

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1927, Nr. 12 (Schlußheft). — Abteilung A (Vereinsnachrichten) — 30. Dezember.

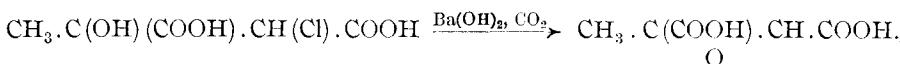
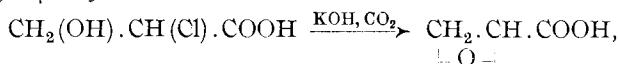
PETER MELIKOFF.

Nach kurzem Leiden schloß im 77. Lebensjahr zu Tiflis ein langjähriges Mitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft, der Professor für Chemie Peter Melikoff (nach seinem Heimatsnamen Petre Melikischwili) die Augen für immer.

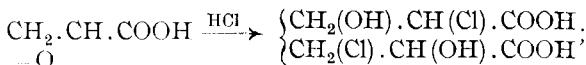
Peter Melikoff, römisch-katholischer Konfession, wurde am 29. Juni 1850 in der Hauptstadt seines Vaterlandes Georgien, in Tiflis, geboren. Nachdem er sein gesamtes Gymnasialstudium mit besten Zensuren absolviert hatte, bezog er mit 18 Jahren die Universität Odessa. Nach seiner Promotion (1872) arbeitete er bei hervorragenden Männern der chemischen Wissenschaft, wie Lothar Meyer in Tübingen (1874), Just in Karlsruhe (1875), Berthelot in Paris (1883) und Baeyer in München (1884). Er verteidigte seine Magister- und Doktor-Dissertationen in den Jahren 1881 und 1885. Seit 1884 war er Außerordentlicher Professor für Landwirtschaftliche Chemie in Odessa und seit 1889 Ordentlicher Professor der reinen Chemie dortselbst. Im Jahre 1899 erteilte ihm die Akademie der Wissenschaften in Petersburg für seine klassischen Arbeiten über „Peroxyde“ den großen „Lomonosow-Preis“. Seit 1907 war er „Professor emeritus“.

Ein Mann, der solch ein langes akademisches Leben hinter sich und so vieles geleistet hatte, war freilich eine seltene Erscheinung in der georgischen Gesellschaft; demgemäß wurde, als im Jahre 1918 dank den Bemühungen des großen Georgiers, Prof. Dr. J. Dschawachischwili, die Gründung der Georgischen Universität zu Tiflis in Erfüllung ging, Melikoff einstimmig als erster Rektor erwählt. Er bekleidete dieses schwere Amt dann zwei Jahre lang.

Ein allgemeineres Interesse hat sich Melikoff durch seine Arbeiten sowohl auf organischem, wie auch auf anorganischem Gebiet verdient. In erster Linie ist hier die Gruppe der α,β -ungesättigten Säuren, die Acrylsäure und ihre Derivate, zu nennen. Durch Einwirkung von unterhalogenigen Säuren entstehen hier die verschiedensten Additions- und Substitutionsprodukte; doch ist zu beachten, daß die Bildung von α -Halogen- β -oxy-säuren bei allen Derivaten, diejenige von α -Oxy- β -halogen-säuren dagegen nur in einigen Fällen beobachtet wurde. Die Verbindungen der letzteren Art erhielt Melikoff stets durch Einwirkung von HCl auf die Glycidsäuren (auch der Name „Glycidsäure“ stammt von Melikoff). Die Glycidsäuren selbst hat er zuerst durch Einwirkung von alkoholischem Kali bzw. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und CO_2 auf α -Halogen- β -oxy-säuren erhalten:



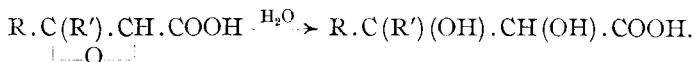
Bei der Aufspaltung der Glycidsäure selbst mit Salzsäure beobachtete Melikoff nebeneinander die entsprechende α - und β -Oxy-Verbindung:



die Derivate der Glycidsäure lieferten dagegen nur α -Oxy-Verbindungen:



Mit Wasser ergeben die Glycidsäuren Dioxy-Verbindungen:



Von besonderem Interesse ist die Bildung von Isoserin. Diese β -Amino- α -milchsäure erhielt Melikoff im Jahre 1876 auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Ammoniak auf Glycidsäure (das Serin, die α -Amino- β -milchsäure, stellte E. Fischer synthetisch erst im Jahre 1896 dar). Erwähnenswert ist, daß die Verbindungen, welche NH_2 - und OH -Gruppen in benachbarten Stellungen aufweisen, zum ersten Male von Melikoff erhalten worden sind. Der Beweis für die Struktur des Isoserins liegt darin, daß es Melikoff bei der Einwirkung von NH_3 nicht nur aus der β -Chlor- α -, sondern auch aus der α -Chlor- β -milchsäure erhält, weil in der alkalischen Lösung aus beiden zuerst Glycidsäure entsteht, welche dann mit dem NH_3 nur Isoserin bildet:

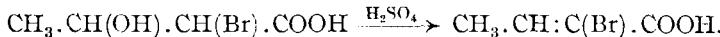
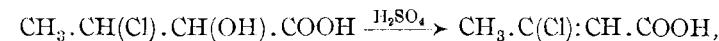


Wichtig für die Konstitutions-Bestimmungen ist ferner die von Melikoff aufgefundene Tatsache, daß bei der Einwirkung von Soda die α -Oxy-säuren im Gegensatz zu den β -Oxy-säuren Aldehyde oder Ketone mit einem C-Atom weniger als die ursprüngliche Verbindung ergeben:



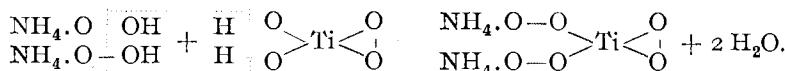
(die sekundären Oxy-säuren liefern Aldehyde, die tertiären Ketone).

Aus diesem Gebiete sei schließlich noch erwähnt, daß Melikoff β - oder α -Halogen-Derivate der Acrylsäure-Reihe erhalten hat, je nachdem er α -Oxy- β -halogen- oder α -Halogen- β -oxy-säuren mit Schwefelsäure behandelte:



Auf dem Gebiete der anorganischen Chemie interessierte Melikoff die Frage, ob Metalloidperoxyde die Fähigkeit besitzen, mit Metallperoxyden salzartige Verbindungen zu bilden, und ob diese Salze (falls sie sich überhaupt bildeten) dem Typus des Wasserstoffsuperoxyds entsprechen würden. Er stellte fest, daß solche Salze sich bei der Einwirkung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Metall- und Metalloidperoxyde zersetzen: $\text{Na}_2\text{O}_2\text{,UO}_4 \xrightarrow{\text{Al}(\text{OH})_3} \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_4$, während bei Einwirkung von CO_2 die Reaktion nach dem Schema: $(\text{BaO}_2)_2\text{UO}_4 \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{BaCO}_3 + \text{UO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ verlief. Er hat dann eine ganze Reihe von Elementen in dieser Richtung untersucht und sich hierbei von den folgenden Tatsachen über-

zeugt: Die Bildung der Peroxydsalze geht nach der gewöhnlichen Gleichung der Salzbildung vor sich:



Alle Peroxydsalze sind an der Luft unbeständig und zersetzen sich in Wasser leicht. Die Beständigkeit dieser Salze wächst mit dem Atomgewicht der Elemente. Die Salze von Elementen der geraden Reihen (in den Gruppen) sind beständiger, als die der ungeraden Reihen. Die typischen Metalloide bilden Peroxydsalze auch auf elektrischem Wege. In den Peroxydsalzen zeigen die Elemente die höchste Wertigkeit. Die gewöhnlichen Säuren machen aus diesen Salzen Hydroperoxyd und Sauerstoff frei (mit verschiedener Geschwindigkeit). Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt aus ihnen Ozon. Das unbeständige O-Atom der Persäuren oxydiert Ätzalkalien leicht zu Peroxyden, welche dann addiert werden. Die Peroxydsäuren gehören zu den schwachen Säuren; daraus erklärt sich die Fähigkeit dieser Säuren, mit den Metallperoxyden Salze zu bilden; handelte es sich um starke Säuren, so könnte keine Salzbildung erfolgen, da die starken Säuren die Metallperoxyde zersetzen. Mit wachsendem Atomgewicht des Metalloids sinkt die Acidität der Peroxydsäuren, und dadurch wird die Beständigkeit der Salze größer. Die „unechten“ Peroxyde (wie PbO_2 , MnO_2), welche die Eigenschaften schwacher Säuren zeigen, entwickeln aus Peroxydsalzen stürmisch Sauerstoff. Hieraus ist zu schließen, daß die Oxyde NiO_2 und CoO_2 dem MnO_2 -Typus entsprechen; dies erklärt auch die Bildung von Salzen wie NiO_2 , NiO und CoO_2 , CoO . Die „echten“ Peroxyde entwickeln zwar ebenfalls aus Peroxydsalzen Sauerstoff, die Reaktion geht aber nur sehr träge vor sich. $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$ und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{O}_2$ sind bei tiefen Temperaturen isolierbar.

Während seiner Untersuchungen über die Peroxyde entdeckte Melikoff einige charakteristischen Farbereaktionen des Nb, Ta und Mo. Von ihm stammt auch „die schöne Methode“ (nach Treadwell) der P-Bestimmung neben kolloidalem SiO_2 . Ferner stellte er fest, daß, im Gegensatz zu dem SiO_2 -Sol, das SiO_2 -Gel keine Molybdänreaktion gibt. Schließlich sei noch erwähnt, daß zu seinen theoretisch wichtigen Arbeiten der experimentelle Beweis der Sodabildung aus NaCl resp. Na_2SO_4 und $(\text{CaH})_2(\text{CO}_3)_3$ bei Gegenwart von kolloidaler Tonerde gehört, welch' letztere durch Adsorption der gebildeten Soda das Reaktionsgleichgewicht stört, deren weitere Bildung aber begünstigt und die Rückverwandlung hindert (Hilgardts Hypothese).

Außer diesen Arbeiten hat Melikoff eine große Reihe von Untersuchungen über Meteorite, Nahrungs- und Genussmittel, sowie landwirtschaftliche Produkte geleitet und unter anderem festgestellt, daß in trocknen Jahren die N-haltigen Substanzen des hornigen Weizens bis auf 21% ansteigen, in regnerischen Jahren dagegen kaum 14% erreichen.

Im ganzen hat Melikoff mehr als 80 Publikationen veröffentlicht.

Tiflis, Georgische Staatsuniversität.

M. Schalamberidse.