

beendet, da keine freie Ölsäure mehr vorhanden ist, um als Akzeptor zu dienen. Wie sie sehen, ist durch die Tabelle 2 dieses Verhalten bestätigt. Pro Einheit der sinkenden Jodzahl beträgt die Zunahme des Molekulargewichtes in der Anfangsphase 8,9, dann 21,5 gegen Schluß sogar 71,9. Einige Versuche haben uns sogar in den allerletzten Phasen Zunahme des Molekulargewichtes ohne nachweisbare Änderung der Jodzahlen gegeben. Nur die Stearinäurebildung folgt in der Tabelle nicht ganz der vorausgesetzten Form, da sie zu Anfang nur sehr allmählich einsetzt. Ich führe dies aber auf die mangelhafte Analysenmethode zurück. Die Stearinbestimmungen sind nach der Benzolmethode von Farnsteiner ausgeführt. Nun aber hat Farnsteiner in seiner Abhandlung stets mit mindestens etwa 10% festen Säuren gearbeitet. Es scheint mir wahrscheinlich, daß die Methode bei geringen Werten, wie sie hier in Frage kommen, versagt. Ich hoffe durch Ausarbeitung einer anderen Untersuchungsmethode, diese Lücke ausfüllen zu können. Daß aber trotzdem die geschilderte Auffassung für die Stearinäurebildung zutrifft, ergibt sich aus anderen Versuchen, so z. B. enthält ein Voltolprodukt mit der Jodzahl 51,3 13,4% Stearinäure, ein anderes mit der Jodzahl 43,7 14,1%. Es hat sich also in der letzten Phase der vierte Teil Stearinäure gebildet, wie bei gleichem Ausfall der Jodzahl in der Anfangsphase. Noch schlagender und zugleich beweisend für die Akzeptorentheorie ist ein Versuch, der wie folgt ausgeführt wurde:

Zwei Proben Ölsäure wurden bis zu gleicher Jodzahl voltolisiert. Dann wurde aus einem der Rohre (Probe 1) die Hälfte des Produktes entnommen und durch frische Ölsäure ersetzt. Nachdem diese Probe auf gleiche Jodzahl wie die erste gebracht war, wurden dann beide weiter voltolisiert. Probe 1 stieg von der Zähigkeit 63 auf die Zähigkeit 310, in der gleichen Zeit wie Probe 2 von 63 auf 153 bei 50%. Probe 1 hatte dann die Jodzahl 36,0, während Probe 2 die Jodzahl 43,0 aufwies. Dann wurde 2 durch sehr langwieriges, mehrtagiges Voltolisieren auf die gleiche Jodzahl wie 1 gebracht und in beiden Proben die Stearinäure bestimmt. Es ergab sich für Probe 2 ein Stearinäuregehalt von 14,1%, während 1 17,3% enthielt, mit anderen Worten: die frisch zugeführte Ölsäure hatte erneut als Akzeptor für den abgespaltenen Wasserstoff gedient.

Bisher haben wir uns mit der Einwirkung von Glimmentladungen auf freie Ölsäure beschäftigt. Es gilt nun die gefundenen Ergebnisse auf die Voltolisierung von Glyceriden zu übertragen. Dazu war es zunächst nötig, zu sehen, wie sich Glycerin selbst verhält. Eine nennenswerte Einwirkung war nicht festzustellen. Im Verlauf mehrerer Tage stieg die Zähigkeit nur unwesentlich. Bei dem Triolein gilt zunächst das gleiche wie bei der freien Ölsäure. Auch hier wird Stearinäure gebildet. Auch wird zunächst die Jodzahl stark, das Molekulargewicht gering verändert, später tritt das Umgekehrte ein. Es kommt aber weiter noch etwas hinzu, daß die Molekulargewichtserhöhung in der späteren Phase noch ausgesprochener macht.

Ich muß kurz auf Fragen der modernen Fettchemie eingehen, um dieses verständlich zu machen.

In einem Triolein vermögen die Ölsäuremoleküle inner- und intermolekular zu reagieren. Bei innermolekularer Reaktion tritt keine Vergrößerung des Molekulargewichtes ein, wohl aber bei intermolekularer Reaktion. In der ersten Phase der Voltolisierung ist nun die Möglichkeit der innermolekularen Reaktion recht groß. Es bestehen 6 Möglichkeiten der innermolekularen und 9 Möglichkeiten der intermolekularen Reaktion bei zwei Molekülen Triolein. Sobald nun aber ein Teil der Ölsäuregruppen reagiert hat, wird die Zahl der innermolekularen Reaktionsmöglichkeiten relativ geringer als zu Anfang, so daß also in der späteren Phase die Einwirkung und Polymerisation erheblich schneller verlaufen muß. Dies wird zunächst rein qualitativ durch die Ergebnisse der Fabrikation bestätigt. Es ist aber auch möglich, diesen Befund exakt zu kontrollieren, indem man die Glimmentladungen auf Fette einwirken läßt, die nur intermolekular zu reagieren vermögen. Zu diesem Zweck haben wir ein Dibutyro- α -monolein hergestellt, indem wir auf α -Monochlorhydrin im Wasserstoffstrom nach der Grünschen Methode Natriumoleat einwirken ließen. Das so gewonnene α -Monolein wurde dann mit der berechneten Menge Butyrylchlorid behandelt und nach der nötigen Reinigung das Dibutyro- α -monolein erhalten. Dieses Triglycerid, das nur noch eine Ölsäuregruppe im Molekül enthält, vermag offensichtlich nicht mehr intermolekular zu reagieren. Es hat eine Jodzahl von 53,4. Es wurde nun ein Gemisch von Tributyrin und Triolein hergestellt, das den gleichen Gehalt an Ölsäure aufweist wie das Dibutyrmonoolein. Beide Produkte wurden dann der Voltolisierung unterworfen. Dem gleichen Abfall der Jodzahl beim synthetischen Fett entsprach dann eine stärkere Erhöhung des Molekulargewichtes. Dibutyroolein Jodzahl: 53,4 Mol.-Gew. 515 Gemisch aus Tributyrin und Triolein . Jodzahl: 52,8 Mol.-Gew. 540

Faktor 1,67 = $\frac{863}{515}$ 604 Mol.-Gew. des Tributyrins

Nach dem Voltolisieren:

Dibutyroolein Jodzahl: 32,3 Mol.-Gew. 863 Gemisch Jodzahl: 31,6 Mol.-Gew. 669

Faktor 1,59 = $\frac{669 \times 3 - 604}{884}$ 884 Mol.-Gew. des Trioleins

Die Erhöhung des Molekulargewichtes bei gleicher Änderung der Jodzahl beim synthetischen Fett im Vergleich zum Gemisch ist zunächst recht erheblich. Es ist nun freilich in Wahrheit der Unter-

schied nicht so groß, wie es auf den ersten Blick erscheint. Man muß nämlich bedenken, daß bei dem synthetischen Produkt das ganze Produkt an der Polymerisation teilnimmt, während bei dem Gemisch nur das Triolein reagiert, das Tributyrin aber nicht an der Polymerisation teilnimmt. Deshalb ist eine Umrechnung auf polymerisierte Moleküle notwendig. Beim Dibutyroolein ist einfach 863 durch 515 zu dividieren, was den Faktor 1,67 ergibt. Beim Gemisch ist zu rechnen: $669 \times 3 - 604$ (2 Mol.-Gew. des Tributyrins) = 1408 : 884 (Mol.-Gew. des Trioleins) = 1,59.

Der Unterschied ist jetzt weniger groß als es ursprünglich schien, aber immerhin noch recht beträchtlich. Ich beabsichtige, um diese Umrechnung zu vermeiden, statt mit dem Dibutyroolein den gleichen Versuch mit Diotearomonolein zu machen, was allerdings praktisch des hohen Schmelzpunktes wegen einige Mühe machen wird.

Das hier Mitgeteilte stellt einen kleinen Teil der von uns gefundenen Resultate dar. Nachdem einmal die Ionenstoßtheorie auf Grund des Auffindens der Stearinäure sichergestellt war, war ja mit einemmal ein ganz neues Gebiet erschlossen, da es jetzt galt, festzustellen, aus welchen Molekülgruppen am leichtesten Wasserstoff abgespalten wird, ferner, ob auch andere Atome aus dem Molekülverband durch Ionenstoß zu entfernen sind. Einflüsse der Konstitution, die Gegenwart geeigneter Katalysatoren, alles dies wurde plötzlich von Interesse, indessen würde es den Rahmen, den ich für diesen Vortrag gesteckt habe, überschreiten, mehr darüber zu sagen. Vielleicht, daß ich bei späterer Gelegenheit noch das eine oder andere, das rein wissenschaftlich von Bedeutung ist, darüber mitteilen werde.

[A. 152.]

Neue Apparate.

Mikrosublimation unter verminderter Druck.

Von A. SCHOELLER.

Mikrochemisches Laboratorium, Tübingen.

Ein wichtiges Hilfsmittel bei der Untersuchung vieler Naturstoffe und bei der Prüfung chemischer Produkte auf ihre Reinheit ist die Sublimation kleiner Substanzmengen und die mikroskopische Beobachtung der dabei erhaltenen charakteristischen Sublimate¹⁾.

Durch Verminderung des Druckes wird in vielen Fällen die Sublimation erst ermöglicht, sehr häufig wird sie wesentlich erleichtert und die gewünschten Sublimate werden in kürzerer Zeit erhalten.

Ein Apparat zur Mikrosublimation unter verminderter Druck ist von R. Eder²⁾ angegeben worden, bei dem das Sublimat an nicht leicht zugänglicher Stelle auf einem Deckgläschchen gebildet wird, auch kann die Steighöhe des Dampfes bei den einzelnen Apparaten nicht mehr geändert werden.

Bei dem für präparative Zwecke sehr geeigneten Verfahren von F. Pregl³⁾ durch Erwärmen der Substanz in einem Glasrohr im kupfernen „Regenerierungsblock“, kann das an der Rohrwand gebildete Sublimat nicht mikroskopisch untersucht werden. Durch eine einfache Änderung wird dieser Nachteil leicht vermieden, und das Sublimat direkt auf einem Objektträger erhalten, also in handlicherer und zugänglicherer Form als bei dem erwähnten Ederschen Apparat.

Gewöhnliche Objektträger werden der Länge nach in Streifen von etwa 9 mm Breite zerschnitten, die Streifen an beiden Enden vor dem Gebläse nach der gleichen Seite einige Millimeter im rechten Winkel umgebogen, sie müssen leicht in das zur Sublimation dienende, einseitig geschlossene Rohr aus gewöhnlichem Glas passen. Um ein Umkippen zu vermeiden, werden an den beiden Stellen, an denen die Ecken der einen Seite des Streifens die Wand berühren, zwei kleine Ausbuchtungen angebracht. Einführen und Herausnehmen mittels einer Pinzette werden durch eine kleine Drahtschleife oder durch ein angeschmolzenes Glasäpfchen erleichtert. Zur Sublimation wird das Rohr wagerecht in eine Stativklammer eingespannt, die Substanz durch einen Spatel eingeführt und der Streifen darüber geschoben. Das offene Ende wird mit der Pumpe verbunden, für die meisten Zwecke genügt als Verschluß ein durchbohrter Kautschukstopfen, für besondere Fälle kann ein Schliff erforderlich sein. Zum Erwärmen kann der untere Teil des Preglschen Regenerierungsblocks dienen, geeigneter ist ein besonderer Kupferblock aus einem Stück, 50 \times 30 \times 30 mm, mit eingeschraubtem Messingstab als Halter und mit einer Bohrung für das Thermometer, auf dessen oberer Fläche das Rohr aufliegt, ebenso durch Mikrobrenner geheizt⁴⁾. Die Fläche wird zweckmäßig

¹⁾ Näheres und Literaturangaben bei: H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze, Jena 1921, S. 28; F. Emich, Methoden der Mikrochemie, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von E. Abderhalden, Berlin-Wien 1921, Lieferung 15, S. 112.

²⁾ R. Eder, Dissertat., Zürich 1912.

³⁾ F. Pregl, Die quantitative org. Mikroanalyse, Berlin 1917, S. 181.

⁴⁾ Befestigung von Block und Brenner erfolgt am besten in der gleichen Weise wie ich es für die abgeänderte Form des Preglschen Blocks in dieser Zeitschrift 34, 587 [1921], angegeben habe. Die eine Seite des Blocks ist glatt, die gegenüberliegende mit kleinen Vertiefungen versehen, so daß er auch gut als Ersatz des Block Maquenne zu Schmelzpunktbestimmungen und zur Sublimation bei gewöhnlichem Druck dienen kann. Zum Schutz der Flächen gegen die Flamme ist er mit einem abschraubbaren Schutzbüchel versehen. Der Block wird von der Firma E. Bühler, Tübingen, hergestellt.

bis auf diese schmale Stelle mit Asbestpappe bedeckt. Die Temperatur läßt sich innerhalb weniger Grade sehr genau regeln. Das Sublimat bildet sich hauptsächlich auf der unteren Seite des Streifens — etwas auch auf den Rohrwandungen — und kann nach dem Herausnehmen ohne weiteres mikroskopisch untersucht werden.

Das Verfahren ist schnell ausführbar und läßt sich sehr leicht den Eigenschaften der zu untersuchenden Körper anpassen, z. B. durch Verwendung engerer oder weiterer Rohre und entsprechend gebogener Streifen läßt sich die Steighöhe des Dampfes verändern, unter Umständen kann eine Neigung des Rohres, bei manchen Substanzen ein langsamer trockener Gasstrom durch das in diesem Fall an beiden Enden offene Rohr vorteilhaft sein.

Bei der Untersuchung von Geweben kann es zweckmäßig sein, die erste Sublimation nach dem ursprünglichen Preglschen Verfahren auszuführen und erst bei der zweiten mit dem so erhaltenen Sublimat den Streifen zu verwenden, da bei der zur Austreibung nötigen Temperatur unter Umständen sich nur wenig Sublimat auf dem Streifen bilden würde.

Aus Vereinen und Versammlungen.

Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands e. V.

44. Hauptversammlung, Leipzig, 16. September 1922.

Auszug aus der Tagesordnung.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Duisberg: „Die Lage der deutschen Wirtschaft im allgemeinen und der chemischen Industrie im besonderen“.

Kommerzienrat Dr. Frank: „Wirtschaftspolitische Tagesfragen“
Geschäftliches: Goldbilanzen und Währungsfragen.

Anschließend: Besichtigungen, unter andern der aus Anlaß der Hundertjahrfeier der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte veranstalteten Ausstellung für Forschungs-, Unterrichts- und Betriebsbedarf der Naturwissenschaften und der Medizin.

Geschäftsstelle: am 15. u. 16. Sept. Augusteum, Augustusplatz 5.

Deutsche Glastechnische Gesellschaft (D. G. G.).

Am 9. Juli d. Js. fand in Frankfurt a. M. die Sitzung der Vertreter der Fachverbände der Glasindustrie statt, die sich mit der Frage der Förderung der wissenschaftlichen Arbeiten in der Glasindustrie beschäftigte. Es kam zum Ausdruck, daß die deutsche Glasindustrie gegenüber der wissenschaftlichen und technischen Erforschung des Glases anderer Länder stark im Rückstand sei. Die Erkenntnis, daß die wissenschaftliche Forschung die Grundlage jedes technischen Fortschrittes ist und bleiben wird, hat den Entschluß herbeigeführt, auf breitestem Grundlage die Deutsche Glastechnische Gesellschaft (D. G. G.) zu gründen und hierbei einen großen Teil von Fachleuten heranzuziehen.

Diese erblickt unter anderm neben ihrer Hauptaufgabe: der Förderung der glastechnischen Forschung und Vervollkommnung der Technik, die Förderung des Unterrichts an Hoch- und Fachschulen, Abhaltung von wiederkehrenden Versammlungen mit wissenschaftlich-technischen Vorträgen und den Ausbau der Fachliteratur sowie der Fachzeitschriften. — Nur ein weitumfassender organisatorischer Zusammenschluß aller an der deutschen Glasindustrie interessierten Kreise und Personen, wie Industrieller, Professoren, Forscher, Fachleute und Technologen wird in der Lage sein, eine lebensfähige Vereinigung zu schaffen.

Die Geschäftsstelle der D. G. G. ist mit der Wahrnehmung der vorbereitenden Arbeiten betraut, Anfragen sind zu richten an „Deutsche Glastechnische Gesellschaft, Frankfurt a. M., Gutleutstr. 8.“

Verein deutscher Chemikerinnen.

Für die an der Naturforscherversammlung teilnehmenden Chemikerinnen findet am Dienstag, den 19. September, nachmittags 5 Uhr, Robert-Schumann-Str. 7, ein Zusammentreffen statt. Anmeldungen erbeten an Fr. Dr. Masling, Leipzig, Robert-Schumann-Str. 7.

Neue Bücher.

Das Löten und Schweißen. Von Edmund Schlosser. Die Lote, Lötmittel und Löttapparate und das autogene Schweißen der Metalle. Handbuch für Praktiker. Fünfte, neu bearbeitete Auflage. 257 Seiten mit 81 Abbildungen. Hartlebens Verlag. Wien u. Leipzig. 1922. Preis geh. M 160 freibleibend

Der Verfasser bezeichnet sein Buch als einen Leitfaden für Praktiker. Wenn von dem Buche jetzt die fünfte Auflage erscheinen kann, dann ist das ein Zeichen, daß das Buch den Anforderungen der Praxis entsprochen haben muß. Man darf dabei die Schwierigkeiten bei der Bearbeitung eines solchen Sondergebietes nicht zu gering ein-

schatzen. Die Durchsicht läßt erkennen, daß der Verfasser bemüht gewesen ist, dem Leser nicht nur rezeptartige Vorschriften an die Hand zu geben, sondern er sucht auch die chemischen Vorgänge dem Praktiker in elementarer Form klarzumachen, er bringt sogar bei den Loten von Blei-Zinn und Kupfer-Zink Zustandsdiagramme. Die Beschreibung der Apparate, Vorgänge, Handgriffe ist einfach und klar, überall merkt man die eigene Erfahrung des Verfassers. Der Inhalt des Büchleins ist außerordentlich reichhaltig und umfaßt alles, was man für Zwecke des Löten und Schweißens suchen kann. Es werden die Eigenschaften der Metalle, die verschiedenen Arten der Lötmittel, die Lote für verschiedene Metalle, die Lötarbeit, Lötofen, Löttapparate, das Löten mit Wasserstoff und Acetylen, das autogene Schweißen und das elektrische Schweißen behandelt. Gutgewählte Abbildungen unterstützen die Belehrungen im Texte. Das Buch ist zweifellos ein recht brauchbares; auch dem Chemiker, der sich apparativ beschäftigt, werden die darin enthaltenen Anweisungen sehr von Nutzen sein.

B. Neumann. [BB. 176.]

Organische Molekülverbindungen. Von Prof. Dr. Paul Pfeiffer. 9. Band der „Chemie in Einzeldarstellungen“. Herausgegeben von Professor Dr. Julius Schmidt, Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, 1922. 328 Seiten. Preis M 135

Der Verfasser hat in vorliegendem Werk eine ganz hervorragende Leistung vollbracht. Das Studium der Molekülverbindungen ist besonders in den letzten Jahren mit größerem Interesse betrieben worden. Denn zum Einblick in das Zustandekommen und in den Verlauf chemischer Reaktion muß man sich immer erst die Frage vorgelegen, wieweit die reagierenden Substanzen wohl die Neigung haben, zu Additionsverbindungen zusammenzutreten. Die Beständigkeit, Umwandlungsfähigkeit oder Dissoziation bietet dann weiteren Anhalt zur Beurteilung der Richtung der chemischen Reaktion. Mancher möchte meinen, daß mit der Darstellung einer Molekülverbindung eigentlich noch nicht viel gewonnen sei: Zwei Molekülformeln werden hingeschrieben und durch einen Punkt oder eine punktierte Linie verbunden. Dem Wesen der Molekülverbindung sind wir allerdings dann noch nicht viel näher gekommen. Auch ist es nicht einmal gesagt, ob bei der Reaktionstemperatur dieselben Molekülverbindungen anzunehmen sind wie bei den tieferen Temperaturen, bei denen die meisten Molekülverbindungen erhalten sind. Indessen haben gerade die Pfeifferschen Arbeiten gezeigt, daß die kleinen, aber gleichmäßig eintretenden Affinitätsänderungen einzelner Valenzen bei der Entstehung von Molekülverbindungen sehr wohl eine Übersicht und eine Klassifizierung derselben gestatten und schließlich bestimmte Reaktionsweisen voraussehen lassen. Die Chemie der Kondensationsmittel und der Katalysatoren läßt sich heute ohne die Chemie der Molekülverbindungen kaum verstehen. Besonders die Wernerschen Anschauungen und seine Koordinationsformeln haben aufklärend gewirkt.

Demgemäß beginnt Pfeiffer sein Buch mit einer Besprechung der Koordinationslehre Werners und ordnet dann die Molekülverbindungen in zwei Gruppen, in anorganisch-organische und in rein organische Verbindungen. Am Schluß des Buches wird dann dargetan, inwieweit die Molekülverbindungen als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen anzusehen sind.

Wie alle Publikationen Pfeiffers zeichnet sich auch dieses Werk durch außerordentliche Gründlichkeit und Genauigkeit aus. Alle Literaturangaben sind mit den Originalstellen verglichen. Bei ausländischen Zeitschriften ist immer auch die Stelle des Zentralblattes angegeben. Es muß eine Riesenarbeit gewesen sein, eine Literatursammlung in solchem Umfange zusammenzustellen. Man kann daher dem Verfasser des Werkes nur Dank wissen, daß er durch seine sorgfältige Arbeit das Studium der Molekülverbindungen so weitgehend gefördert hat. Wer das Buch aufmerksam durchliest, wird eine Fülle von Anregungen und Problemen darin entdecken, deren Bearbeitung vielversprechend ist und sich gewiß lohnt. Reddelien. [BB. 35.]

Lehrbuch der Pharmakognosie. Von Prof. Dr. Ernst Gilg und Prof. Dr. Wilhelm Brandt. Dritte, stark vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 407 Abbildungen. Berlin 1922. Julius Springer. 442 S., 8°. geb. M 105

1910 gab der erstgenannte Forscher, Professor der Botanik und Pharmakognosie und Kustos am Botanischen Museum in Berlin-Dahlem, aus seiner Lehrtätigkeit heraus, gestützt auf reiches Wissen, weiterschreitend in den Spuren einer nachgerade erheblichen Anzahl trefflicher Vorgänger, unter denen die frühere Wissenschaft von unseren Heilmitteln sich zu der augenblicklichen gestaltete, das vorliegende Lehrbuch heraus. Daß es zum drittenmal in die Welt tritt, belegt im Grunde allein schon, daß sein Inhalt wissenswert, daß er eine Wissenschaft ist und vortrefflich vorgetragen wird. Bis zu Martius zurück wird gezeigt, wie, im Grunde unbegreiflich, die Meinungen über die Disziplin auseinandergegangen. Es kann meines Erachtens gar nicht an der Richtigkeit von Arthur Meyers Anschaug über ihre Eigenart gezweifelt werden, und daran, daß ihrem Anhänger in keiner Art das Recht abgesprochen werden kann, in freier Forschertätigkeit an der Ausbreitung und Weiterbildung der Wissenschaft Pharmakognosie, deutsch völlig gut „der Arzneistoffkunde“, wenn nicht kürzer nur Arzneikunde, zu arbeiten. Wie sie in den ältesten allgemeinen Natur- und schon gesonderten Arzneikunden vorgetragen wurde, zeigte sie im Grunde doch, wenn auch nur in Andeutungen, die Bestand-