

Die Bestimmung der Jodzahl I. Vergleichende Untersuchungen über die Jodzahl der Fette von S. Schmidt-Nielsen und A. W. Ocre. (Videnskapssejsets Skrifter. I. Mat.-naturw. Klasse 1923, Nr. 15). 77 S. Kristiania. In Kommission bei J. Dybrad.

In dieser Schrift wird Mitteilung gemacht über eine vergleichende Prüfung der wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Jodzahl. Der naheliegende Weg, von reinen Fettsäuren oder Glyceriden von bekannter Zusammensetzung und daher auch mit bekannter Jodzahl auszugehen, konnte wegen der bestehenden großen Schwierigkeiten nicht eingeschlagen werden. Die Versuche sind mit folgenden sechs Fettarten: Kokosfett, Butterfett, Olivenöl, Heringsöl, Leinöl und Spinoxtran ausgeführt worden. Es ist dabei unter möglichster Ausschaltung des Einflusses von Wäge- und ähnlichen Fehlern besonderer Wert darauf gelegt worden, den Einfluß der Einwirkungsdauer bei konstantem Halogenüberschuß und den Einfluß eines Halogenüberschusses bei konstanter Einwirkungsdauer zu ermitteln.

Die Arbeit macht in jeder Beziehung einen sehr guten Eindruck, so daß allen, die mit einschlägigen Arbeiten beschäftigt sind, nur warm empfohlen werden kann, sich mit den Resultaten dieser Arbeit vertraut zu machen. Von den Ergebnissen seien hier nur die folgenden besonders hervorgehoben. Für die Hüblsche Methode wird eine neue Formel, die der Änderung des Titors der Jodlösung Rechnung trägt, eingeführt. Die damit berechneten Resultate verdienen weitgehendes Vertrauen, da selbst bei einer Einwirkungsdauer von 72 Stunden keine Substitution eintritt. Die Wallersche Methode besitzt ganz unverkennbare Mängel. Die Wijsche Methode ist zwar sehr rasch ausführbar. Aber die gewonnenen Werte sind, da auch Substitution von Wasserstoff durch Halogen stattfindet, unzuverlässig. Diese Arbeitsweise kann nur in solchen Fällen zur Anwendung kommen, wenn es nur auf relative Genauigkeit ankommt. Die Jodlösung sollte aber nicht mehr Chlor, als dem Jodmonochlorid entspricht, enthalten. Die Methode von Hanus gibt ebenfalls unsichere Resultate, sie hängen in hohem Maße von der Größe des Halogenüberschusses ab. Bei der von Hanus benutzten Lösung (Jodmonobromid) ist eine Abweichung von dem Verhältnis der Halogene nicht von großer Bedeutung. Die höchsten Werte werden für das Verhältnis 1:1 erhalten. Die Winklersche Methode bietet wegen der Lichtempfindlichkeit Schwierigkeiten. Außerdem hängt die Zuverlässigkeit der Resultate davon ab, ob es gelingt, mechanische Verluste an Brom zu vermeiden. Wenn bis zum Titrieren im Dunkelmess bei rotem Licht gearbeitet wird, erfolgt die Einwirkung des Halogens ohne Substitution. Böttger. [BB. 1.]

Mikrochemisches Praktikum. Eine Anleitung zur Ausführung der wichtigsten mikrochemischen Handgriffe, Reaktionen und Bestimmungen mit Ausnahme der quantitativen organischen Mikroanalyse von F. Emich, o. Prof. a. d. Techn. Hochschule Graz, korresp. Mitgl. der Akad. der Wissensch. Wien. XIII, 174 S. mit 77 Abb. München 1924. Verlag J. F. Bergmann. G.-M. 6,60

Das neue Emichsche Buch ist eine außerordentlich wertvolle Bereicherung der chemischen Literatur. Es bringt eine Behandlung aller mikrochemischen Arbeitsmittel und -methoden, an deren Ausgestaltung Verfasser des Buches einen so wesentlichen Anteil hat. Der Inhalt des Werkes zerfällt in die Beschreibung von Apparaten und Methoden sowie in Übungsbeispiele für deren Anwendung. Im ersten Teil werden die wichtigsten Gebrauchsgegenstände (Mikroskop, Gefäße, Zentrifuge u. a.), Reagenzien und Manipulationen (Behandlung von Niederschlägen, Umkristallisieren, Siedepunktsbestimmung und Fraktionieren, Sublimieren, Herstellung von Dauerpräparaten) und weiter die für quantitative Arbeiten erforderlichen Hilfsmittel behandelt. Die Übungsbeispiele zerfallen in Vorübungen, qualitative Versuche mit anorganischen Kationen und Anionen, Versuche über qualitative Elementaranalyse und solche synthetisch-präparativer Art, sowie quantitative Übungen. Am Schluß findet sich eine Liste der notwendigsten Gerätschaften mit Ergänzungen, um für die verschiedenen Anforderungen hinsichtlich der Vollständigkeit der Ausrüstung für mikrochemische Arbeiten gewisse Richtlinien zu geben, und ein Anhang über einige sehr einfache Befehle.

Das Buch ist ein Meisterwerk, wie es nur von einem Forscher verfaßt werden konnte, der diesem Arbeitsgebiet Jahr-

zehnte seines Lebens gewidmet hat. Es ist erstaunlich, welche Fülle von Erfahrungen in diesem Werk niedergelegt ist. Es ist dem Verfasser als hohes Verdienst anzurechnen, daß er sich der großen Mühe unterzogen hat, seine reichen Erfahrungen in so übersichtlicher Weise zusammenzustellen. Das Buch wird für viele ein Ansporn und Vorbild sein, sich dem von Prof. Emich mit so großer Hingebung gepflegten Arbeitsgebiet zu widmen. Böttger. [BB. 91.]

Chemie der freien Radikale. Entwicklungsgang und gegenwärtiger Zustand der Lehre von den freien Radikalen, von Prof. Dr. P. Walden. (II. Bd. d. Samml. „Chemie und Technik der Gegenwart“, herausgeg. von Dr. W. Roth.) 352 S., 21 Abb. Leipzig 1924. Verlag S. Hirzel.

Geh. G.-M. 9; geb. G.-M. 11

Nachdem in der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts die größten Chemiker sich vergeblich bemüht hatten, freie Radikale, wie das Benzoyl, das Methyl, das (monomol.) Cyan, zu isolieren, und die Radikale dann eine Zeitlang nur mehr eine rein formale Existenz geführt hatten — als Atomgruppen, die unverändert bei vielen chemischen Umsetzungen wiederkehren —, hat die (zufällige) Entdeckung des Triphenylmethyls, eines Radikals mit dreiwertigem Kohlenstoff, durch Gomberg im Jahre 1900 geradezu eine neue Epoche in der organischen Chemie eingeleitet. Dem Triphenylmethyl ist bald eine ganze Anzahl anderer „Methyle“ nachgefolgt, ihnen reihten sich andersartige Radikale mit anormaler Valenz des Stickstoffs, des Sauerstoffs usw. an, so daß die Literatur über freie Radikale in den beiden letzten Jahrzehnten einen großen Umfang angenommen hat. Vor zehn Jahren hat Julius Schmidlin in seiner Monographie „Das Triphenylmethyl“ eine wertvolle Zusammenfassung der bis dahin erschienenen Untersuchungen gegeben; bei der schnellen Weiterentwicklung kann das Schmidlinsche Werk natürlich kein vollständiges Bild des Gebietes mehr geben, wie es sich heute darstellt. Das Erscheinen der „Chemie der freien Radikale“ von P. Walden, der erst vor kurzem die Chemische Literatur um zwei wertvolle Werke bereichert hat, wird daher allgemein mit Freude begrüßt werden. Die Literatur, auch die ausländische, ist bis etwa Ende 1923 vollständig berücksichtigt.

Da die Radikale „modern“ sind, so liegt es nahe, daß in letzter Zeit manche Forscher Radikale auch da gesehen haben, wo man früher nicht an dergleichen gedacht hätte. Walden hat nun in seinem Buche mit Absicht den Begriff Radikal nicht eng gefaßt, sondern „die Grenze möglichst weit gezogen, die Radikale in den Rahmen der historischen Entwicklung hineingestellt“. Er rechnet zu den freien Radikalen nicht nur 1. die elektrisch neutralen, tatsächlich isolierten oder isolierbaren ungesättigten Komplexe von atomartigem Charakter, die teils nur in monomerer Form, teils im Gleichgewicht dieser mit der dimeren Form existieren (z. B. Triphenylmethyl), sowie 2. die nur intermediär, bei chemischen Umsetzungen auftretenden ungesättigten (elektrisch neutralen) Komplexe, sondern 3. auch alle zusammengesetzten Kationen (z. B. das Ammonium) sowie alle komplexen Anionen (z. B. $\text{Fe}(\text{CN})_6$) in elektrisch geladenem Zustande.

Dementsprechend ist im ersten Teil des Buches, der die Überschrift „Entwicklungsgeschichte der Lehre von den freien Radikalen“ trägt, ein großer Abschnitt dem Werdegang der Ionentheorie gewidmet. Der Hauptteil (II) handelt von den Radikalen mit dreiwertigem Kohlenstoff, Teil III und IV von den Verbindungen mit 4-, 2- und 1-wertigem Stickstoff und mit einwertigem Sauerstoff, Teil V von den metallorganischen Verbindungen (Zinn- und Bleiarylen usw.) und Teil VI von den anorganischen freien Radikalen. Die Darstellungsmethoden und Eigenschaften der betreffenden Körper werden ausführlich beschrieben und zum Teil in Tabellen zusammengestellt. Besonders großen Wert hat der Verfasser auf die Darlegung der physikalisch-chemischen Verhältnisse gelegt. Die Molekulargewichtsbestimmungen, die für die Radikalnatur der Verbindungen natürlich von grundsätzlicher Bedeutung sind, werden eingehend und kritisch besprochen, desgleichen das elektrochemische (Leitfähigkeit, Elektrolyse) und photochemische (Lichtbestrahlung, Spektrochemie) Verhalten der Radikale und ihrer Salze, besonders der sogenannten Carbonsalze.