

Bei einer weiteren Betrachtung von Tabelle 2 findet man ferner noch, daß bei deutlicher positiver Alkalität des Aschenausguges die Löslichkeit der Phosphate am geringsten ist, und daß sie wächst, wenn die Alkalität sich dem Wert Null nähert oder negativ wird. Wie man außerdem sieht, wirkt ein Alkalizusatz verschieden. Es nimmt nämlich die Löslichkeit bei größeren Gaben zu, kleinere Mengen dagegen drücken sie bei negativer Alkalität der ursprünglichen Milch anscheinend herunter und sind bei positiver ohne Wirkung.

Wahrscheinlich übt auch der Kalkgehalt der Milch einen entscheidenden Einfluß auf die Löslichkeit der Aschenphosphate aus. Berechnet man nämlich die gefundene Menge an  $P_2O_5$  und CaO in Prozenten der Asche, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 3.

In 100 ccm lösliches $P_2O_5$ :	$P_2O_5$ % der Asche:	CaO % der Asche:	Differenz % $P_2O_5$ —% CaO:
0,0022 g	26,54	22,54	4,00
0,0106 „	27,29	22,04	5,25
0,0198 „	27,09	20,74	6,35

Wie man sieht, wächst hiernach die Löslichkeit in demselben Grade, wie der Gehalt an CaO gegenüber  $P_2O_5$  zurückgeht. In dieser Richtung sollen weitere Untersuchungen vorgenommen werden.

#### Zusammenfassung.

Die Phosphate der Milch asche sind in Wasser nur sehr wenig löslich, im Höchsfalle etwa 9 % der Gesamtphosphate, berechnet als  $P_2O_5$ .

Die Löslichkeit hängt ab von der Alkalität nach Farnsteiner im wässrigen Auszug. Anscheinend ist auch der Kalkgehalt von wesentlichem Einfluß.

Unterschiede zwischen Kuh- und Ziegenmilch konnten in bezug auf die Phosphate nicht festgestellt werden.

Ein Zusatz von Alkali (Natriumbicarbonat) zur Milch ließ sich sowohl im wasserlöslichen Teil der Asche als in der Gesamtasche auf Grund eines Titrationsverfahrens nachweisen. Die Feststellung in der Gesamtasche ist ihrer größeren Genauigkeit und ihrer schnelleren Ausführung wegen vorzuziehen.

Auf Grund von Konstanten läßt sich ein Zusatz annähernd berechnen. [A. 176.]

## Fortschritte in der physikalischen Chemie seit 1921.

Von Dr. GEORG-MARIA SCHWAB, Berlin.

(Schluß von Seite 23.)

### Charakteristische physikalische Eigenschaften.

Eine Anzahl physikalischer Eigenschaften entsprechender Verbindungen weisen nach Biltz<sup>165</sup> im periodischen System lineare Beziehungen zwischen den Elementen auf. Für Atomvolumen, kritische Temperatur, Atomrefraktion, Atomradius gelten solche Beziehungen. Wasserstoff gruppiert sich dabei vielfach als Halogen ein. Weitergeführt werden diese Untersuchungen durch Henglein<sup>166</sup>, der viele Eigenschaften in lineare Beziehung zum Siedevolumen setzt und insbesondere für kristallisierte Stoffe gleicher Kristallform lineare Abhängigkeit des Volumens von Atomkonstanten findet. Lorenz und Herz<sup>167</sup> berechnen auf verschiedenen Extrapolationswegen „Nullpunktsvolumina“ zahlreicher Stoffe.

In der Refraktometrie will v. Steiger<sup>168</sup> die übliche Summation von Atomrefraktionen durch eine solche von „Bindungskonstanten“ ersetzt wissen, die für aromatische und aliphatische Verbindungen verschieden seien. v. Auwers<sup>169</sup> weist diese Abänderung des allgemeinen Verfahrens zurück, da sie zwar formell zulässig ist, aber praktisch nicht stimmt. Die Formel von Gladstone-Dale wird von Dieterici<sup>170</sup> an verdünnten  $H_2SO_4$ - und NaCl-Lösungen bestätigt. Die Lorenz-Lorentz-Formel wenden Parker und Thompson<sup>171</sup> auf Benzol mit abgeänderten Zahlensummanden an. Herz<sup>172</sup> macht auf die universelle Konstanz des kritischen Brechungsindex aufmerksam. Er versucht auch, den Brechungsindex in das Theorem der übereinstimmenden Zustände einzubeziehen<sup>173</sup> und bringt die Molekularrefraktion mit anderen Eigen-

schaften in Zusammenhang<sup>174</sup>. Eisenlohr<sup>175</sup> schlägt als neue Materialkonstante den „molaren Brechungsindex“  $n \cdot M$  vor. Le Bas<sup>176</sup> findet lineare Abhängigkeit von Atomrefraktion und Atomvolumen, und entsprechend berechnet Heydweiller<sup>177</sup> Ionenradien aus Ionenrefraktionen.

Dielektrizitätskonstanten hat Jackson<sup>178</sup> bei tiefen Temperaturen gemessen. Sie sind dort der Debye'schen Theorie gemäß konstant und sogar für alle Stoffe nahezu gleich. Das letztere fordert Herz<sup>179</sup> auch für die Dielektrizitätskonstante am kritischen Punkt. In Lösungen muß die Konstante ein Maximum der Konzentrationsabhängigkeit besitzen, wie die Dipoltheorie ergibt und Fürth<sup>180</sup> auch findet.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird von Herz<sup>181</sup> als konstitutive Eigenschaft gewertet. Ephraim<sup>182</sup> entwickelt eine interessante Ansicht über die Konstitution von Salzen und deren Löslichkeit. Wenn nämlich Anion und Kation der Größe nach gut aufeinander passen, so soll keine Höhlung zur Wassereinlagerung entstehen und daher ein solches Salz schwerlöslich sein. Große Kationen ganz verschiedener Konstitution können so ähnliche Fällungsreaktionen besitzen.

### Reaktionskinetik.

In der Frage, ob für jede Reaktion die aktivierende Energie als strahlende Energie aufgefaßt werden kann, sind die Ansichten durchaus geteilt. Tolman<sup>183</sup> hält die Strahlung für ein notwendiges Aktivierungsmittel, da die statistische Mechanik die Reaktionsgeschwindigkeit nicht ableiten könne. Die Geschwindigkeitskonstante  $K$  ist ihm das Integral über alle monochromatischen  $K_\nu$ . Auch Polanyi<sup>184</sup> bemerkt, daß z. B. die Bromdissoziation viel schneller erfolgt, als die statistische Mechanik voraussieht. Unter der Annahme elementarer Unordnung und einer Wechselwirkung mit dem Äther berechnet er die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion als quantenhaften „Atomsprungs“. Nach Lewis und Keown<sup>185</sup> unterscheiden sich photochemische und thermische Reaktionen nur darin, ob die Einstrahlung höhere oder gleiche Temperatur hat wie das Reaktionsgut. Eine richtige Geschwindigkeit erhält man jedoch nicht bei Annahme kontinuierlicher Absorption im System, sondern bei Einsetzen der Strahlungsdichte in den Molekülen. Nach Lewis<sup>186</sup> muß dann auch für thermische Vorgänge das Einsteinsche Gesetz im Infraroten erfüllt sein.

Gegen diese photochemischen Theorien der Reaktionsgeschwindigkeit wendet sich unter andern Lindemann<sup>187</sup>. In vielen Fällen erhöhe Sonnenlicht die Strahlungsdichte auf das  $10^{13}$  fache, ohne daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit ändere. Langmuir<sup>188</sup> weist darauf hin, daß eine Absorptionsbande von der Frequenz der Aktivierungswärme meist gar nicht vorhanden sei. Die Analogie zwischen dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit nach Arrhenius mit dem Wienschen Strahlungsgesetz sei nur durch ihre gleichartigen Grundlagen bedingt.

Die Trautz'sche Aufspaltung der Wärmetönung in Aktivierungswärmen wird von verschiedenen Seiten aufgenommen. So gewinnt Dushman<sup>189</sup> nach Trautz aus Temperaturkoeffizienten Aktivierungswärme meist gar nicht vorhanden sei. Die Analogie zwischen Geschwindigkeiten. Herzfeld<sup>190</sup> wendet die Theorie auf Reaktionen mit Zwischenstufen (Katalysen) an. Wenn diese schneller verlaufen als die direkte Reaktion, so ist die Bildungswärme des Zwischenprodukts aus den Atomen kleiner als die der Ausgangsstoffe. Als aktivierter Zustand werden nämlich hier die freien Atome angesehen. Christiansen<sup>191</sup> nimmt primär eine Aktivierung durch Stoß an und sekundär geschwindigkeitsbestimmende Kettenreaktionen zwischen aktivierten und neutralen Molekeln, für die die Wahrscheinlichkeit von Quantenzuständen und -übergängen maßgebend ist. Trautz<sup>192</sup> selbst findet an einer monomolekularen Gasreaktion (Trimethylen  $\rightarrow$  Propylen) seine Geschwindigkeitsisochore bestätigt. Bei Ionenreaktionen sind nach Brönsted<sup>193</sup> in das Massenwirkungsgesetz statt Konzentrationen Aktivitäten einzusetzen. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Bildung kritischer Komplexe maximaler Instabilität.

<sup>165</sup>) Ztschr. f. anorg. Chem. 115, 241 [1921]. Ztschr. f. anorg. Chem. 117, 84 [1921]. Ztschr. f. Elektrochem. 28, 65 [1922]. <sup>166</sup>) Ztschr. f. anorg. Chem. 118, 165 [1921]. Ztschr. f. anorg. Chem. 120, 77 [1921]. <sup>167</sup>) Ztschr. f. anorg. Chem. 117, 267 [1921]. Ztschr. f. anorg. Chem. 119, 221 [1921]. <sup>168</sup>) Ber. 54, 1381 [1921]. <sup>169</sup>) Ber. 54, 3188 [1921]. <sup>170</sup>) Ann. d. Phys. 70, 558 [1922]. <sup>171</sup>) Journ. of Chem. Soc. 121, 1341 [1922]. <sup>172</sup>) Ztschr. f. phys. Chem. 98, 175 [1921]. <sup>173</sup>) Ztschr. f. anorg. Chem. 123, 132 [1922].

<sup>174</sup>) Ztschr. f. phys. Chem. 101, 54 [1922]. <sup>175</sup>) Ztschr. f. angew. Chem. 34, 266 [1921]. <sup>176</sup>) Nature 108, 272 [1922]. <sup>177</sup>) Ztschr. f. Phys. 1, 393 [1920]. <sup>178</sup>) Phil. Mag. 43, 481 [1922]. <sup>179</sup>) Ztschr. f. phys. Chem. 103, 269 [1922]. <sup>180</sup>) Ann. d. Phys. 70, 63 [1923]. <sup>181</sup>) Ztschr. f. Elektrochem. 28, 526 [1922]. <sup>182</sup>) Ber. 54, 379 [1921]. <sup>183</sup>) Journ. Am. Chem. Soc. 42, 2506 [1921]. Journ. Am. Chem. Soc. 43, 269 [1921]. <sup>184</sup>) Ztschr. f. Phys. 2, 90 [1920]. <sup>185</sup>) Journ. Am. Chem. Soc. 43, 1288 [1921]. <sup>186</sup>) Journ. Chem. Soc. 121, 665 [1922]. <sup>187</sup>) Phil. Mag. 40, 671 [1920]. <sup>188</sup>) Journ. Am. Chem. Soc. 42, 2190 [1921]. <sup>189</sup>) Journ. Am. Chem. Soc. 43, 397 [1921]. <sup>190</sup>) Ztschr. f. phys. Chem. 98, 161 [1921]. <sup>191</sup>) Ztschr. f. phys. Chem. 103, 91, 99 [1922]. <sup>192</sup>) Journ. f. prakt. Chem. 102, 53 [1921]. <sup>193</sup>) Ztschr. f. phys. Chem. 102, 169 [1922].

Die Bildung solcher instabilen Zwischenprodukte legen auch Rosenmund und Zetsche<sup>194)</sup> der Deutung ihrer Versuche über spezifische Katalysatorwirkung und ihre Beeinflussung durch Zusätze zugrunde. Die Adsorptionskatalyse erklärt Polanyi<sup>195)</sup> so, daß die Lösungswärme freier Ionen größer ist als die der Molekeln und daher die Dissoziation am Adsorbens weniger Arbeit erfordert. Die Berücksichtigung der Wärmetönungen ergibt eine Katalysatorwirkung der Größenordnung  $10^{20}$ . Decarrière<sup>196)</sup> untersucht gasförmige Katalysatorgifte für die Ammoniakverbrennung (Schwefelwasserstoff, Acetylen).

Die reaktionskinetischen Bedingungen der Detonation von Sprengstoffen diskutiert Eggert<sup>197)</sup> auf Grund der Herzfeldschen Theorie<sup>198)</sup>. Sind die Primärprodukte die stabilen Endprodukte, so ist die Detonationsneigung groß. Sind sie aber energiereichere Zwischenprodukte, die eine gewisse Lebensdauer besitzen, so stellen diese eine Hemmung dar. Bei Gasexplosionen in Röhren findet Campbell<sup>199)</sup>, daß nur der Übertritt der Explosionswelle in ein weiteres Rohr eine Änderung (Verzögerung) bewirkt. Umfassende Versuche über die Fortpflanzung solcher Explosionen und ihre thermische Bilanz liegen von Wendlandt<sup>200)</sup> vor. Nach Bone und Howard<sup>201)</sup> ist der Druckverlauf bei CO-Explosionen nur in Gegenwart von Wasserstoff von normaler Geschwindigkeit, da  $H_2O$  die CO-Oxydation beschleunigen soll.

Eine Reaktion, bei der die Aktivierung direkt zugänglich ist, bildet die Ammoniakbildung durch Stoß langsamer Elektronen (vgl. Hiedemann und Hauser<sup>201)</sup>). Buch Andersen<sup>202)</sup> zeigte, daß hierbei der Stickstoff die aktivierte Komponente ist, und daß seine Ionisierungsspannung erforderlich ist. Eingehend reaktionskinetisch untersucht wurde die Bildung von Phosgen aus Kohlenoxyd und Chlor durch Bodenstein<sup>203)</sup>. Bei Chlorüberschuß ist die Geschwindigkeit dem Quadrat der Chlorkonzentration proportional, so daß ein komplizierter Verlauf zu vermuten ist. Derselbe Forscher<sup>204)</sup> stellte für die Oxydation von NO zu  $NO_2$  den Verlauf nach dritter Ordnung sicher. Die merkwürdige Tatsache, daß diese Reaktion einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt, bestätigt Burdick<sup>205)</sup> bei Temperaturen unterhalb  $25^\circ$ . Moureau und Dufraisse<sup>206)</sup> berichten über die merkwürdige Eigenschaft des Phenols und gewisser Jodverbindungen, Autoxydationen zu verhindern. Die Reduktion der Jodsäure erfolgt nach Eggert und Scharnow<sup>207)</sup> in verschiedenen Reduktionsmitteln verschieden schnell, weil nicht immer, wie bei der Landolt-Reaktion, die Reduktion des Jodats geschwindigkeitsbestimmend ist. Weiser und Garrison<sup>208)</sup> stellen die Autoxydation feuchten Phosphors klar, die stets über das Trioxyd erfolgt.

#### Photochemie.

Den Mechanismus der Lichtabsorption und der nachfolgenden chemischen Reaktion stellt Weigert<sup>209)</sup> folgendermaßen dar: Die primäre Lichtwirkung ist die Abspaltung eines Elektrons. Ist nun kein „Elektronenfänger“ in der nächsten Nähe des „Gebers“, so kehrt das Elektron unter Emission der gleichen Welle zurück. Aus dem Zeitverlust des Lichts bei diesem Vorgange ergibt sich die Dispersion in Form der Gladstoneschen Konstanten. Ist jedoch ein „Fänger“ zugegen, so entsteht ein Ion, und falls dieses instabil ist, tritt eine chemische Reaktion ein. Jede Geber-Fänger-Konfiguration absorbiert nur das Quant, auf das sie „abgestimmt“ ist. Wegscheider<sup>210)</sup> betrachtet photochemische Reaktionsgeschwindigkeiten unter der Voraussetzung, daß das Licht den Bruchteil der in der Zeiteinheit reaktionsfähigen Moleküle beeinflusst. Es werden reine Lichtreaktionen und Lichtreaktionen mit Dunkelreaktionen unterschieden. Ebenso unterscheidet Plotnikow<sup>211)</sup> photochemische Gleichgewichte, bei denen die Gegenreaktion eine Licht- oder Dunkelreaktion ist.

Fajans<sup>212)</sup> zeigt experimentell, wie die photochemische Empfindlichkeit durch Ionenadsorption beeinflusst werden kann. In einem Bromsilber, das  $Ag^+$  oder  $OH^-$  adsorbiert hat, geht ein Elektron leichter, d. h. bei Absorption eines kleineren Quants, vom Brom zum

Silber über, als in gewöhnlichem. Polarisiertes Licht erteilt nach Weigert<sup>213)</sup> den Photochloriden eine anisotrope Micellarstruktur.

Einen sehr breiten Raum nehmen die Untersuchungen ein, die auf die experimentelle Prüfung des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes gerichtet sind. Sie haben dazu geführt, das Gesetz nur vorsichtig und nur für den eigentlichen Primärvorgang, die Aktivierung, zu benutzen, wie Nernst<sup>214)</sup> hervorhebt. Nach Warburg<sup>215)</sup> folgt die Ozonbildung im Ultravioletten, nach Noddack<sup>216)</sup> die Reaktion  $Cl + CCl_3Br \rightarrow CCl_3 + Br$  dem Einsteinschen Gesetz. Für die Dunkelreaktion des letzteren Prozesses scheint nach v. Ranke<sup>217)</sup> nicht ein freies Chloratom, sondern ein aktivierte Molekül  $Cl_2$  Ausgangsstoff zu sein. Eggert und Noddack<sup>218)</sup> weisen nach, daß für den Vorgang in der photographischen Trockenplatte das Äquivalentgesetz Geltung hat. Unter den Reaktionen, die „nicht nach Einstein gehen“, steht obenan die Chlorknallgasreaktion, bei der nach Baly und Barker<sup>219)</sup> die wieder ausgestrahlte Energie den weiteren Umsatz bewirkt (s. u.). Ebenso weicht die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds im ultravioletten Licht nach Kornfeld<sup>220)</sup> vom Einsteinschen Gesetz ab. Die photochemische Ozonzersetzung folgt dem Gesetz, wenn sie mit Chlor, überschreitet es aber weit, wenn sie mit Brom sensibilisiert wird, wie Bonhoeffer<sup>221)</sup> fand.

Solche Sensibilisatorprobleme erörtert Eder<sup>222)</sup> ausführlich. Er unterscheidet chemische Sensibilisatoren (Katalysatoren) und optische Sensibilisatoren oder Absorbierer. Ein solcher ist z. B. Quecksilberdampf im Falle der photochemischen Wasserstoffdissoziation von Cario und Franck<sup>223)</sup>, die den einatomigen Wasserstoff direkt analytisch nachweisen. Nach Weigert<sup>224)</sup> sensibilisiert im photographischen Auskopierpapier das gebildete Silber selbst die Reaktion, durch die es entsteht.

Für das Zeitintervall zwischen Absorption und Emission, d. i. die Lebensdauer des durch Licht angeregten „Bohrschen“ Zustandes, findet Wood<sup>225)</sup> am Quecksilberdampf  $1/15000$  Sek., Noddack<sup>226)</sup> aus der Abnahme des photochemischen Effektes  $10^{-9}$  Sek. Bei der Chlorknallgasreaktion konnten Weigert und Kellermann<sup>227)</sup> mit Hilfe der Schlierenmethode die lange gesuchte „photochemische Nachwirkung“ im Betrage von  $1/20 - 1/100$  Sek. beobachten. Daraus ergibt sich bei Annahme einer Kettenreaktion, die ein Molekül  $HCl$  nach dem andern bildet, für den Einzelprozeß eine Zeitdauer von der Größenordnung  $10^{-8}$  Sek., was somit der Lebensdauer des reaktionsfähigen Zustandes des  $Cl$ -Atoms entspricht. Den merkwürdigen Befund, daß feuchtes Chlorknallgas schon im sichtbaren, ganz trockenes nur im ultravioletten Licht reagiert, deutet Coehn<sup>228)</sup> so, daß das angeregte  $Cl_2$ -Molekül im feuchten Gemisch schließlich ein  $H_2O$ , im trockenen aber ein  $H_2$  spaltet, wozu ein größeres Quant erforderlich ist. Zur Deutung der Schwärzungskurve der photographischen Platte stellt Toy<sup>229)</sup> die Kerntheorie auf. Noddack<sup>230)</sup> und seine Mitarbeiter geben dann auf Grund quantentheoretischer und statistischer Ansätze und mikroskopischer Kornbeobachtung eine umfassende Theorie der Schwärzungskurve.

Dem inversen photochemischen Vorgang, der Chemolumineszenz, sind die hübschen Versuche von Zocher und Kautsky<sup>231)</sup> gewidmet, aus denen hervorgeht, daß der Strahler sowohl eine reagierende Molekülart als auch eine unbeteiligte sein kann. Bei der Chemolumineszenz von Grignard-Körpern machen es Lifschitz und Kallerer<sup>232)</sup> wahrscheinlich, daß die intermediären Molekülverbindungen die Träger der Ausstrahlung sind.

Über die Darstellungsbedingungen phosphoreszierender Alkalisulfide (ganz geringer Eisenzusatz) berichten Tiede und Reinnicke<sup>233)</sup>, Kailan<sup>234)</sup> über die Einwirkung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen auf Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff, Benrath und Obladen<sup>235)</sup> über photochemische Reduktion von  $Ti^{+++}$ , Benrath, Hess und Obladen<sup>236)</sup> über die Verzögerung chemischer Photometer durch Zurückdrängung der Konzentration der absorbierenden

<sup>194)</sup> Ber. 54, 425, 638, 1092 [1921]. <sup>195)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 27, 142 [1921]. <sup>196)</sup> Compt. rend. 174, 460, 756 [1922]. <sup>197)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 27, 547 [1921]. <sup>198)</sup> Journ. Chem. Soc. 121, 2483 [1922]. <sup>199)</sup> Diss. Berlin 1923. <sup>200)</sup> Proc. Roy. Soc. A 100, 67 [1921]. <sup>201)</sup> Chem.-Ztg. 46, 1073 [1922]. <sup>202)</sup> Ztschr. f. Phys. 10, 54 [1922]. <sup>203)</sup> Rec. trav. Pays-Bas 41, 585 [1922]. <sup>204)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 100, 68 [1922]. <sup>205)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 44, 244 [1922]. <sup>206)</sup> Compt. rend. 174, 258 [1921]; 175, 127 [1922] u. später. <sup>207)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 27, 455 [1921]. <sup>208)</sup> Journ. f. phys. Chem. 25, 473 [1921]. <sup>209)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 101, 414 [1922]; 102, 416 [1922]. <sup>210)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 103, 273 [1922]. <sup>211)</sup> Ztschr. f. wiss. Photogr. 20, 93 [1920]. <sup>212)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 28, 499 [1922].

<sup>213)</sup> Ann. d. Phys. 63, 681 [1920]; Naturwiss. 9, 583 [1921]; Koll. Ztschr. 28, 115, 153 [1921]. <sup>214)</sup> Chem.-Ztg. 46, 884 [1922]. <sup>215)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 27, 133 [1921]. <sup>216)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 27, 359 [1921]. <sup>217)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 27, 365 [1921]. <sup>218)</sup> Ber. Pr. Ak. d. Wissensch. 1921, 631. <sup>219)</sup> Journ. Chem. Soc. 119, 653 [1921]. <sup>220)</sup> Ztschr. f. wiss. Phot. 21, 66 [1921]. <sup>221)</sup> Ztschr. f. Phys. 13, 94 [1922]. <sup>222)</sup> Jahrb. f. Radioak. u. Elektr. 19, 71 [1922]. <sup>223)</sup> Ztschr. f. Phys. 11, 161 [1922]. <sup>224)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 99, 499 [1922]. <sup>225)</sup> Proc. Roy. Ac. A 99, 362 [1921]. <sup>226)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 27, 359 [1921]. <sup>227)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 28, 456 [1922]; Ber. Pr. Ak. d. Wissensch. 1922, 315. <sup>228)</sup> Ber. 56, 455, 458, 646 [1923]. <sup>229)</sup> Phil. Mag. 44, 352 [1923]. <sup>230)</sup> Vortrag vor dem Deutschen Physikertag in Bonn 1923. <sup>231)</sup> Naturw. 11, 194 [1923]. <sup>232)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 102, 393 [1922]. <sup>233)</sup> Ber. 56, 666 [1923]. <sup>234)</sup> Wien. Anz. 20, 186 [1922]. <sup>235)</sup> Ztschr. f. wiss. Phot. 22, 65 [1922]. <sup>236)</sup> Ztschr. f. wiss. Phot. 22, 47 [1922].

Ionengattungen. Schließlich sei der interessanten Arbeiten von O. Warburg und Negelein<sup>237)</sup> über den Energieumsatz bei der Assimilation in der grünen Pflanze gedacht. Die Energieausbeute beträgt hier mehr als irgend sonst in der Photochemie, nämlich 60–85 %. Aus der Größe des Quants und dem Umsatz wird geschlossen, daß je drei Moleküle Farbstoff ein Molekül CO<sub>2</sub> reduzieren. Der maximale Nutzeffekt liegt nicht im Maximum der Absorption, sondern in dem der Sonnenstrahlung.

#### Thermochemie.

Planck<sup>238)</sup> zeigt, daß die freie Energie eines Gases bei beliebiger Geschwindigkeitsverteilung nach dem Gibbsschen Additionstheorem berechenbar ist, da die freien Energien der Moleküle in den einzelnen Geschwindigkeitsgebieten auch dann voneinander unabhängig sind. Zugleich ergibt sich, daß eine für verschiedene Geschwindigkeiten verschieden durchlässige Wand (etwa ein Netz in einer Entladungsbahn) dem zweiten Hauptsatz nicht widerspricht, wenn sie nicht einseitig wirkt. Chemische Gleichgewichte in kolloidaler Lösung behandeln McBain und Burnett<sup>239)</sup>. Hier ist ein Freiheitsgrad mehr anzusetzen, da es sich um ein mehrphasiges Gebilde handelt. Harkins und Roberts<sup>240)</sup> beschäftigen sich mit der Teilung der Verdampfungswärme in die Eintrittsarbeit in die Oberfläche und die Wiederaustrittsarbeit. Die erste ist bei großen Molekülen auf einen Teil des Moleküls beschränkt. Ein überraschendes Resultat hatten neue Untersuchungen über die Dissoziationswärme des Chlors. Trautz und Stöckel<sup>241)</sup> fanden 70 000 Calorien, der richtige Wert ist aber wohl der von Wartenberg und Henglein<sup>242)</sup> sowie Henglein<sup>243)</sup> bestimmte von 54 000 Calorien, der sich auch aus Explosionsversuchen von Wohl<sup>244)</sup> ergibt. Damit verschieben sich eine ganze Reihe von Berechnungen, insbesondere über die Chlorknallgaskette (vgl. <sup>228)</sup>) und die dort zitierte Literatur]. Doubt<sup>245)</sup> zeigt, daß die Adsorption von Gasen als reversibler Vorgang thermodynamisch behandelbar ist. Tolman<sup>246)</sup> erörtert die Gleichgewichtsverhältnisse der hypothetischen Reaktion  $H \rightleftharpoons H$ . Da das Gleichgewicht unter Normalbedingungen bei  $10^{-30000}$  Atm. Wasserstoff liegen müßte, wird das Vorhandensein von Wasserstoff auf die geringe Reaktionsgeschwindigkeit oder einen isotopen Wasserstoff zurückgeführt. Henderson und Hassé<sup>247)</sup> behandeln die Vorgänge bei Sprengstoffexplosionen im Hinblick auf Wärmetönung und spezifische Wärmen der Rauchgase. Aus Messungen von  $C_p$  an N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> im Dissoziationszustand kann Selle<sup>248)</sup> die Geschwindigkeitskonstante entnehmen. Jellinek und Diethelm<sup>249)</sup> bestätigen die Reaktionsisochore am Gleichgewicht der Kohlenverbrennung. Die chemische Konstante für Kohle und Graphit ergibt sich übereinstimmend mit der Nernstschen Theorie. Henglein, v. Rosenberg und Muchlinski<sup>250)</sup> messen die Dampfdrucke von festem Chlor und Brom, worauf Henglein<sup>251)</sup> die chemischen Konstanten der einatomigen Halogene für mit der Theorie übereinstimmend erklärt. Dagegen können Braune und Ramstätter<sup>252)</sup> auf Grund ihrer Joddissoziationsmessungen eine solche Übereinstimmung nicht finden. Eine Theorie der auftretenden Differenzen gibt Schottky<sup>253)</sup> unter Betrachtung des Gewichts des untersten Quantenzustandes für verschiedene Zustände. Die chemischen Konstanten von Zink und Cadmium findet Heidhausen<sup>254)</sup> aus den Dampfdrucken stimmend. Für zweiatomige Gase leitet Partington<sup>255)</sup> die chemische Konstante theoretisch ab unter Zugrundelegung eines starren Moleküls. Chemische Konstanten lassen sich nach Herzfeld<sup>256)</sup> klassisch berechnen, wenn die Quantentheorie die „Orientierungsgewichte“ liefert und wenn der Phasenraum des Systems durch den des Einzelmoleküls ersetzt wird. Nach Lewis und Gibson<sup>257)</sup> verschwindet beim absoluten Nullpunkt der Entropieunterschied zwischen amorphen und kristallisierten Formen im allgemeinen nicht. Zur Prüfung messen Gibson und Gause<sup>258)</sup> die spezifischen Wärmen von glasigem Glycerin bei tiefen

Temperaturen, wo in der Tat der fragliche Betrag endlich zu bleiben scheint. Simon<sup>259)</sup> hatte gleiche Messungen an einer Reihe organischer Substanzen bis ins T<sup>3</sup>-Gebiet ausgeführt und Darstellbarkeit durch Debye- und wenig Einstein-Funktionen gefunden. Aus der Vergrößerung der spezifischen Wärme durch Polymerisation schließt Padoa<sup>260)</sup> auf große Gitterkräfte bei Stoffen, die den Dulong-Petitschen Wert überschreiten. Da dann die Bildung fester Lösungen die spezifische Wärme erhöhen muß, ist die Theorie an dem System Eisen-Silicium experimentell verifizierbar. Magnus<sup>261)</sup> mißt die spezifischen Wärmen von Kohle, Silicium und Siliciumcarbid bei hohen Temperaturen. Sie sind durch je eine Debye-Funktion darstellbar, bis auf Graphit, wo unter Berücksichtigung der Kristallstruktur zwei Debye-Funktionen angewandt werden. Einen interessanten Versuch, das Nernstsche Theorem auf Ionenlösungen auszudehnen, macht Herzfeld<sup>262)</sup>. Die gebundene Energie der Ionen berechnet er aus Löslichkeiten und Normalpotentialen und hält sie für zusammenhängend mit den Hydratationswärmen.

#### Elektrochemie.

Zu dem Problem der Abweichung starker Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz liegen eine Reihe von Beiträgen vor. Ghosh<sup>263)</sup> hat seine Theorie jetzt in Deutschland veröffentlicht. Er berechnet aus der Näherungsannahme symmetrischer Anordnung den Abstand und damit die Trennungsarbeit der Ionen, die den Temperaturgang der Dielektrizitätskonstante des Wassers zeigt. Er kommt so zu einem Ausdruck für den Dissoziationsgrad, der die Konzentrationsabhängigkeit richtig wiedergibt. Für schwache Elektrolyte wird ein Gleichgewicht zwischen einer nicht polaren und einer polaren Form angenommen, die völlig dissoziiert ist, wie auch die starken Elektrolyte. Auf diesem Boden behandelt McInnes<sup>264)</sup> auch die Anomalien der Leitfähigkeit, indem er zeigt, daß die Ionenbeweglichkeiten (und damit die Überföhrungszahlen!) mit der Verdünnung veränderlich sein müssen. Kallmann<sup>265)</sup> zeigt, daß die Ghoshsche Theorie bereits durch Dimensionsbetrachtungen aus der Hertzschen Theorie der völligen Dissoziation folgt. Jedoch sei die quantitative Übereinstimmung ungenügend. Dasselbe Argument und eine Reihe anderer führt Arrhenius<sup>266)</sup> gegen die Theorie an, die auch die individuellen Eigenschaften der Ionen, besonders ihre Wirkung auf das Lösungsmittel, vernachlässige. Durch die Bildung komplexer Ionen erklärt Drucker<sup>267)</sup> die Abweichung der starken Elektrolyte. Versuche an Thalliumsalzen bestätigen diese Rechnung. Nach Brönsted<sup>268)</sup> ist die Gasgleichung auch für starke Elektrolyte anwendbar, wenn als Lösungsmittel die konzentrierte Lösung eines anderen Elektrolyten dient, so daß Konzentrationsänderungen der gelösten Ionen elektrostatisch nicht ins Gewicht fallen. Lewis und Randall<sup>269)</sup> berechnen den Aktivitätskoeffizienten oder thermodynamischen Dissoziationsgrad aus Dampfdrucken, Löslichkeiten, Verteilungskoeffizienten, elektromotorischen Kräften und Gefrierpunktniedrigungen. Die Hertzsche Theorie wird durch Lorenz und Neu<sup>270)</sup> an der Wanderungsgeschwindigkeit von Unstetigkeitsstellen in der Strombahn geprüft. Für die Ermittlung von  $\lambda_\infty$  nach dieser Theorie gibt Lorenz<sup>271)</sup> ein graphisches Verfahren an, während Lorenz und Landé<sup>272)</sup> später dieselbe Extrapolation aus einer konzentrationsunabhängigen Beziehung für  $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$  vornehmen. Walden<sup>273)</sup> gibt eine vergleichende Zusammenstellung sämtlicher Extrapolationsmethoden.

Günther-Schulze<sup>274)</sup> kann durch Permutitanalyse feststellen, daß bei ternären Elektrolyten die Dissoziation in  $MeX++X^-$  diejenige in  $Me++2X^-$  um so mehr überwiegt, je kleiner der Radius des Kations ist. In einer andern Arbeit<sup>275)</sup> zeigt er, daß die Ionen mit Hydratwasser in den Permutit einwandern. Über die abnorme Beweglichkeit der Wasserstoff- und Hydroxylionen erklärt v. Hevesy<sup>276)</sup>, daß sie bei hoher Temperatur, wo alle Ionen ihr Hydratwasser verlieren, verschwindet. Fredenhagen<sup>277)</sup> erörtert die Ursache der Ionendissoziation und findet sie in der gegenseitigen Beeinflussung der molekularen Felder.

<sup>237)</sup> Centralblatt 1921, III, 1205; Ztschr. f. phys. Chem. 102, 235 [1922]; Ztschr. f. Elektrochem. 28, 449 [1922]; Naturw. 10, 647 [1922]; Naturw. 11, 154 [1923]. <sup>238)</sup> Ber. Pr. Ak. d. Wissch. 1922, 63. <sup>239)</sup> Journ. of Chem. Soc. 121, 1320 [1922]. <sup>240)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 66, 206 [1921]. <sup>241)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 122, 81 [1922]. <sup>242)</sup> Ber. 55, 1003 [1922]. <sup>243)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 123, 137 [1922]. <sup>244)</sup> Diss. Berlin 1923. <sup>245)</sup> Phys. Rev. 42, 1312 [1920]. <sup>246)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 44, 1902 [1922]. <sup>247)</sup> Proc. Lond. A 100, 461 [1922]. <sup>248)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 104, 1 [1923]. <sup>249)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 124, 203 [1922]. <sup>250)</sup> Ztschr. f. Phys. 11, 1 [1922]. <sup>251)</sup> Ztschr. f. Phys. 12, 245 [1922]. <sup>252)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 102, 480 [1922]. <sup>253)</sup> Phys. Ztschr. 22, 1 [1921]; Phys. Ztschr. 23, 9 [1922]. <sup>254)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 27, 69 [1921]. <sup>255)</sup> Phil. Mag. 44, 988 [1923]. <sup>256)</sup> Ann. d. Phys. 69, 54 [1922]. <sup>257)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 42, 1529 [1920]. <sup>258)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 45, 93 [1923]. <sup>259)</sup> Ann. d. Phys. 68, 241 [1922]. <sup>260)</sup> Gazz. Chim. It. 52, 1, 25 [1922]. <sup>261)</sup> Ann. d. Phys. 70, 303 [1923]. <sup>262)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 28, 460 [1922]. <sup>263)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 98, 211 [1921]. <sup>264)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 43, 1217 [1921]. <sup>265)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 98, 33 [1921]. <sup>266)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 100, 9 [1922]. <sup>267)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 96, 381 [1921]; Ztschr. f. Elektrochem. 28, 463 [1922]. <sup>268)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 98, 239 [1921]. <sup>269)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 43, 1112 [1921]. <sup>270)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 116, 45 [1921]. <sup>271)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 118, 209 [1921]. <sup>272)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 125, 59 [1923]. <sup>273)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 115, 49 [1921]. <sup>274)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 28, 387 [1922]. <sup>275)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 27, 402 [1921]. <sup>276)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 27, 21, 77 [1921]. <sup>277)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 98, 38 [1921].

Die elektrische Leitfähigkeit von Thallium-Bleilegierungen benutzen Gürtler und Schulze<sup>278)</sup> zur Untersuchung des Zustandsdiagramms, während Skaupy<sup>279)</sup> die Leitfähigkeit von Amalgamen hinsichtlich Elektronenkonzentration und Überführung des gelösten Metalls untersucht. Kraus und Lucasse<sup>280)</sup> weisen den metallischen Charakter der Leitfähigkeit von in Ammoniak gelösten Alkalimetallen nach, indem sie aus der Konzentrationsabhängigkeit auf freie Elektronen schließen.

Für die Verwendbarkeit von Graphit in galvanischen Elementen mit alkalischen Elektrolyten ist nach Drucker und Ruff<sup>281)</sup> seine Adsorptionsfähigkeit und sein Leitvermögen maßgebend, Eigenschaften, die jedoch nur in Mischungen gleichmäßig ausgeprägt sind. Baur<sup>282)</sup> ist es gelungen, haltbare Brennstoffketten von technischer Brauchbarkeit herzustellen, bei denen nur die Wirtschaftlichkeit in Frage steht. Die biologische Stromerzeugung, die er an angeschnittenen Äpfeln studiert hat, ahmt Beutner<sup>283)</sup> durch Ölketten (Anilin u. ä.) nach, für die die Nernstschen Formeln gelten. Coehn<sup>284)</sup> weist die elektrostatische Ladung elektrolytisch entwickelter Gasblasen durch ihr Verhalten an den Elektroden nach. Bodenstein<sup>285)</sup> weist nach, daß kathodischer Wasserstoff als Atom durch Eisen diffundiert, dann aber zweiatomig wieder austritt. Er findet weiter für die Diffusionsgeschwindigkeit  $\log D = \frac{\epsilon}{m} + \alpha$ , jedoch mit dem Zahlenwert  $m = 0,1-0,9$  statt 0,057. In binären Legierungen, die im allgemeinen das Potential des unedleren Bestandteils haben, sind nach Tammann<sup>286)</sup> zu dessen Schutze um so mehr Atome des edleren Bestandteils nötig, je unedler jener ist. Polanyi<sup>287)</sup> fordert theoretisch einen „baryelektrischen“ Effekt bei Druck auf eine Lötstelle. Die Entladung eines negativ geladenen Elektroskops durch Ammoniumamalgam führt Aronheim<sup>288)</sup> auf einen Lenardeffekt zurück, der sich auch beim Durchleiten von Gasen durch Quecksilber reproduzieren läßt. [A. 206.]

## Das Verhalten des Montanwachses bei der trockenen Destillation.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

Beitrag zur Frage der Erdölbildung.

Mitteilung aus dem Staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 6./9. 1923.)

Vor zwei Jahren wurde vom Verfasser gemeinsam mit M. Picard nachgewiesen<sup>1)</sup>, daß sich beim Schwelen der Braunkohle beträchtliche Mengen fester und flüssiger Ketone bilden, welche in den Braunkohlenteer übergehen. Die festen Ketone wurden als Montanon angesprochen und auf das in der Kohle enthaltene Montanwachs als Muttersubstanz zurückgeführt. Bezüglich der flüssigen Ketone war noch zu entscheiden, ob sie aus den festen durch Spaltung hervorgegangen seien, oder ob sie den nichtwachsartigen, aus Lignin und Cellulose gebildeten Bestandteilen der Braunkohle ihre Entstehung verdankten.

Zur Klärung der Sachlage wurde Montanwachs (roh) unmittelbar der trockenen Destillation unterworfen. Aus 100 g Wachs wurden 78 g dunkelgrünes, breiig erstarrendes Destillat und 8 % Rückstand erhalten. Das Destillat wurde dann nach Hönig und Spitz in verseifbare und unverseifbare Anteile geschieden. Der Gehalt an Verseifbarem betrug nur etwa 10 %, während Rohmontanwachs zu etwa zwei Dritteln aus Säuren besteht. Mithin hat bei der trockenen Destillation eine starke Zunahme des Unverseifbaren auf Kosten der Säuren stattgefunden. Das Unverseifbare wurde mit Aceton bei 0° in feste und ölige Stoffe (etwa gleiche Mengen) zerlegt. Bei weiterem Abkühlen der Acetonlösung auf -10° schieden sich halbfeste Massen ab, die aber ihrer geringen Menge wegen für die weitere Untersuchung nicht berücksichtigt wurden. Die Eigenschaften der festen und flüssigen Anteile sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Prüfung auf Ketone erfolgte, nach Grün und Ulbrich, durch Bestimmung der Acetylzahl vor und nach dem Hydrieren. Die Differenz beider Zahlen bietet ein Maß für den Gehalt an Ketonen, insofern diese durch die Hydrierung in acetylierbare Alkohole übergehen. Der gegen dieses Verfahren von Pfaff und Kreutzer<sup>2)</sup> erhobene Einwand, die

<sup>278)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 104, 269 [1923]. <sup>279)</sup> Phys. Ztschr. 21, 597 [1920]. <sup>280)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 43, 2529 [1921]. <sup>281)</sup> Helios 28, 565 [1923]. <sup>282)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 27, 194, 199 [1921]. <sup>283)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 28, 483 [1922]. <sup>284)</sup> Chem.-Ztg. 46, 885 [1922]. <sup>285)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 28, 517 [1922]. <sup>286)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 118, 93 [1921]. <sup>287)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 97, 459 [1921]. <sup>288)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 97, 95 [1921].

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 34, 201 [1921].

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 36, 438 [1923].

entstehenden hochmolekularen Alkohole seien unter Umständen schwer acetylierbar, ist hinfällig. Wurde doch von Grün und Ulbrich nachgewiesen, daß Montanol, der höchstmolekulare hier in Betracht kommende Alkohol mit 57 Kohlenstoffatomen, quantitativ acetylierbar ist. Man ersieht aus der Tabelle, daß beim Destillieren des Montanwachses nicht nur feste, sondern auch flüssige Ketone, und zwar in beträchtlicher Menge, entstanden sind. Vergleicht man die erhaltenen Werte mit den früher bei Untersuchung des Unverseifbaren zweier Braunkohlenteere gewonnenen Ergebnissen (in der Tabelle mit aufgeführt), so ergibt sich ziemlich weitgehende Übereinstimmung. Daraus ist zu schließen, daß die beim Schwelen der

Tabelle 1.

Eigenschaften des Unverseifbaren von Montanwachsendestillat und Braunkohlenteer.

Material		Schmelzpunkt C°	Licht- brechungs- zahl Sk. T. 90° C	Jod- zahl	Acetylzahl		
					a) ur- sprügl. Produkt	b) hy- driertes Produkt	Diffe- renz b — a
Unverseif- bare feste Anteile	Montan- wachsendestillat	53—55	4,2	34	6,6	15,7	9,1
	Generator- teer	54—57	6,3	29	8	18	10
	normaler Schwelteer	54—57	1,5	15	7	26	19
Unverseif- bare flüssige Anteile	Montan- wachsendestillat	—	—	73,5	25,4	48	22,6
	Generator- teer	—	—	72	81	49	18
	normaler Schwelteer	—	—	54	25	45	20

Braunkohle entstehenden Ketone, und zwar sowohl die festen wie auch die flüssigen, in der Hauptsache auf das in den Kohlen enthaltene Montanwachs zurückzuführen sind. Die flüssigen Ketone sind aus festen durch Spaltung entstanden.

Die Bildung von Ketonen bei der Zersetzung des Montanwachses ist beachtenswert im Hinblick auf die Frage nach der Entstehung des Erdöls. Denn Montanwachs ist mit den Fettstoffen, welche nach der herrschenden Engler-Höferschen Theorie zur Bildung des Erdöls führen und z. B. im Faulschlamm vorkommen, nahe verwandt, wenn nicht identisch.

Daß bei der Erdölbildung zunächst Ketone entstehen, ist schon im Jahre 1908 von Künkler und Schwedhelm angenommen worden<sup>3)</sup>. Nach der Künkler-Schwedhelm'schen Theorie sollen die Fettstoffe unter dem Einfluß des überall vorhandenen kohlensauren Kalkes zunächst in Kalksalze übergehen, welche dann unter Bildung von Ketonen und Calciumcarbonat zerfallen. Aus den Ketonen sollen weiterhin die Kohlenwasserstoffe des Erdöls entstehen.

Gegen diese Anschauung hat schon C. Engler mit Recht geltend gemacht<sup>4)</sup>, daß die zu erwartenden großen Lager fettsaurer Kalksalze nirgends in der Natur anzutreffen wären. Später haben A. Grün und Th. Wirth darauf hingewiesen, daß hochmolekulare Fettsäuren in Gegenwart von Katalysatoren ohne weiteres zur Ketonbildung befähigt sind, so daß sich die Annahme einer intermediären Bildung fettsaurer Salze erübrigt. Obige Versuche über die Montanwachsendestillation zeigen, daß schon das Wachs als solches bei der trockenen Destillation Ketone liefert<sup>5)</sup>. Es ist nun auch noch gelungen, geringe Mengen von Ketonen in verschiedenen Erdölprodukten unmittelbar nachzuweisen. Geprüft wurden zwei Rohozokerite (von Galizien und Tscheleken), ein Paraffin und sieben Öle (zwei Rohöle, ein Gasöl, ein Maschinenöl und drei Zylinderöle). Die Untersuchung auf Gegenwart von Ketonen, erfolgte wiederum nach dem Verfahren von Grün und Ulbrich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die höchsten Differenzzahlen (2,8—3,8) gaben der galizische Ozokerit und zwei Zylinderöle. Hier ist also mit der Gegenwart von Ketonen zu rechnen. Trotzdem kann man nicht ohne weiteres mit Künkler und Schwedhelm schließen, daß die Ketone eine wichtige Rolle bei der Erdölbildung gespielt haben, und daß sie durchweg als Vorstufen der Erdölkohlenwasserstoffe anzusehen sind. Denn die Erdölbildung verläuft in der Regel

<sup>3)</sup> Seifensieder-Zeitung 1908, Nr. 47, 48 u. 49.

<sup>4)</sup> Engler-Höfer, Das Erdöl, I, 408.

<sup>5)</sup> Daß bei der Wasserdampfdestillation des Montanwachses Ketonbildung erfolgt, haben schon früher Grün und Ulbrich nachgewiesen.