

Zusammenfassung:

Die Sapropelite sind die Muttergesteine der Petrolea.

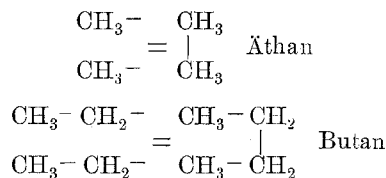
Für gewöhnlich werden sich die bei der Selbstzersetzung jedes Sapropelits entstehenden Ausgangsstoffe der Petrolea nur dann ansammeln, wenn das Sapropelit hinreichend *abgeschlossen* lagert. Wie tief es liegt, ist gleichgültig. Die Mitwirkung hoher Temperaturen ist bei der Entstehung der Petrolea nicht Bedingung.

Die Existenz freier Radikale und die Bedeutung der Arbeiten von M. Gomberg.

Von Prof. Dr. H. Großmann, Berlin.

Man hat die organische Chemie nicht mit Unrecht als die Chemie der Radikale und ihrer gegenseitigen Beziehung zueinander bezeichnet. Unter Radikalen versteht man in der organischen Chemie bekanntlich seit 1815 Verbindungen mehrerer Elemente, welche sich in ihren Reaktionen wie die einfachen Elemente verhalten. Der französische Chemiker *Gay Lussac* entwickelte nämlich in diesem Jahre die Bedeutung des Radikalbegriffs zum erstenmal an dem Cyan, das in seinen chemischen Reaktionen große Ähnlichkeit mit den Halogenen Chlor, Brom, Jod zeigt. *Gay Lussac* machte auch die Annahme, daß das Cyan als freies Radikal existenzfähig sei, was die späteren Forschungen übrigens nicht bestätigt haben. Die Radikaltheorie wurde dann vor allem durch die klassische Arbeit von *Liebig* und *Wöhler* über das Benzoylradikal wesentlich gefördert, denn hier konnte aufs deutlichste gezeigt werden, wie ein Radikal bei chemischen Reaktionen selbst komplizierter Art unverändert bleiben kann. *Wöhler* und *Liebig* haben sich allerdings über die Möglichkeit der Existenz freier Radikale nicht ausgesprochen. Einen wesentlichen Fortschritt bildeten dann in den Jahren 1839—40 die berühmten Arbeiten von *Bunsen* über das Kakodyl. *Bunsen* glaubte durch seine Arbeiten die Existenz eines freien Radikals bewiesen zu haben, das in der Verbindung Kakodyl AsC_2H_6 selbst enthalten ist. In den Jahren 1849—50 versuchten *Frankland* und *Kolbe* die einfachsten organischen Radikale Methyl CH_3 —Äthyl CH_3 — CH_2 usw. durch die Einwirkung von Zink auf Alkalijodide bzw. durch Elektrolyse dem Natriumsalze, der Essigsäure, Propionsäure usw. zu erhalten. Vergeblich machten schon damals allerdings die französischen Chemiker *Gerhardt* und *Laurent* darauf aufmerksam, daß die Molekularformeln dieser sogenannten freien Radikale verdoppelt werden müssen. Bis zum Jahre 1865 war jedoch die Anschauung von der Existenz der freien Radikale Methyl, Äthyl usw. allgemein unter den Chemikern. In diesem Jahre aber zeigte *Schorlemer*, daß die angeblich freien

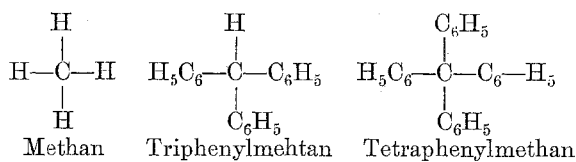
Radikale Methyl und Äthyl in Wahrheit nichts anderes waren als die gesättigten Kohlenwasserstoffe Äthan und Butan.



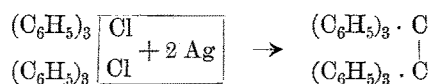
Seit dieser Zeit hat die Frage nach der Existenz freier Radikale fast völlig geruht, bis zur Entdeckung des Triphenylmethyls durch *M. Gomberg* im Jahre 1897. An das Triphenylmethyl und seine analogen Verbindungen aber hat sich nicht nur eine lebhaft theoretische Diskussion geknüpft, sondern auch eine höchst umfangreiche praktische Experimentalarbeit, die von den Chemikern fast aller Länder eifrig betrieben worden ist. Die wissenschaftliche Bedeutung der hervorragenden Experimentalarbeiten von *Gomberg* erscheint heute nach dem wohl endgültigen Siege seiner Anschauungen als eine außerordentlich große, und mit vollem Recht hat ihm daher die New Yorker Sektion der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft am 6. März 1914 die goldene *William H. Nichols*-Medaille in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Verdienste überreicht.

Im folgenden soll nun an der Hand eines von *Gomberg* selbst herrührenden Vortrags über die Existenz der freien Radikale, welchen er bei Empfang dieser Auszeichnung gehalten hat, versucht werden, die große wissenschaftliche Bedeutung seiner Arbeiten auch weiteren Kreisen zugänglich zu machen.

Die Arbeiten *Gombergs* gehen aus von der Tatsache, daß lange Zeit zahlreiche Versuche vergeblich unternommen worden sind, aus dem früh bekannten Triphenylmethan das entsprechende Tetraphenylmethan herzustellen.

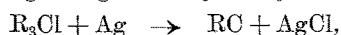


Man glaubte allgemein, daß diese letztere Verbindung außerordentlich unbeständig und auch unter gewöhnlichen Umständen kaum existenzfähig sei. Im Jahre 1897 versuchte nun *Gomberg*, mit Erfolg das schön kristallisierte und ganz beständige Tetraphenylmethan vom Schmelzpunkt 280° und Siedepunkt 430° herzustellen, und gleichzeitig unternahm er Versuche, das nächst höhere Homologe dieser Verbindung, das sogen. Hexaphenyläthan zu gewinnen. Er ließ auf Triphenylchlormethan nach bekannten Methoden Metalle wie Silber, Quecksilber, Zink, Natrium einwirken in der Erwartung, in normaler Reaktion das Hexaphenyläthan zu erhalten:



Gomberg erhielt auch einen Kohlenwasserstoff, dessen chemische Zusammensetzung den Erwartungen entsprach. Aber die neue Verbindung erwies sich im Gegensatz zum Tetraphenylmethan chemisch als *außerordentlich ungesättigt*, was von vornherein durchaus nicht erwartet werden konnte. Dieser ungesättigte Charakter der Verbindung führte nun Gomberg zu dem Schlusse, daß jenes angebliche Hexaphenyläthan in Wahrheit als *Triphenylmethyl* $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$, d. h. als ein freies Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff aufzufassen ist. Er folgerte weiterhin, daß auch noch andere analoge Verbindungen des Triphenylmethyls existenzfähig sein müßten, und es gelang ihm in der Tat, späterhin derartige Verbindungen, die allgemein als Triarylmethylverbindungen bezeichnet werden, worunter unter Aryl ein kohlenwasserstoffhaltiges Radikal der aromatischen Reihe wie Phenyl, Naphthyl usw., zu verstehen ist.

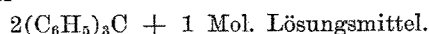
Die allgemeine Methode zur Herstellung derartiger Triarylmethylverbindungen besteht darin, daß man eine Triarylmethylhalogenverbindung in benzolischer Lösung bei Abwesenheit von Sauerstoff mit Metallen in der Weise reagieren läßt, daß das Halogen sich mit dem Metall vereinigt und das ungesättigte Triarylmethyl entsteht:



worin R ein einwertiges aromatisches Radikal bedeutet.

Derartige Lösungen erscheinen stets farbig, und die Farbe hängt von der Natur der drei Gruppen ab, welche an dem zentralen Kohlenstoffatom hängen. Setzt man jedoch diese Lösungen der Luft aus, so tritt schnell Entfärbung ein. Auch die Gegenwart von Wasser zerstört die gebildete ungesättigte Verbindung. Das Triphenylmethyl selbst, welches im festen Zustand farblos erscheint, liefert orangegelb gefärbte Lösungen. Diese Tatsache hat zu der Anschauung geführt, daß bei der Auflösung der Verbindungen ein Wechsel in der molekularen Struktur der Verbindung eintreten muß. Nach Schmidlin nimmt man in der Tat an, daß in derartigen Lösungen ein Gleichgewicht zwischen der farbigen und der farblosen Modifikation besteht.

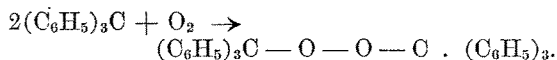
Der ungesättigte Charakter des Triphenylmethyls zeigt sich bereits an seiner großen Lösungsfähigkeit im organischen Lösungsmittel, mit dem es sich auch zu gefärbten Additionsverbindungen vereinigen kann. Derartige Verbindungen sind beschrieben worden mit aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, mit Äthern, Aldehyden, Estern, Ketonen, Nitrilen, Schwefelkohlenstoff, Chloroform usw. Fast stets entsprechen diese Additionsverbindungen der Formel



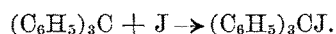
Höchst überraschend war auch der Nachweis,

daß das Triphenylmethyl als *Elektrolyt* auftreten kann. So besitzt eine Lösung desselben in flüssigem Schwefeldioxyd ein ausgezeichnetes elektrisches Leitvermögen, das mit der Verdünnung zunimmt.

Unter den chemischen Reaktionen des Triphenylmethyls und seiner sämtlichen Homologen ist besonders bemerkenswert die Leichtigkeit, mit der es sich mit dem Sauerstoff vereinigt. Aus Triphenylmethyl entsteht so ein farbloses, ziemlich beständiges Peroxyd



Dieses Peroxyd ist in dem gewöhnlichen organischen Lösungsmittel nur wenig löslich und daher überaus leicht rein darzustellen. Ebenso vereinigt sich das Triphenylmethyl selbst in stark verdünnter Lösung leicht mit Jod



Ebenso tritt die Addition von Wasserstoff unter Bildung von Triphenylmethan bei Gegenwart von fein verteiltem Platin und die Addition von Stickstoffoxyden unter Bildung von Nitro- und Nitrosotriphenylmethan überaus leicht ein.



Ebenso reagieren auch Phenole, Amine und Kohlenwasserstoff unter Bildung von Tetraphenylmethanderivaten, und selbst im Lichte erleidet das Triphenylmethyl außerordentlich schnell unter Autoxydationserscheinungen weitgehende Veränderungen.

Alle diese Erscheinungen lassen sich am leichtesten in der Weise verstehen, daß man die Annahme macht, das *Triphenylmethyl* sei ein freies Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff. Diese Erklärung Gombergs blieb zuerst ohne Widerspruch, wenn auch nicht ohne Bedenken, da die Annahme eines dreiwertigen Kohlenstoffs in Widerspruch zu der Tatsache stand, daß die Bestimmung des Molekulargewichts des Triphenylmethyl in Naphthalin den doppelten Wert, als ihn die Theorie verlangte, ergeben hatte. Hier lag demnach eine große Schwierigkeit für die Theorie vor, denn das chemische Verhalten des ungesättigten Kohlenwasserstoffs sprach ganz unzweifelhaft für die Annahme der Dreiwertigkeit des Kohlenstoffs. Der einzige Grund dagegen bestand in der wichtigen physikalischen Konstante des doppelten Molekulargewichts, der von Gomberg aber keine volle Beweiskraft zugesprochen wurde, weil die Erscheinung eines anormalen Molekulargewichts in Lösung schon in zahlreichen anderen Fällen auch bei an und für sich normalen Verbindungen beobachtet worden war.

Das anormal hohe Molekulargewicht führte jedoch zahlreiche Chemiker zu der Ansicht, die Theorie von der Existenz eines freien Radikals abzulehnen, und zeitigte eine sehr lebhaftes theo-

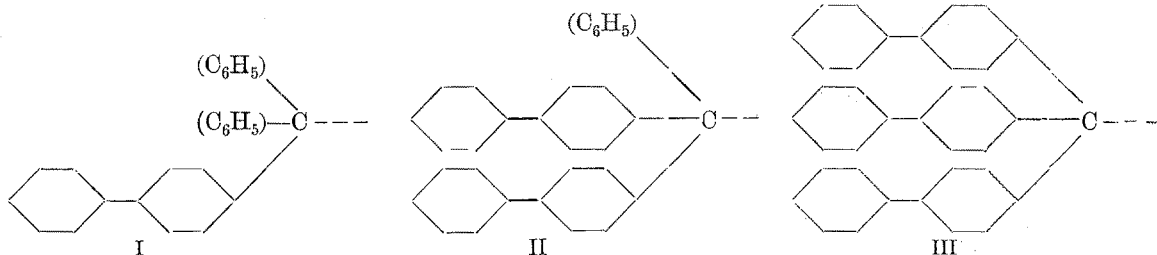
retische Diskussion, an der sich insbesondere *Markownikow*, *Heintschel*, *Vorländer*, *Tschitschibabin*, *P. Jacobsohn*, *v. Baeyer*, *Flürscheim* u. a. beteiligten, die verschiedene Strukturformeln für das Triphenylmethyl vorschlugen¹⁾.

Im Jahre 1905 war der Stand der Konstitutionsfrage des Triphenylmethyls etwa folgender: einmal nahm man an, daß ein Gleichgewicht zwischen den einfach molekularen und dem associierten Molekül bestehe. Andere unterstützten die Theorie, daß Triphenylmethyl in Wahrheit als Hexaphenyläthan anzusehen sei, das im Gegensatz zu anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen sehr unbeständig sei, und *P. Jacobsohn* zog endlich die folgende chinoide Formel in Betracht

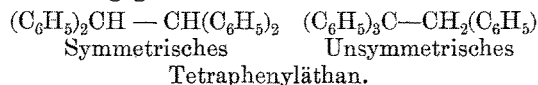


Diese verschiedenen Anschauungen hatten sämtlich ihre Anhänger, wenn auch im allgemeinen die Ansicht von der Existenz des freien Radikals am meisten verbreitet war.

In der zweiten Periode von 1905—10 versuchte man, zwischen diesen verschiedenen Hypothesen eine Entscheidung zu treffen. Eine der Hauptstützen für die Unbeständigkeit des Hexaphenyläthans war die wohlbekannte Tatsache, daß die Herstellung eines unsymmetrischen Tetraphenyläthans bisher nicht gelungen war. *Anschütz* zeigte vor allem, daß alle Methoden, welche zur Herstellung der unsymmetrischen Verbindung



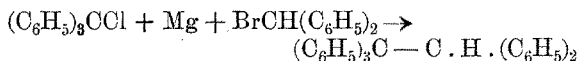
versucht worden waren, stets die symmetrische Verbindung geliefert hätten.



Man glaubte daher, daß der unsymmetrische Kohlenwasserstoff überhaupt nicht existenzfähig sei und schloß weiterhin auch, daß die höheren Homologen, das Penta- und Hexaphenyläthan, noch unbeständiger sein müßten. Daß diese Anschauung unrichtig war, konnte *Gomberg* jedoch beweisen, als er mit Hilfe der sogenannten Reaktion von *Grignard* sowohl das unsymmetrische Tetraphenyläthan wie auch das Pentaphenyläthan herstellen konnte. Letzteres erhielt er aus

¹⁾ Näheres siehe in dem Original des Gombertschen Vortrags im Journal of industrial and engineering Chemistry, Aprilheft 1914, p. 342, und vor allem in der schönen und ausführlichen Monographie von *Schmidlin*, Das Triphenylmethyl, Stuttgart 1914.

Triphenylchlormethan und Diphenylbrommethan bei Gegenwart von Magnesium.



Dagegen gelang es ihm nicht, das hypothetische Hexaphenyläthan zu gewinnen, dessen Darstellung auch bisher noch niemals gelungen ist.

Diese negativen Versuche führten dann andere Chemiker zur Aufstellung von sogenannten chinoiden Konstitutionsformeln, die zeitweise größere Verbreitung gefunden haben. Da diese Anschauungen aber gegenwärtig durch die neueren Forschungen als überholt gelten können, sei auf sie nicht näher eingegangen, und nur erwähnt, daß auch von 1905—10 zahlreiche Chemiker, wie *Werner*, *Schmidlin*, *Wieland*, *Holleman* u. a. sich für die Theorie der freien Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff ausgesprochen haben, während allerdings die große Mehrzahl der Chemiker die Anschauung teilte, wonach das Triphenylmethyl entweder als unbeständiges Hexaphenyläthan oder als chinoide Verbindung anzusprechen sei.

Eine Entscheidung zwischen diesen Theorien zugunsten der ursprünglichen Auffassung von *Gomberg* gab jedoch im Jahre 1910 eine glänzende Experimentalarbeit von *Schlenk*, welcher analoge Verbindungen des Triphenylmethyls, in welcher die Phenylgruppe durch die Diphenylgruppe ganz oder teilweise ersetzt ist, von folgender Zusammensetzung herstellte:

Schlenk fand, daß diese Analoga des Triphenylmethyls dieselben charakteristischen Reaktionen wie das Triphenylmethyl selbst zeigen. Sie sind gefärbt, nehmen leicht Sauerstoff aus der Luft unter Bildung von Peroxyden auf usw. Überraschenderweise ergab nun die Bestimmung des Molekulargewichts dieser ungesättigten Triarylmethylverbindungen, daß einige dieser Kohlenwasserstoffe auch in Lösung ein einfaches Molekulargewicht zeigen. So wurde z. B. das Tribiphenylmethyl (III) als völlig monomolekular gefunden; das Dibiphenyl (II) erwies sich zu 80 % als monomolekular, und das Monobiphenyl (I) zu 15 %. Hieraus ergibt sich der zwingende Schluß, daß diese Verbindungen als freie Radikale existenzfähig sein müssen, und daß demnach die chemischen Reaktionen dieser Verbindungen wie des Triphenylmethyls selbst auf die Existenz des dreiwertigen Kohlenstoffs zurückgeführt werden müssen.

Das Triphenylmethyl ist daher heute als das einfachste Beispiel einer großen Klasse von Verbindungen, der Triarylmethylverbindungen, erkannt worden. Die drei aromatischen Gruppen, welche mit dem zentralen Kohlenstoffatom verbunden sind, können übrigens große Verschiedenheiten unter sich aufweisen. So hat man Nitrophenyl, Hydroxy-, Methoxy-, Naphthyl- usw. Gruppen eingeführt, und kürzlich ist es *Gomberg* auch gelungen, eine der drei aromatischen Gruppen durch die nicht der aromatischen Reihe angehörige Thienylgruppe C_4H_3S zu ersetzen. Bisher kennt man freie Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff in folgenden Verbindungsklassen: in der Xanthon- und Thioxanthonreihe (*Gomberg* und *Cone*), in der Antrachinonreihe (*Liebermann*), in der Indenreihe (*Kohler*), in der Indigoreihe (*Kalb*) und in der Acridinreihe (*Cone* usw.). Jedenfalls dürfte der fast ein Jahrhundert lang dauernde Streit über die Existenzmöglichkeit der freien organischen Radikale jetzt definitiv erledigt sein, obwohl es natürlich schon jetzt völlig ausgeschlossen erscheint, alle Konsequenzen zu übersehen, welche die chemische Wissenschaft noch aus der Fortführung dieser Arbeiten wird ziehen können.

Die Wasserstoffionenkonzentration im Biere und bei dessen Bereitung.

Die Wasserstoffionen haben für die Brauerei eine große Wichtigkeit und *F. Emslander* hat mit dieser Arbeit ihren Einfluß auf den Brauprozess näher studiert.

H. Freundlich und *F. Emslander* hatten schon früher gezeigt, daß die Kolloide der Würze und des Bieres im elektrischen Stromgefälle nach der Kathode wandern, und dadurch wissen wir, daß in Würze und Bier eine positive elektrische Ladung vorhanden ist. Das ist auch der Grund, weshalb schon bald erkannt wurde, daß die Säure beim Biere und beim Brauprozess eine wichtige Rolle spielt. Die Säure ist es, welche die positive Ladung hervorruft, indem z. B. H_3PO_4 sich spaltet, in $H^+ + H^+ + H^+ + PO_4^{3-}$, wobei die Wasserstoffionen als Träger der positiven Ladung sich mit den Kolloiden verbinden und an diese dann ihre Ladung übertragen.

Bisher stellte man die vorhandene Säuremenge fast ausschließlich durch Titration fest, also durch eine Arbeitsmethode, welche nur die Menge der vorhandenen Säure, nicht aber ihre Aktivität oder, wie oben angedeutet wurde, ihre elektromotorische Kraft feststellt. Mit dieser Methode kann aber nicht bestimmt werden, ob freie Wasserstoffionen in Lösung sind oder erst solche entstehen, wenn ein gewisser Teil der Säure neutralisiert ist. Noch komplizierter wird die Titration, wenn die Lösung Kolloide, speziell Proteine enthält. Hier kann man die Beobachtung machen, daß der Neutralpunkt durch Farbenumschlag des Indikators bereits erscheint, während nach einiger Zeit die Färbung wieder verschwindet, ein Wechselspiel, das sich oft längere Zeit hindurch fortsetzt. In nächstehendem zeigt *Emslander*, wie hier ein Einblick möglich gemacht werden kann. In einer Säurelösung

ist bekanntlich ein Teil der Komponenten im Ionenzustand enthalten, was durch Messung der Leitfähigkeit bestimmt werden kann. Wenn nun titriert wird, dann werden durch OH-Ionen der Lauge die H-Ionen der Säure beseitigt, dabei geht Ladung verloren, weshalb die Leitfähigkeit abnimmt. Wenn man z. B. Salzsäure titriert und gleichzeitig die Leitfähigkeit der Flüssigkeit ständig mißt, so erhält man folgende Kurve:

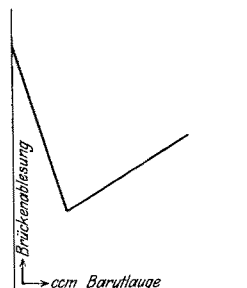


Fig. 1. Die Abszissen sind die ccm-Barytlauge, die Koordinaten die entsprechenden Leitfähigkeiten. Der Einfachheit halber sind an deren Stelle die Brückenablesungen eingesetzt.

Man sieht so, wie durch Laugenzusatz die Leitfähigkeiten immer mehr abnehmen. Sobald der Neutralpunkt erreicht ist, wird durch weiteren Laugenzusatz die Leitfähigkeit wieder ansteigen, da nunmehr die OH-Ionen frei dissoziiert sind und nicht mehr zur Neutralisation der H-Ionen verwendet werden. Auf diese Weise kann man den Neutralpunkt einer reinen starken Säure sehr genau festlegen. Nicht so leicht ist es, wenn Kolloide oder schwache Säuren vorhanden sind, wie es bei Würze und Bier der Fall ist.

Emslander hat die während des Maischprozesses auftretenden Würzen, die gehopfte Würze nach dem Kochen, und das Bier selbst titriert unter gleichzeitiger Bestimmung der Leitfähigkeit. *Emslander* gibt nun die betreffenden Kurvenbilder, welche erheblich von dem der reinen Säurekurve abweichen. Statt eines gleichmäßigen Fallens und des scharfen Knickes im Neutralpunkt nehmen diese Kurven nachstehenden Verlauf. Die Kurven steigen zuerst etwas an, fallen dann allmählich, um wieder etwas sanft anzusteigen. Die Gründe hierfür sind folgende: In Würze und Bier sind größtenteils Phosphate und Milchsäure, also Elektrolyte von geringer Dissoziation. Sie leiten schlecht, weil sie wenig freie Ionen abspalten. Durch Zusatz von $Ba(OH)_2$ entsteht das stärker dissoziierte Bariumsalz, d. h. die Leitfähigkeit nimmt zu, weshalb auch im Anfang der Messung ein Anstieg der Kurve gefunden wird. Zur Erklärung des Verlaufes der Kurven hat nun *Emslander* einige Titrationskurven von wechselnden Mischungen aus primärem und sekundärem Kaliumphosphat hergestellt. Aus dem Vergleich dieser Kurven mit den früheren geht deutlich hervor, daß beim Brauprozess eine ständige Umwandlung der sekundären Phosphate in primäre vor sich geht, also eine Verschiebung nach der sauren Seite hin stattfindet, was auch durch Messung der H-Konzentrationen später bestätigt wurde.

Die im Anfang der Titration von Würze und Bier zur Koagulation kommenden Kolloide sind nach dem Erachten *Emslanders* die Träger der Vollmundigkeit, denn auch auf der Zunge tritt durch die Alkaleszenz des Speichels ein momentanes Fällungsstadium beim