

bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure¹⁾« die Abhängigkeit auch der anodischen Wasserstoffsuperoxyd-Entstehung von verschiedenen physikalischen Bedingungen verfolgt und in weiteren Untersuchungen: »Zur Kenntnis der Entstehungsweise von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure²⁾« diese völlig aufgeklärt. Primärer Prozeß ist dabei die Bildung von Überschwefelsäure, $S_2O_8H_2$, aus SO_4H -Anionen, wie ich damals zuerst angenommen habe; sekundär entsteht Wasserstoffsuperoxyd.

Durch diese historische Berichtigung wird, wie ich ausdrücklich hervorheben möchte, die Neuheit und Wichtigkeit der eigenen Befunde der HHrn. Riesenfeld und Reinhold nicht berührt.

Physikalisches Institut der Universität Marburg i. H., September 1909.

682. M. Rakusin: Über die Notwendigkeit systematischer optisch-chemischer Erdöl-Studien.

[Zugleich als Antwort auf die »Bemerkungen« von Leo Ubbelohde in diesen Berichten, S. 3242 [1909].]

(Eingegangen am 18. Oktober 1909.)

In aller Kürze sollen hier vorwiegend die rein chemischen »Bemerkungen« Ubbelohdes Beantwortung finden. Wir werden uns dann leicht überzeugen, von welch hohem Einfluß die Polarimetrie des Erdöls, die 1904 von mir angebahnt wurde, auf die benachbarten Zweige des Wissens gewesen ist.

Auf Seite 3242 schreibt mir Ubbelohde zu, ich habe von »einem additiven Charakter des Drehungsvermögens« gesprochen. In Wirklichkeit³⁾ spreche ich von einem scheinbar additiven Charakter dieser Eigenschaft bei den meisten Erdölen der Welt.

Die Eigenschaft stellte ich, ohne von der Arbeit Soltsiens (1898) zu wissen, bereits 1904 fest, und ich suchte dieselbe auf eine in allen Erdölfractionen aufgelöste Substanz zurückzuführen, deren Gehalt mit dem spez. Gewicht usw. wächst⁴⁾, während Marcusson⁵⁾ als solche Substanz die Zersetzungsprodukte des Cholesterins annahm.

1906 gelang es mir, die Richtigkeit der Ansichten Marcussons durch die Tschugajewschen Cholesterin-Reagenzien ($CCl_3.COOH$ usw.) zu beweisen⁶⁾. Ich erhielt nämlich bei den Erdölderivaten der verschiedensten Herkunft prachtvolle Färbungen von zartrosa bis himbeerrot. Doch

¹⁾ F. Richarz, Inauguraldissertation, Berlin 1884; Wied. Ann. **24**, 183 [1885].

²⁾ F. Richarz, Wied. Ann. **31**, 912 [1887]; diese Berichte **21**, 1673 [1888].

³⁾ Diese Berichte **42**, 1640 [1909].

⁴⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **1904**, 173—176.

⁵⁾ Chem. Zentralbl. **1905**, I, 404.

⁶⁾ Chem.-Ztg. **1906**, 1041—1042.

wollte ich im Anschluß und zur Kontrolle dieser Reaktion die optisch-aktive Substanz des Petroleums (vermutlich Cholesterin) isolieren, welche Arbeit ich mir durch das Journal der Russ. Phys.-chem. Ges. reservierte.

Fast gleichzeitig mit dieser von mir geplanten Arbeit erschien die schöne Mitteilung von Marcusson¹⁾, aus der ich erfuhr, daß er erstens auf jodometrischem Wege zu Ansichten kam, die die meinigen bestätigten, und zweitens, daß er ebenfalls die Isolierung des vermeintlichen Cholesterins aus dem Erdöl beabsichtigt.

Zugunsten Marcussons habe ich sofort auf die geplante Isolierung des Cholesterins verzichtet²⁾, und so erwarte ich mit höchstem Interesse den Abschluß dieser Arbeit.

Inzwischen erschien aber ein Beitrag zur Klärung dieser hochinteressanten Frage, die schon eine ganze Literatur gezeitigt hat, seitens Neubergs, welcher der Königl. Preuß. Akademie der Wissenschaften³⁾ mitteilte, daß es ihm gelang, aus chemisch reiner Ölsäure auf Zusatz von etwas *d*-Valeriansäure oder auch *d*-Capronsäure rechtsdrehende Destillate herzustellen, deren Ablenkungen, analog den Petroldestillaten, mit dem Siedepunkte zunehmen, und die die Liebermannsche Cholesterin-Reaktion geben. So meinte nämlich Neuberg, daß »der Stütze, die sie bisher in Rakusins Befunden von schwachen Cholesterin-Reaktionen der hochsiedenden Erdöldestillate erblicken konnte, der Boden entzogen ist«. Gegen diese Mitteilung Neubergs vermochte ich nichts einzuwenden, da sie auf Tatsachen beruht.

Nach Neuberg setzte Engler⁴⁾ die Arbeit fort, und er meinte eine Zeitlang, daß das Cholesterin tatsächlich »das Substrat der optischen Aktivität des Erdöls« ist. Doch in allerjüngster Zeit schloß sich auch Engler meiner Ansicht an, daß wir die endgiltige Antwort auf die uns interessierenden Fragen von Marcusson, dem Vater der Cholesterin-Frage, zu erwarten haben (s. o.).

Warum Ubbelohde, contra Neuberg, Charitschkow, Engler u. a., die Cholesterin-Frage als abgeschlossen betrachtet, und warum er u. a. die Sitzungsberichte der Königl. Preuß. Akademie der Wissenschaften ignoriert, bleibt für mich ein Rätsel.

In der Cholesterin-Arbeit von Engler interessierte mich ganz besonders der Umstand, daß linksdrehendes Cholesterin rechtsdrehende Destillate gibt. Ich glaubte nämlich, daß in analoger Weise die den rechtsdrehenden Erdöldestillaten zugrunde liegenden, dunkelgefärbten natürlichen Rohöle Linksdrehung aufweisen könnten. Die Untersuchung der durch Fullererde polarimetrisch leer gemachten Erdöle führte mich zu entgegengesetztem Schluß⁵⁾.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1907, 419—422.

²⁾ Ibid. 477.

³⁾ Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1907, 451—455.

⁴⁾ Festschr. d. Deutsch. Kommiss. f. d. III. Internat. Petroleum-Kongreß. Bukarest 1907, 33—40.

⁵⁾ Diese Berichte 42, 1640—1647 [1909].

Auf Grund der Ideen Grahams über die Caramelisierung des Zuckers (ein Miniaturbild der Steinkohlenbildung), wollte ich ferner den Prozeß der Erdölbildung im Laboratorium Schritt für Schritt verfolgen. Auch dieser Gedanke ist durchaus neu, und die Resultate waren überraschend interessant. Wenn das jetzt für Ubbelohde als »selbstverständlich« erscheint, so läßt sich darauf erwidern: alles bereits Gemachte erscheint selbstverständlich. So erscheint mir z. B. jetzt die Frage über den Zusammenhang zwischen dem Paraffingehalt der Erdöle und deren geologischem Alter¹⁾ durchaus klar; aber erst nach fünfjähriger Arbeit kam ich darauf, und erschienen dafür in großer Zahl Beweise seitens anderer Forscher. Meine Mitteilung »über den Paraffingehalt usw.« war nur eine vorläufige, und nur die späteren Versuche, die ich im Auftrage der Geolog. Kommission zu St. Petersburg auszuführen habe, sollen für mich maßgebend sein, und nicht etwa die Ansichten Ubbelohdes, der auf dem Gebiete der Erdöl-Polarimetrie nie tätig war.

Auf S. 3243 schreibt Ubbelohde, daß die von Engler und seinen Schülern bei der Destillation von Erdölen beobachteten Gesetzmäßigkeiten an »allen anderen bis jetzt untersuchten Erdölen« sich bestätigen lassen. Nun sind aber alle anderen Erdöle fast ausschließlich von mir untersucht worden. Ich destillierte meist bis 320–330° (Vak. 8–10 mm), erhielt noch nie Drehungen über +8° Sacch., und die Drehung steigt stets regelmäßig mit dem spezifischen Gewicht usw. an. Ich bemühte mich vielfach, die Versuche Englers nachzuahmen, um so hohe Drehungswerte zu erzielen, aber vorläufig vergebens. Woher Ubbelohde entnimmt, daß ich »diese Temperatur gar nicht erreicht« habe²⁾, weiß ich nicht.

Mit mir zu ähnlichen Resultaten scheinen auch Zaloziecky und Klarfeld³⁾ gekommen zu sein.

So z. B. erhielt Engler für die Fraktion 260–285° (12 mm) +22.8° Saccharim. (+25°), während Zaloziecky und Klarfeld für die Fraktion 250–290 (12 mm) das $[\alpha]_D = +1^\circ$ erhielten, und in beiden Fällen handelt es sich um ein Derivat des Erdöles aus Schodnica (Galizien).

Auf S. 3245 schreibt Ubbelohde: »Die Zahl der bis jetzt gefundenen linksdrehenden Fraktionen ist übrigens viel größer, als zwei, wie Rakusin angibt«. In Wirklichkeit spreche ich⁴⁾ von »zwei Erdölen, die zum Teil schwach linksdrehende Destillate geben«⁵⁾. Aber auch abgesehen von

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1211–1215 [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 3243 [1909].

³⁾ Chem.-Ztg. **1907**, 1155–1156; 1170–1171.

⁴⁾ Diese Berichte **42**, 1640 [1909].

⁵⁾ Während des Druckes dieser Abhandlung erhielt ich eine Dissertation von E. Longobardi aus der Universität Buenos-Aires, aus der zu ersehen ist, daß das Erdöl aus Tartagal in Argentinien ebenfalls linksdrehende Destillate liefert. Für 2 andere argentinische Erdöle erhielt Longobardi Rechtsdrehung, und zwar stehen die Rotationswerte den meinigen sehr nah.

der angegebenen Unrichtigkeit, klingt der ganze Satz Ubbelohdes einem jeden Chemiker unklar.

Besonders beachtenswert ist es, daß Ubbelohde in seinem Bestreben »Irrtümer« zu finden, selbst Biot nicht schont. Ubbelohde spricht nämlich von »ursprünglich linksdrehenden Erdölen« (S. 3245). Solch ein Erdöl hat bis jetzt bekanntlich nur Biot (1835) gesehen; aber gerade von dieser Arbeit meint Ubbelohde, »daß man dieselbe für einen Irrtum zu halten geneigt war«. Zu solch einem Schluß kann nur die völlige Unkenntnis der Literatur führen, denn liest man die von Walden entdeckte Schrift Biots¹⁾ so heißt es: »celui, que j'ai employé avait été rectifié avec soin. Il était parfaitement limpide et presque sans couleur«. Einige Zeilen früher schreibt Biot: »Le naphte, analogue aux huiles essentielles par la nature de ses éléments, agit dans le même sens, que l'essence de térébentine, mais avec une énergie quatre fois moindre«.

Die geologischen Auseinandersetzungen Ubbelohdes sollen a. a. O. besprochen werden.

683. Edmund O. von Lippmann:

Über die Entdeckung der optischen Aktivität des Tannins.

(Eingegangen am 23. November 1909.)

Die Entdeckung des der Gerbsäure zukommenden Drehungsvermögens, die in der Regel erst Flawitzky (1890) oder Günther (1895) zugeschrieben wird, läßt sich, wie H. Rosenheim kürzlich erwähnte²⁾, bis auf Van Tieghem zurückführen, welcher Forscher 1867 auch bereits einen bestimmten Wert für die Größe der Rotation angab, nämlich $\alpha_{16}^D = +38.1^0$. Aber schon 1866, also noch ein Jahr früher, machte C. Scheibler seine, gemeinsam mit Dehn angestellten Versuche über das Klären von Zuckerlösungen zu Zwecken der Polarisation bekannt³⁾, in deren Verlauf er die Gerbsäure als eines der

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit gestatte ich mir folgende Bemerkung, die manchem Fachgenossen vielleicht willkommen erscheinen wird. In der Naturw. Rundsch. 1900, S. 198 gibt Walden die Literatur Biots, wie folgt an: »C. R. 1835 usw.«. Nach dieser Angabe habe ich die Schrift Biots, auf deren Lektüre ich natürlich gespannt war, vergebens in den Kaiserl. Bibliotheken zu Moskau, St. Petersburg und Wien gesucht, bis endlich Walden mir mitteilte, daß hier ein Druckfehler vorliegt: es soll nämlich »Mém. de l'Acad.« und nicht »C. R.« heißen.

²⁾ Diese Berichte 42, 2452 [1909]; vergl. Rosenheim, Schidrowitz, Proc. Chem. Soc. 15, Nr. 205, 67 [1900].

³⁾ Ztschr. f. Zuckerindustrie 16, 33 [1866].