche Erdöle Gemische zweier Körperklassen, von denen die eine aus Kohlenwasserstoffen besteht, die bei Behandlung mit Schwefelsäure (oder Salpetersäure) in der Kälte nicht angegriffen wird, während sich die andere in der Säure auflöst unter Bildung von Sulfosäuren bzw. Nitroprodukte gibt. Die in Säure unlöslichen Teile wurden bis dahin meist für Grenzkohlenwasserstoffe gehalten. Kraemer wies nun neben den Paraffinen noch um H_2 ärmere Verbindungen nach, welche nicht identisch mit den Olefinen sind: sie addieren kein Brom und lösen sich nicht in Schwefelsäure; Markownikow, der sie zuerst beschrieb, hält sie für Verbindungen, die vielleicht dem Hexahydrobenzol entsprechen, und nennt sie Naphthene. Diese Naphthene fand Kraemer auch in dem deutschen Erdöl. In naher Beziehung zu ihnen stehen die Petrolsäuren, die, isomer mit den Ölsäuren, wohl als die Carbonsäuren der Naphthene aufzufassen sind. Auch von diesen Säuren konnte er mehrere bestimmt nachweisen. Die Versuche, von ihren

¹⁾ B. 7, 1492 [1874].

²⁾ B. 9, 1920 [1876] und 13, 1005 [1880].

³⁾ B. 13, 1000 [1880].

⁴⁾ B. 20, 595 [1887].

Calciumsalzen zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen zu gelangen, scheiterten jedoch, weil letztere bei der Abspaltung selber zerfielen. Die in Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffe enthielten neben Benzolen, die bis zum Pseudocumol und Durol hinauf nachgewiesen wurden, hauptsächlich in den höheren Anteilen andere Verbindungen, die sich durch ihre große Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel, sowie gegen Überhitzung auszeichnen. Kraemer spricht sie als Kondensationsprodukte der Naphthene an.

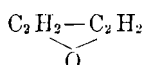
Bemerkenswert ist der Nachweis, daß die Erdöle aus ganz denselben Komponenten gebildet werden, wie die Öle des Stein- und Braunkohlenteers; der einzige Unterschied ist der, daß die Verhältnisse der einzelnen Komponenten stark abweichen. Während die Steinkohlenteeröle zum überwiegenden Teil in Schwefelsäure löslich sind, gehen von den Erdölen nur geringe Bruchteile in die Säure hinein. Der in Säure unlösliche Anteil aber zeigt, abgesehen von den Mengenverhältnissen, dieselbe Übereinstimmung: in beiden sind neben Paraffinen die Naphthene vorhanden. Die Braunkohlenteeröle stehen in ihren Verhältnissen ungefähr in der Mitte zwischen den Erdölen und den Steinkohlenteerölen. Kraemer gelangt zu dem Schluß, daß die Entstehung der drei Produkte auf ähnliche Weise zu denken sei, und daß die Unterschiede durch hohen Druck und mäßige Temperatur bei den Erdölen und durch niedrigen oder fehlenden Druck und hohe Temperatur bei den Teerölen sich erklären lassen.

In einer gemeinsam mit A. Spilker unternommenen Untersuchung¹⁾ gelang es Kraemer, in den neutralen Destillaten des Steinkohlenteeröls (ebenso des Braunkohlenteers und des Erdöls) beträchtliche Mengen von Cumaron festzustellen, dessen Vorkommen im Teeröl bis dahin nicht bekannt war. Die Abscheidung geschah durch Behandeln der passenden Fraktion mit Brom, wobei das Dibromid des Cumarons krystallinisch ausfällt. Durch Kochen mit alkoholischem Kali ließ sich daraus das weit beständigere Monobrom-cumaron gewinnen, das sich besser reinigen läßt, als das zersetzliche Dibromid. Mit Natriumamalgam wurde daraus das Cumaron erhalten. Da die Verfasser mehrere Kilo reines Cumaron in Händen hatten, konnten sie sein Verhalten gegen Reagenzien eingehend untersuchen. Sie fanden, daß es ein äußerst beständiger Körper ist, der durch alkoholisches Kali, Kaliumcyanid und Salzsäure, Ammoniak und Chlorzink-Ammoniak, selbst durch starke Überhitzung nicht angegriffen wird. Nur Oxydationsmittel wirken leicht ein, und durch Schwefelsäure wird es in ein harzartiges Polymeres umgewandelt, welches möglicherweise als widerstandsfähiger Lack für die Technik Wert besitzt.

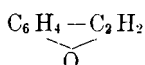
¹⁾ B. 23, 78 [1890].

Neben Cumaron und seinen Verwandten fanden sie in dem von Phenolen und Basen befreiten Teeröl noch einen stickstoffhaltigen Körper von ähnlichem Siedepunkt, den sie als Benzonitril erkannten.

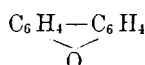
Die Verfasser geben schließlich eine übersichtliche Zusammenstellung der im Teer vorkommenden ringförmigen Verbindungen, die durch Austausch von Sauerstoff gegen die durch Kondensation aus gesättigten Verbindungen entstandenen Acetylengruppen gebildet werden; es sind:



Furfuran (im Holzteer)

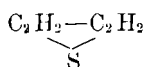


Cumaron

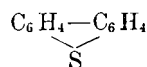


Diphenylenoxyd (s. unten S. 465).

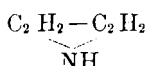
Diesen drei Typen lassen sich nachstehende, ähnlich konstituierte Körper unterordnen, die fast sämtlich im Teer nachgewiesen sind:



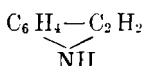
Thiophen



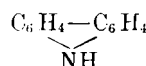
Diphenylensulfid



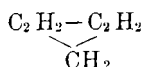
Pyrrol



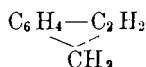
Indol



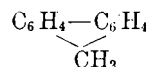
Acridin



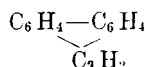
Cyclopentadien (s. S. 458)



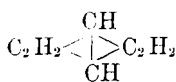
Inden (s. S. 457)



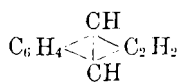
Fluoren



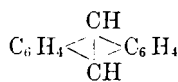
Phenanthren



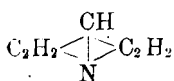
Benzol



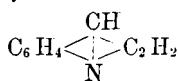
Naphthalin



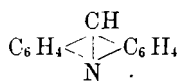
Anthracen



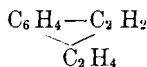
Pyridin



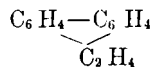
Chinolin



Acridin



Naphthalin-dihydrür

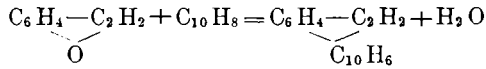


Phenanthren-dihydrür

Im Anschluß hieran hat Kraemer zusammen mit Klotz und später mit Spilker¹⁾ das zuweilen in größerer Menge im Schwer-

¹⁾ B. 23, 84 [1890].

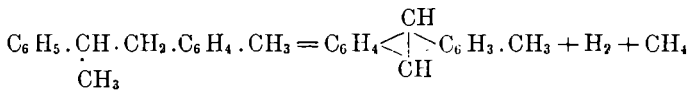
benzol beobachtete Chrysen zu erklären gesucht. Er fand, daß das Cumaron zwar beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr unverändert bleibt, daß es aber leicht Wasser abspaltet, wenn dabei Naphthalin zugegen ist, so daß nach der Gleichung:



Chrysen entsteht. Naphthalin, für sich überhitzt, liefert kein Chrysen. Durch diese Reaktion ist eine bequeme Darstellung des sonst schwer zugänglichen Kohlenwasserstoffs gegeben.

Diese einfache Umsetzung veranlaßte Kraemer und Spilker, auch das Benzol auf gleiche Weise mit dem Cumaron umzusetzen; sie erhielten dabei mit Leichtigkeit das erwartete Phenanthren.

In einer weiteren Arbeit berichtet Kraemer mit Spilker und Eberhardt¹⁾ über die Einwirkung der Schwefelsäure auf styrolhaltiges Rohxylol, wie es im leichten Teeröl vorkommt. Während sich in diesem Rohxylol das Styrol durch Titration mit Brom leicht nachweisen läßt, war dies nach der Behandlung mit Schwefelsäure nicht mehr der Fall, dagegen fand sich in der Säure eine Verbindung, die sich als Styrol-xylol erwies. Da dieser Körper bei dem Waschen des Rohxylols in ansehnlicher Menge auftritt, wurde es versucht, ihn zu verwerten. Zu dem Ende wurde er durch ein dunkelrot glühendes Rohr geleitet. Neben entweichendem Wasserstoff und etwas Methan wurde in ausgiebiger Menge ein nahezu reines Methyl-anthracen erhalten, wie es die Gleichung:



ausdrückt.

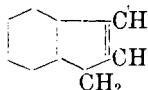
Weiter wurde festgestellt, daß das Benzol sich unter gleichen Bedingungen nicht mit Styrol verbindet, wohl aber taten es Toluol, Metaxylol und Pseudocumol. Hierzu wurden unter Verwendung von reinem Styrol aus Zimtsäure und den entsprechenden Kohlenwasserstoffen die Zwischenprodukte hergestellt und nachgewiesen, daß sie sich sämtlich leicht und vollständig in Anthracen bezw. die entsprechenden Methyl-anthracene überführen ließen.

Beim Auffinden des Cumarons hatte Kraemer auch Verwandte desselben im Teeröl vermutet. Eine Arbeit von ihm und Spilker²⁾ bestätigte diese Annahme. Nachdem er mit Erfolg den umständlichen Weg der Abscheidung des Cumarons als Dibromid durch Herstellung

¹⁾ B. 23, 3169 u. 3269 [1890].

²⁾ B. 23, 3276 [1890].

der Pikrinsäure-Verbindung ersetzt hatte, gelang es ihm auf diese Weise, aus einer entsprechenden Fraktion des Rohbenzols vom Sdp. 176–182° einen neuen Kohlenwasserstoff C_9H_8 in beträchtlichen Mengen abzuscheiden. Durch Oxydation mit Salpetersäure ließ sich dieser, ebenso wie sein Dibromid, in *o*-Phthalsäure überführen. Er gab daher dem Kohlenwasserstoff die Formel:



und nannte ihn Inden, indem er ihn als die Grunds substanz des Hydrindens, des Indols, sowie des Indigos ansprach. Das Inden verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid; durch Natrium in alkoholischer Lösung wird es leicht zu Hydrinden reduziert. In seinen übrigen Eigenschaften zeigt es große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Benzol-Kohlenwasserstoff mit offener Seitenkette.

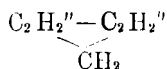
In den bei 140–150° siedenden Anteilen der leichten Teeröle wurde auch Styrol aufgefunden, allerdings in wesentlich geringerer Menge als Cumaron und Inden. Die Abscheidung mittels Pikrinsäure war wenig empfehlenswert, dagegen gelang es wieder leicht, das Styrol als Dibromid zu gewinnen.

Beim Studium der Styrol-Verbindungen der methylierten Benzole kam Kraemer durch die merkwürdige Zähflüssigkeit der meisten von ihnen auf die Vermutung, daß sie vielleicht Fingerzeige für die Bildung der sogenannten Schmieröle im Erdöl geben könnten. Er trat daher mit A. Spilker¹⁾ dieser Frage näher. Alle Erdöle, deren höhere Fraktionen (über 250°) stärkere Ausscheidungen von festem Paraffin geben, enthalten nur wenig zähflüssige Bestandteile, während diejenigen, welche, wie z. B. das kaukasische, kein festes Paraffin ausscheiden, die vorzüglichsten Schmieröle liefern. Kraemer nimmt daher an, daß das Verschwinden des Paraffins in den Erdölen Hand in Hand gehe mit der Bildung der viscosen Stoffe. Die Veränderungen, welche das Erdöl nach seiner Entstehung erleidet, können nur durch Druck oder Wärme erfolgt sein; beide haben das gemeinsam, daß sie die Abspaltung von Wasserstoff, bezw. von wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen, unter Bildung kohlenstoffreicherer Verbindungen begünstigen. Je nach dem Grade der Einwirkung beider Faktoren können also die ursprünglich vorhandenen Paraffine in die mannigfachen Körper übergehen, die wir in den verschiedenen Erdölfraktionen finden. Kraemer untersuchte daher, ob durch Vereinigung ungesättigter Verbindungen mit methyliertem Benzol sich ähnliche zäh-

¹⁾ B. 24, 2785 [1891].

flüssige Öle herstellen ließen, wie wir sie in den Schmierölen besitzen. Schon A. v. Baeyer hatte übrigens eine Verbindung aus Mesitylen und Allylkohol in Händen gehabt, deren Dickflüssigkeit ihm besonders auffiel. Es gelang Kraemer leicht, durch Kondensation von Allylkohol mit Pseudocumol (Xylol u. a. m.) die dem Styrol-toluol und anderen entsprechenden Substanzen herzustellen, welche sämtlich die erwartete Zähflüssigkeit besaßen. Genauer untersucht wurden die Körper aus Pseudocumol und Xylol. Sie entstehen in reichlicher Menge neben einem Harz, das die gleiche Zusammensetzung hat und wohl ein Polymeres ist. Das Produkt aus Pseudocumol zeigte im Viscosimeter die Zahl 775 (bestes russisches Schmieröl zeigt nur 40); die Verbindung aus Xylol ist gleich erheblich weniger viscos (8.1). Beide ließen sich unzersetzt bei hoher Temperatur destillieren und gaben bei der Analyse gut stimmende Zahlen; wie die Dampfdichte bestätigte, waren sie aus 2 Mol. Kohlenwasserstoff und 1 Mol. Allylkohol unter Wasserstoff-Austritt entstanden. Kraemer kommt zu dem Schluß, daß diese und ähnliche Körper die Träger der Viscosität der Mineralöle sind, und daß die Anzahl der Methylgruppen ebenso von entscheidendem Einfluß auf die Viscosität ist wie bei den Anilinfarbstoffen auf den Farbenton.

Zur Zeit, als Kraemer und Spilker die S. 455 gegebene Aufstellung veröffentlichten, war das dem Inden entsprechende Glied der Fettreihe noch nicht im Teeröl nachgewiesen. Die Verfasser übernahmen es mit Erfolg¹⁾, diese Lücke auszufüllen. Schon Roscoe und später Etard und Lambert hatten einen Körper von der Formel C_8H_6 , der sich leicht in eine dimolekulare Form umlagerte, aufgefunden und als Propetylen beschrieben; es war aber zu vermuten, daß das Propetylen das gesuchte einfachste Glied sein könne, und es wurde versucht, es im Teeröl aufzufinden. Als Rohmaterial dienten die Vorläufe, wie sie zu großer Menge aus dem Rohbenzol, sowie aus dem Kondensationsprodukt des Ölgases bei Verarbeitung auf Reinbenzol gewonnen werden. Schon lange war es bekannt, daß der Siedepunkt dieser Vorläufe sich beim Aufbewahren wesentlich erhöht. Aus so veränderten Vorläufen konnte durch Fraktionieren eine ziemlich konstant bei 160—175° siedende Flüssigkeit erhalten werden. Wurde diese in einem Kolonnenapparat dauernd erhitzt, so zerlegte sie sich mit Leichtigkeit in eine sehr flüchtige, bei 41° siedende Substanz, welche als das gesuchte Inden der Fettreihe von der Formel:



erkannt wurde und für das die Verfasser daher den Namen Cyclo-

¹⁾ B. 29, 552 [1896].

pentadien vorschlagen. Das Cyclopentadien ist wenig haltbar und geht schnell in die sehr stabile dimolekulare Form über, aus der es leicht wieder gewonnen werden kann. Es wurde eingehend untersucht; Zusammensetzung und Molekulargröße, sowie der Siedepunkt und das spezifische Gewicht wurden im ganzen übereinstimmend mit den Angaben von Roscoe und von Etard und Lambert beobachtet. Es ist sehr zersetzlich: starke Säuren verkohlen oder verbrennen es; verdünnte Säuren oder Alkalien verharzen es, ammoniakalische Silberlösung wird unter Bildung eines Silberspiegels reduziert. Halogene und Halogenwasserstoffe werden addiert, wobei nach einander beide Doppelbindungen gelöst werden. A. Spilker¹⁾ hat eine Reihe von Derivaten genauer untersucht, worauf hier hingewiesen werden mag. Auch auf die dort angeschlossenen theoretischen Betrachtungen sei hier aufmerksam gemacht.

Von ganz besonderem Interesse ist eine größere, ebenfalls zusammen mit A. Spilker ausgeführte Untersuchung²⁾, die sich mit der Frage des Rohmaterials für die Bildung des Erdöls beschäftigt. Durch das so häufige Vorkommen von Erdwachs in den Torfmooren wurde Kraemer veranlaßt, dies mit den ebenfalls in großer Menge dort vorgefundenen Kieselpanzern der Baccillariaceen, gewöhnlich Diatomeen genannt, in Beziehung zu bringen. In dem Plasma dieser kleinen Organismen bemerkt man winzige Öltröpfchen, die, oft zu 4—6 symmetrisch im Zellsaft verteilt, durch ihr starkes Lichtbrechungsvermögen auffallen. Kraemer nahm an, daß das Erdwachs aus einer Anhäufung dieser Öltröpfchen nach dem Absterben der Baccillariaceen gebildet wird. Diese Lebewesen mit ihren mannigfaltigen und oft schönen Formen sind ganz ungeheuer verbreitet, und man findet sie in erstaunlicher Menge in allen stehenden und fließenden Gewässern, im Bodenschlamm der meisten Binnenseen, sowie im Weltmeer. In besonders reichlicher Menge sind sie aber in den Torfmooren und zumal den medizinisch wirksamen Niedermooren, wie Franzensbad und Elster, vorhanden. Kraemer zog daher diese Moore nach dem Trocknen systematisch mit Benzol oder Toluol aus und gewann eine schwarze wachsartige Masse, in die mehr oder weniger Schwefelkrystalle eingebettet waren. Der Wachsgehalt betrug beim Moor von Franzensbad etwa 4 %, bei dem von Elster etwa 1½ %. Der offenbar auf die Arbeit der Schwefelbakterien zurückzuführende Schwefelgehalt ist verhältnismäßig hoch, meist 10—11 %. Es war daher schwierig, aus diesem Wachs, das außerdem noch Asche enthielt, etwas Faßbares heraus zu arbeiten. Durch einen glücklichen Zufall

¹⁾ B. 29, 554 [1896].

²⁾ B. 32, 2940 [1899].

erhielt Kraemer Kenntnis von einem Vorkommen der Baccillariaceen, das gestattete, die gesuchte Substanz nicht nur in ausreichender Menge, sondern auch in größerer Reinheit zu erlangen. In einem trocken gelegten See von etwa 900 ha Fläche zu Ludwigshof in der Uckermark fand sich unter einer etwa $\frac{1}{3}$ m starken Torfdecke eine bis zu 14 m mächtige Schicht einer graubraunen krümligen Masse. Dieser Schlick, der das ganze Seebett in einer Mächtigkeit von durchschnittlich 7 m ausfüllte, bestand vorwiegend aus den Kieselsäure-Skeletten der verschiedensten Baccillariaceen-Formen und bot daher eine unerschöpfliche Fundgrube für Kraemers Zwecke. Mit Benzol konnte er, wenn auch schwierig, aus der getrockneten Masse eine dunkle fettige Substanz ausziehen, die, von rauchender Salpetersäure in der Kälte kaum angegriffen, damit gekocht zu einer wachsartigen Masse schmilzt, aus der durch Alkohol ein fast weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 79° neben einem paraffinartigen Rückstand gewonnen wurde. Die Krystalle hält Kraemer für identisch mit dem von Beilstein und Wiegand aus dem Erdwachs von Tschelken dargestellten Leken. Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, zerstörte er durch Kochen mit Salzsäure einen großen Teil der celluloseartigen Trockensubstanz und konnte den getrockneten Rückstand gut mit heißem Toluol ausziehen. Er gewann so in einer Menge von 3.6% eine bräunliche, wachsartige Masse, die äußerlich von Erdwachs kaum zu unterscheiden war. Sie schmolz zwischen 50° und 70° und enthielt nur wenig Schwefel, aber 2.4% Asche. Bei der Elementaranalyse lieferte sie Zahlen, die auf einen ziemlich hohen Sauerstoffgehalt hinweisen und andeuten, daß in dem Wachs ein Säureester vorliege. Durch warme Salpetersäure gingen etwa 38% in Lösung (beim Erdwachs meist nur 8%), und aus dem Rückstand konnte wieder das Leken vom Schmp. 79° isoliert werden.

Kraemer unterwarf nun das Diatomeenwachs, sowie das Erdwachs verschiedener Herkunft der Einwirkung der Wärme und fand trotz großer Ähnlichkeit doch einige Abweichungen betreffs der Gasmenge und der destillierenden Anteile. Der Unterschied tritt ferner deutlich hervor bei der Behandlung mit alkoholischem Kali und bei der Druckdestillation. Während vom Erdwachs durch das Kali nur geringe Mengen verseift werden, löste sich das Diatomeenwachs bis auf 10% auf. Bei der Druckdestillation in der von Thorpe und Young angegebenen Weise spaltete sich das Diatomeenwachs fast ganz in gasförmige und flüssige, von festem Paraffin nahezu freie Kohlenwasserstoffe, die, abgesehen von ihrem Gehalt an ungesättigten Verbindungen, durchaus den Charakter der Erdöl-Kohlenwasserstoffe zeigen. Das Gas enthält außer den Carbüren noch Kohlensäure, Kohlenoxyd, Schwefel-

wasserstoff, und etwas Wasser. Das Erdwachs ergab bei gleicher Behandlung dieselben petrolartigen Destillate; das Gas dagegen besteht nur aus Methan und Olefinen und die oben genannten Beimengungen fehlen. Da das Diatomeenwachs noch Kohlensäure und Wasser abspaltet, wurden auch sauerstoffhaltige Pflanzenwachse, wie Carnaub- und Japanwachs der Druckdestillation unterworfen; auch bei diesen traten Kohlensäure und Kohlenoxyd auf, die Petrol-Kohlenwasserstoffe waren ähnlich, hatten aber ein etwas höheres Molekulargewicht.

Aus den Versuchen schließt Kraemer, daß das Diatomeenwachs wie die Pflanzenwachse mehr esterartige Verbindungen enthält, als das Erdwachs; gemeinsam ist aber allen drei Wachsorten der leichte Übergang in Erdöl-Kohlenwasserstoffe und das damit verbundene Auftreten methanreicher Gase, wie sie ja auch an den Erdölquellen in überwältigender Menge beobachtet werden. Einen weiteren Beweis für den Zusammenhang des Diatomeenwachses mit dem Erdwachs und Erdöl findet Kraemer noch in der Natur des die letzteren abschließenden Deckgebirges, dessen Zusammensetzung derjenigen der Kieselpanzer der Diatomeen sehr nahekommt. Allerdings ist es nicht gelungen, in den Deckschichten die Kieselpanzer der Diatomeen aufzufinden, wodurch der Zusammenhang des Wachses mit dem Erdöl am schlagendsten bewiesen wäre. Es ist aber begreiflich, wenn diese überaus zarten Gebilde der Einwirkung des Wassers und der Alkalien in den ungeheuren Zeiträumen nicht widerstehen konnten.

Bei seiner Annahme, daß das Erdöl zum überwiegenden Teile seinen Ursprung dem Diatomeenwachs und in zweiter Linie dem daraus durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung entstandenen Erdwachs verdankt, macht Kraemer auf eine Schwierigkeit aufmerksam. Es lassen sich 3 große Gruppen von Erdölen unterscheiden, nämlich:

1. paraffinreiche Öle mit geringem Gehalt an hochsiedenden viscosen Stoffen,
2. paraffinarme Öle mit hohem Gehalt viscoser Körper,
3. Öle mit hohem Asphaltgehalt.

Bei geringem Druck bezw. niedriger Temperatur entstehen die am meisten verbreiteten und in größter Menge vorkommenden Erdöle, z. B. Pennsylvanien, Galizien, Tegernsee. Starker Druck, verbunden vielleicht mit starker Überhitzung liefert die zweite Klasse (Baku, Ohio, Ölheim), bei der zugleich eine Einwirkung des stets vorhandenen Schwefels vorhanden ist. Verstärkte Einwirkung des Schwefels, verbunden mit der des Luftsauerstoffs ergibt die dritte Klasse (Rumänien, Oberelsaß). Nun sind aber in allen drei Klassen von Erdöl bromentfärbende Bestandteile kaum enthalten, wohl aber finden sich in den

höheren Fraktionen die viscosen Stoffe. Bei der Druckdestillation aber treten stets große Mengen bromentfärbender Körper auf; diese müssen also bei den Erdölen in die viscosen Stoffe übergegangen sein. So allgemein verbreitet diese Annahme nun auch ist, so wenig hat es bisher gelingen wollen, sie durch den Versuch zu beweisen.

Kraemer kommt als Ergebnis seiner Arbeiten zu dem Schluß, daß seine Ansicht über den Zusammenhang des Erdöls mit Diatomeenwachs ganz besonders dadurch gestützt wird, daß das Auftreten der ungeheuren Mengen Erdöl an den verschiedensten Stellen unseres Erdballs so am leichtesten zu erklären ist, weit leichter, als nach den bisher aufgestellten Theorien, insbesondere der, welche die Entstehung aus tierischem Fett annimmt. Die Entstehung aus dem Fett ist zwar leicht verständlich, wie sich aber so ungeheure Massen von Fett ansammeln konnten, wie nötig wäre, um die Erdölbassins am Alleghanygebirge, am Kaukasus oder nur an den Karpathen zu füllen, ist schwer einzusehen. Ganz anders stellt sich die Sache, wenn das Diatomeenwachs die Muttersubstanz des Erdöls ist. Die ungeheure Verbreitung der Diatomeen, ihre erstaunlich schnelle Fortpflanzung läßt auch die kühnste Annahme zu. Der kleine, oben erwähnte See von Ludwigshof beweist es. Nur 900 Hektar groß, enthält er bei 7 Meter Mächtigkeit 63 Millionen Tonnen Seeschlick mit 6.3 Millionen Tonnen Trockengehalt, welche rund 2 Millionen Doppelzentner Wachs liefern würden. Man darf annehmen, daß in den Tertiärzeiten oder noch früher unter weit günstigeren Vegetationsbedingungen Seen von der Ausdehnung des Bodensees oder gar des Kaspischen Meeres mit Diatomeenschlamm ausgefällt wurden, dessen Wachsgehalt dann unter den nötigen geologischen Verhältnissen zur Erdölbildung dienen konnte. Die daraus zu erwartenden Mengen würden selbst die ergiebigsten Fundstätten der Gegenwart weit übertreffen. Wie die Erdölbildung aus dem Diatomeenwachs vor sich ging, erklärt Kraemer folgendermaßen. Die Faltung der Erdkruste ließ die Gebirge und damit auch die Einsenkungen der Erdoberfläche entstehen; die Senkungen füllten sich mit Wasser, und in den so entstandenen Seen von jeder möglichen Ausdehnung fanden sich die Bedingungen für die Entwicklung dieser mikroskopischen Lebewesen. Aus den abgestorbenen Diatomeenleibern, gemischt mit Ton und Kalkschlamm, bildeten sich die Seeschlicklager, die unten auf dem schweren Detritus der Gebirge, vorwiegend Sand, ruhten. Der Druck der Massen auf einander, verbunden mit den säkularen Hebungen und Senkungen, sowie die Überlagerung des von den benachbarten Bergen herabkommenden Gesteinschlammes beseitigten zuerst das Wasser und später die stickstoffhaltige organische Substanz des Zellsaftes, während das Öl darin, zu Erdwachs umgebildet, zurück-

blieb. Auf die lösende Wirkung der bei der Zersetzung des Pflanzen-eiweißes auftretenden Kohlensäure und des Ammoniaks führt Kraemer die außerordentlich harten Calcit-Adern in dem Deckgebirge der erdölführenden Schichten zurück. Allmählich verstärkte der Druck sich immer mehr durch Überlagerung von Gesteinschutt, bis die zur Umwandlung des Erdwaxes in Erdöl nötige Größe erreicht war. Wo nach Entwässerung des Schlicks und dem Zerfall des Zellinhalts der Druck nicht groß genug war, ist das Erdwachs als solches erhalten geblieben, nur durch Druck und Erdwärme zu Klumpen geballt, wie z. B. in Borislav in Galizien. Fast immer aber stößt man in den Wachsgruben auch auf in der Umbildung begriffenes Wachs, auf stark paraffinhaltige Öle und auf mehr oder minder ölhaltiges Erdwachs. Außerdem können noch andere Vorgänge, z. B. eine gewisse Überhitzung infolge benachbarter vulkanischer Ausbrüche, bei der Umbildung mitgewirkt haben. Jedenfalls lassen sich die bekannten drei Gruppen von Erdöl ungezwungen aus diesen Bedingungen erklären. Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß schon A. F. Stahl auf Grund seiner Beobachtungen in den Kirgisensteppen die Ansicht ausspricht, daß nicht tierisches Fett, sondern Anhäufungen niederer Lebewesen zur Bildung von Erdöl geführt haben.

Über das Cumaron- und Indenharz berichten weitere Arbeiten von Kraemer und Spilker¹⁾. Um die lästige Abscheidung mittels Pikrinsäure zu vermeiden, wurde es versucht, Cumaron und Inden in Gestalt ihrer Kondensationsprodukte zu fassen. Es wurde festgestellt, daß durch Einwirkung von Schwefelsäure von bestimmter Konzentration auf eine Lösung von Cumaron der größte Teil desselben in ein Harz von gleicher Zusammensetzung wie das Cumaron übergeführt werden kann. Neben einem in Benzol löslichen Harz, dem viermolekularen *p*-Cumaron entstand noch ein unlösliches Harz von komplexer Zusammensetzung, das Schwefelsäure gebunden enthielt. Wurde das *p*-Cumaron in einem Gefäß mit Kugelaufsatz langsam erwärmt, so zersetzte es sich bei 300–350° völlig unter Hinterlassung von etwa 33% glänzend schwarzem Pech. In dem Destillat wurden etwa 17% Phenol und etwas Äthylphenol nachgewiesen; etwa 52% bestanden aus Cumaron, das also auf diese Weise isoliert werden kann. Benzol, Toluol und Hydro-cumaron waren nicht vorhanden. Das unlösliche Harz liefert beim Erhitzen Schwefel und schwefelhaltige Gase neben denselben Produkten wie das lösliche.

Das Inden, ebenso behandelt, ergab ein in Benzol lösliches Harz von der Formel des Parindens. Es ließ sich auch eine Sulfonsäure

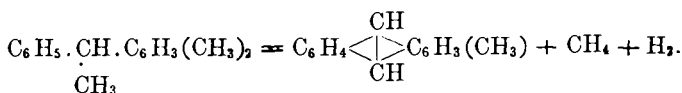
¹⁾ B. 33, 2257 [1900] und 34, 1887 [1901].

daraus herstellen, die aber ein schlecht krystallisierendes Bariumsalz lieferte. Die Zersetzung des Parindens in der Hitze ergab außer etwas *o*-Kresol vorwiegend Inden neben ziemlich viel Hydrinden. Aus Cumaron-haltigem Inden entsteht außerdem noch das unlösliche Cumaronharz.

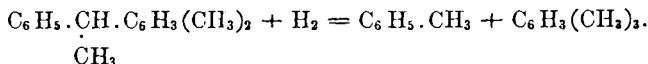
Nun wurde in größerem Maßstabe rohes Harz, wie es bei der Behandlung des neutralen Schwerbenzols mit Schwefelsäure auftritt, in gleicher Weise verarbeitet. Die Hauptmenge des Destillates bestand aus Cumaron, welches sich so bequemer gewinnen läßt, als aus dem Schwerbenzol selbst und aus Hydrinden, für das man so ebenfalls eine ergiebige Quelle hat. Das oben erwähnte Phenol bildet sich aus dem Cumaron durch Abspaltung von Kohlenstoff und das *o*-Kresol ebenso aus dem stets beigemengten Methyl-cumaron.

In seiner Arbeit über das Erdwachs hatte Kraemer die Hoffnung ausgesprochen, durch Druckdestillation Aufschluß über die Natur der viscosen Körper (Schmieröle) zu erhalten. Er führte mit Spilker¹⁾ diese Versuche aus, fand aber seine Erwartung nicht bestätigt. Aus dem Xylol-styrol z. B. erhielt er im wesentlichen neben Methyl-anthracen und Anthracen Toluol und Pseudocumol neben wenig Xylol. Das Xylol-styrol zerfällt also in zweierlei Weise:

1. Das Molekül schließt sich zum Ring:



2. Das Molekül zerfällt in der Mitte der Seitenkette unter Aufnahme von Wasserstoff:



Ähnlich verhält sich das Dimethyl-dicumyl-methan (aus Methylalkohol und Pseudocumol). Das primär gebildete Hexamethyl-anthracen zerfällt weiter in Dimethyl-anthracen, und die abgespaltenen Methylengruppen treten zu Olefinen zusammen; gleichzeitig tritt die Spaltung unter 2 ein, und unter Kohlenstoffabscheidung entsteht Tetramethylbenzol und sekundär Xylol. Später²⁾ kommt Kraemer noch einmal auf das Cumaronharz zurück. In der Überzeugung, daß die oben erwähnte zweifache Art der Spaltung bei der Druckdestillation für alle ungesättigten Verbindungen Gültigkeit habe, erklärt er das Auftreten kleiner Mengen von Äthylbenzol bei der Zersetzung von Cumaronharz durch das nie in diesem fehlende *m*-Styrol. Ebenso

¹⁾ B. 33, 2265 [1900].

²⁾ B. 36, 645 [1903].

schloß er aber auch, daß im Cumaronharz bedeutende Mengen von Truxen enthalten sein müßten, welche den Wasserstoff zur Bildung des Hydrindens geliefert haben. Der Versuch bestätigte diese Ansicht, und er konnte reines Truxen, wenn auch nur in mäßiger Menge, aus dem Harz isolieren. Er schließt ferner, daß diese Art der Spaltung auch imstande sei, die Bildung der Schmieröle neben den Paraffinen aus den Olefinen zu erklären.

Schon früher¹⁾ hatte Kraemer über das Harzöl, $C_{18}H_{28}$, berichtet, das aus der Abietinsäure der Coniferenharze unter Abspaltung von Kohlensäure und Kohlenoxyd bei der Destillation entsteht. Nun wurde auch dieses bei 25 Atm. Druck und einer Temperatur von 450° untersucht. Auch hier erfolgte teils Ringschluß unter Bildung von Methyl-isopropyl-phenanthren (Reten), von dem durch sekundäre Abspaltung der Methyl- und Isopropylgruppe vorwiegend Phenanthren und Methyl-phenanthren übrig blieben, teils wurden die beiden Terpenfragmente gespalten unter Bildung von methylierten und hydrierten Benzolen. Aus der Tatsache, daß man aus dem Harzöl ausschließlich Phenanthrenderivate erhält, schließt Kraemer, daß das neben Anthracen im Steinkohlenteer auftretende Phenanthren auf die Beteiligung harzreicher Hölzer an der Steinkohlenbildung hindeutet.

Die Druckdestillation russischer Schmieröle (Bakunin) ergab wenig Aufschluß; es ließ sich nur feststellen, daß wegen des Fehlens von Naphthenen im Destillat keine festen Paraffine im Bakunin enthalten sein können.

In Gemeinschaft mit Weißgerber fand Kraemer²⁾ schließlich auch das lange von ihm im Teeröl vermutete Diphenylenoxyd (vergl. S. 455). Bei der technischen Herstellung von hochprozentigem Anthracen nach dem D. R.-P. 111359 fanden sich in der Carbazol-Kalischmelze beträchtliche Mengen von Phenolen, die in der verdünnten Kalilauge gelöst blieben. Durch partielle Fällung ließ sich daraus ein gut krystallisierender Körper erhalten von der Formel $C_{12}H_{10}O_2$, der bei 109° schmolz und als *o,o*-Diphenol erkannt wurde. Beim Schmelzen mit Chlorzink ging er glatt in das bei 276° siedende Diphenylenoxyd über. Entgegen der Angabe von Hodgkinson und Matthews, das Diphenylenoxyd entstehe durch Kalischmelze aus dem Fluoren, wurde nachgewiesen, daß reines Fluoren zwar ein bis dahin nicht bekanntes Fluorenkalium gibt, daß aber das Diphenol aus einer im käuflichen Fluoren stets vorhandenen Verunreinigung stammt; diese ist nichts anderes als Diphenylenoxyd, das sich in der Fluorenfraktion der schweren Teeröle in ähnlicher Menge findet, wie das Cumaron in den leichten. Die direkte Abscheidung war bis

¹⁾ B. 32, 2952 und 3614 [1899].

²⁾ B. 34, 1662 [1901].

dahin nie gelungen und gelang auch Kraemer nicht. Wohl aber konnte er das Diphenylenoxyd darin leicht in reines Phenol überführen. Der beste Weg, um es nachzuweisen, bleibt die Kalischmelze, bei der es als Diphenol erhalten wird. Um zu beweisen, daß das Diphenol wirklich aus dem Diphenylenoxyd des Teeröls stamme, versuchte Kraemer die Kalischmelze des Diphenylenoxyds. Für sich war die Umsetzung sehr unvollkommen; wurde es aber mit der fünffachen Menge von reinem Phenanthren verdünnt, so ließ es sich glatt in Diphenol überführen.

Die Auffindung so namhafter Mengen von neutralen Oxyverbindungen im Teeröl und die Möglichkeit, sie daraus abzuscheiden, sind technisch von Wert, indem sie es möglich machen, die Kohlenwasserstoffe, besonders Fluoren und Phenanthren, in reinem Zustande zu gewinnen.

Infolge eines Angriffes von Prof. Engler gegen die Erklärung der Erdölbildung haben Kraemer und Spilker¹⁾ weitere Versuche zur Stütze ihrer Ansicht angestellt. Sie haben eine große Anzahl von Mooren, Torfen und Schwelkohlen untersucht, um über die Verbreitung des Erdwachses Aufschluß zu gewinnen. Sie fanden in allen diesen Stoffen Erdwachs, nie unter 1.2 %, aber steigend bis zu 25 %. Kieselalgen wurden in einzelnen in reichlicher Menge aufgefunden, in andern dagegen fehlten sie ganz; es mußte daher neben den Diatomeen noch eine weitere Quelle für das Wachs vorhanden sein. Durch Prof. Kny wurden die Verf. belehrt, daß auch eine beträchtliche Anzahl grüner Algenarten als Wachsbildner anzusehen sind. Während bei den Diatomeen vielfach noch die Kieselpanzer bei dem Wachs zurückbleiben, muß bei den grünen Algen nach deren Absterben alles verwesen, bis auf das ungemein widerstandsfähige Wachs. Trotz des so verschiedenen Ursprungs ist aber das übrig gebliebene Erdwachs überaus ähnlicher Natur.

Das hatte Kraemer auch bei der Druckdestillation gefunden. Er untersuchte trotzdem noch eine Anzahl andrer Algenwachse und fand in allen die ähnlichen Komponenten, nämlich hochmolekulare Ester einsäuriger Fettsäuren neben etwas freier Fettsäure, daneben Schwefel und ein Wasserstoff abspaltendes Harz. Auch das Erdwachs, das Kraemer als ein wichtiges Bindeglied zwischen Algenwachs und Erdöl ansieht, ergab dieselben Bestandteile, wenn auch die verseifbaren Ester nur noch in sehr geringer Menge vorhanden waren.

Als Endergebnis stellte Kraemer die Ansicht auf, daß nicht allein tierisches Fett, dessen Vorkommen in so ungeheuren Massen kaum zu erklären wäre, sondern vor allem das ungemein verbreitete Algen-

¹⁾ B. 35, 1212 [1902].

wachs als Hauptquelle des Erdöls anzusehen sei. Die massenhafte Ansammlung desselben wird nicht nur theoretisch gefolgert, sondern ist noch heute in ausgedehntem Maße vorhanden.

Ferner sprechen dafür:

1. die anscheinend unbegrenzte Haltbarkeit der Wachsorten im Vergleich zu der leichten Veränderlichkeit der Fette;
2. das Vorkommen von Erdwachs in der Natur und der Nachweis, daß es ein Durchgangsprodukt vom Algenwachs zum Erdöl bildet;
3. der leichte, glatte Zerfall des Algenwachses bei mäßiger Temperatur in dieselben gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffe, wie sie im Erdöl vorhanden sind;
4. der fast ausnahmslose Gehalt der Erdöle an Schwefel, herührend von den gleichzeitig mit den Algen lebenden Schwefelbakterien. Der Schwefelgehalt wäre bei Annahme von Fetten als Rohmaterial für das Erdöl schwer erklärlich.

Mit dieser Arbeit schließen wir den Überblick über Kraemers wissenschaftliches Wirken: in ihr haben wir das Schlußglied einer ganzen Reihe von Untersuchungen, die alle demselben Ziele zustreben, und können sie daher wohl als sein Lebenswerk ansprechen. Das unentwirrbare Gemisch der Teeröle und die zur Untersuchung wenig einladenden Eigenschaften der Harze und Pechen haben Kraemer nicht abgeschreckt, durch immer wieder fortgesetzte Untersuchungen den Zusammenhang zwischen den beiden wichtigsten Kohlenwasserstoffquellen unserer Industrie, den Teerölen und den Erdölen, zu ergründen, und in mühseliger, oft wenig dankbarer Arbeit suchte er seinem Ziele näher zu kommen.

Wir haben in Gustav Kraemer einen jener Männer verloren, die, in der Industrie tätig, sich nicht durch gewaltige Ausdehnung der Berufsarbeit ganz in Anspruch nehmen lassen, sondern daneben es mit größter Anstrengung noch möglich machen, rein wissenschaftliche Untersuchungen auf ihrem Berufsgebiete durchzuführen. Die Zahl dieser Männer, welche wie Kraemer den Zusammenhang unserer Gesellschaft mit der angewandten Chemie aufrecht erhalten, wird immer kleiner, und ich möchte mit dem Wunsche schließen, daß unter unsern Mitgliedern sich allezeit Fachgenossen finden mögen, die in gleichem Maße das Band zwischen unserem Verein und der Technik zu erhalten streben, wie

Gustav Kraemer.

Berlin, November 1915.

A. Bannow.