

stände bei einem neuerlichen Abrösten eingehalten werden müssen, um eine Rückbildung zur festen homogenen Lösung hintanzuhalten, könnte die Praktiker vielleicht interessieren.

13. Außer bei der Temperatur von 700° wurden auch Orientierungsversuche bei 800° und 900° ausgeführt. Es zeigte sich, daß prinzipiell ähnliche Verhältnisse vorliegen, nur daß die Entschwefelung durchweg weitgehender ist. Demnach verschiebt sich mit steigender Temperatur die Kurve S_1 (Fig. 5) nach unten und nach links. Erhitzt man Pyrit im Vakuum bei 700°, so sublimiert ziemlich genau die Hälfte seines Schwefels davon.

Für die kostenlose Bereitstellung von Hilfsmitteln sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, dem Verein Deutscher Eisenhüttenleute, der Deutsch-Luxemburger Bergwerks- und Hütten-A.-G., der Firma Krupp (Essen), der Böhler A.-G. und Herrn Dipl.-Ing. Pfannenschmidt (Schott u. Gen. Jena) zu allerherzlichstem Danke verpflichtet.

14. Literaturverzeichnis.

A. Zur Frage nach den in den Kiesabbränden verbleibenden Schwefelresten und ihrer Entfernung (vgl. auch die Lit.-Angaben von Lunge-Berl, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation I, und Erich Müller, Das Eisen und seine Verbindungen, Verlag Steinkopff, Dresden 1917). — ¹⁾ F. C. Thompson u. N. Tilling, J. of the Soc. of Chem. Ind. 43 T. 37 [1924]. In dieser Abhandlung befinden sich eingehendere Lit.-Angaben über die Entschwefelung von Pyriten. — ²⁾ Fichter u. Schaffner, C 21, 595. — ³⁾ Lewis Wright, C 14 I, 1228. — ⁴⁾ Solbisky, C 05 I, 480, 574. — ⁵⁾ Truchot, C 07 I, 1291; C 10 I, 1391. — Bezügl. der Entschwefelungsvorgänge an anderen Metallsulfiden vgl. die folgenden vier Abhandlungen u. deren Lit.-Zitate: ⁶⁾ R. Schenk (u. Mitarbeiter), Z. anorg. u. allg. Ch. 148, 351 [1925]. — ⁷⁾ W. Reinders, Z. anorg. u. allg. Ch. 109, 52 [1920]. — ⁸⁾ E. Jänecke, Z. anorg. u. allg. Ch. 151, 289 [1926]. — ⁹⁾ K. Jellinek u. J. Zakowski, Z. anorg. u. allg. Ch. 142, 1 [1925].

B. Angaben über physikalisch-chemische Konstanten des Röstprozesses oder seiner Teilprozesse u. der hierbei auftretenden Stoffe (vgl. auch Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen). — ¹⁰⁾ G. Tammann u. G. Bätz, Z. anorg. u. allg. Ch. 151, 136 [1926] (Haltepunkte in der Erhitzungskurve des Pyrits). — ¹¹⁾ J. Baumann, Ch. Ztg. 49, 1061 [1925] (Bildungswärmen u. spez. Wärmen). — ¹²⁾ W. L. Bragg, Phil. Mag. 40, 169 [1920] (Pyrit-Gitter); Bragg, (Buch) (Fe_2O_3 -Gitter); W. H. Bragg, Phil. Mag. 30, 305 [1915] (Fe_3O_4 -Gitter). — ¹³⁾ K. Bornemann u. O. Hengstenberg, Metall u. Erz 17, 313 (spez. Wärmen u. Schmelzwärmen). — ¹⁴⁾ Heihachi Kamura, Chem. Metallurg. Eng. 24, 437; C 1922 I, 443 (Dissoziationswärmen). — ¹⁵⁾ E. T. Allen u. R. H. Lombard, Amer. Journ. of Sciences Silliman [4] 43, 175 [1917] (Dissoziationsdrucke des FeS_2). — ¹⁶⁾ G. Keppeler u. J. d'Ans, Z. phys. Ch. 62, 89 [1908] (Thermische Dissoziation der wasserfreien Sulfate). — ¹⁷⁾ M. Bodenstein u. W. Pohl, Z. Elektroch. 11, 373 [1905] (Gleichgewichtskonstanten $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{SO}_3$). — ¹⁸⁾ R. Lucas, Z. Elektroch. 11, 457 [1905] (Gleichgewichtskonstanten $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{SO}_3$).

C. Zur Frage nach der Bindung letzter Reste einer Komponente B an eine Komponente A. — ¹⁹⁾ G. F. Hüttig, Über Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren. Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. 18, Heft 1 [1924]. Verlag Gebr. Bornträger, Berlin. Abhandlung auch einzeln im Buchhandel. — Berichtigung hierzu: S. 16 unterster Absatz: ist jedesmal statt „Molekulargewicht“ zu setzen „Anzahl Mole“. — S. 19, Z. 30: ist das Wort „reziproken“ zu streichen. — ²⁰⁾ G. F. Hüttig u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Ch. 122, 49 [1922] (gelbe Wolframsäure); 137, 176 [1924] ($\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$) u. a. o. — ²¹⁾ A. Simon u. Th. Schmidt, Koll.-Ztschr. 36, 76 [1925].

D. ²²⁾ Angefertigt von W. Ulbrich, Glasbläserei, Jena, Saalebahnstraße. — ²³⁾ G. F. Hüttig, Z. ang. Ch. 37, 48 ff. [1924].

[A. 77.]

Über die Darstellung des Siliciumtetrachlorids.

Von Prof. PETER P. BUDNIKOFF und EUGEN SCHILOW.

Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie beim Technologischen Institut zu Charkow (Rußland).

(Eingeg. 20. April 1926.)

Beim Studium der Wirkung der Kieselsäure als Katalysator für die Herstellung der Calcium-, Barium-¹⁾ und Aluminiumchloride²⁾ mit Hilfe des Schwefelchlorürs und des Phosgens bei höheren Temperaturen haben wir die Bildung des Siliciumtetrachlorids aus Kieselsäure beobachtet; deswegen schien es uns interessant, die Wirkung des Phosgens auf Kieselsäure weiter zu studieren. Die Versuche zeigten uns, daß beim Überleiten des Phosgenstroms über Kieselpulver bei Temperaturen von 900° bis 1000° sich immer etwas von flüchtigem Siliciumtetrachlorid bildet. Die Ausbeute an Siliciumtetrachlorid hängt zunächst vom Grade des Zermahlens des Ausgangsmaterials ab. Von gefälltter Kieselsäure ausgehend, gelingt es uns eine Ausbeute bis zu 62% der Theorie zu erreichen; mit feinem Sand nähert sich die Ausbeute Null. Weiter beeinflusst die Ausbeute der Katalysator, für welchen Kohle dient (bei unseren Versuchen aus Zucker dargestellt). Bei den Versuchen, die alle bei gleichen Bedingungen (1000°, eine Stunde) ausgeführt waren, betrug die Ausbeute an Siliciumtetrachlorid in Gegenwart der Kohle 50–62%, ohne Kohle 23–31%. Bei Erniedrigung der Temperatur verringert sich die Ausbeute rasch.

[A. 90.]

Zusammensetzung und Aufbau organischer Molekülverbindungen.

Von HEINRICH RHEINOLDT.

Chemisches Institut der Universität Bonn.

(Eingeg. 24. März 1926.)

Über die Zusammensetzung rein organischer Molekülverbindungen findet man in der Literatur kaum statistische Übersichten, welche jedoch für die Beurteilung des Aufbaus dieser Verbindungen von grundlegender Bedeutung sind.

Von P. Pfeiffer¹⁾ wurde die Zusammensetzung der Molekülverbindungen aromatischer Nitro-körper mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aminen und Phenolen berechnet. Danach entsprechen von 598 Verbindungen

510	dem Typus	1:1	= 85,3%
70	"	2:1	= 11,7%
7	"	1:2	= 1,2%
5	"	3:2	= 0,8%
2	"	3:1	= 0,3%
2	"	3:4	= 0,3%
1	"	2:3	= 0,2%
1	"	4:5	= 0,2%

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß bei weitem die Mehrzahl aller Verbindungen (85,3%) die einfachste Zusammensetzung A_1B_1 aufweist, während 11,7% nach dem Molekularverhältnis 2:1 und 1,2% nach dem umgekehrten Verhältnis 1:2 zusammengesetzt sind. Ein komplizierteres Molekularverhältnis findet sich nur bei insge-

¹⁾ P. P. Budnikoff and E. A. Shilov, The Conversion of Alkaline-Earth Sulphates into Chlorides, Chem. Ind. 42, 378 [1923]. P. P. Budnikoff D. R. P. 392 457; Russisches Patent 480 [1925].

²⁾ P. P. Budnikoff, Darstellung von Aluminiumchlorid aus tonhaltigen Verbindungen, Z. ang. Ch. 37, 100 [1924].

³⁾ P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen“ (Stuttgart 1922), 219–220; Z. anorg. Ch. 112, 94 [1920].

samt 11 Verbindungen²⁾ (1,8%), deren Zusammensetzung zudem, mindestens zum Teil, zweifelhaft ist³⁾.

Um einen Überblick über das Gesamtgebiet organischer Molekülverbindungen zu gewinnen, haben wir nach Tabelle 122 „Gleichgewichte je zweier organischer Stoffe“ in Landolt-Börnsteins „Physikalisch-Chemischen Tabellen“ (5. Aufl. 1923)⁴⁾ nachstehende Statistik aufgestellt⁵⁾.

Von 320 Verbindungen besitzen die Zusammensetzung					
1:1	1:2	2:3	1:3	1:4	1:6
205	84	13	9	7	2
64,1%	26,2%	4,1%	2,8%	2,2%	0,6%

Wie bei den Molekülverbindungen der Nitrokörper weist auch nach dieser Statistik, welche die verschiedensten Verbindungsklassen umfaßt, die Mehrzahl aller Verbindungen äquimolekulare Zusammensetzung auf. Während jedoch dort 98,2% nach den Verbindungsverhältnissen 1:1 und 1:2 zusammengesetzt sind, treffen wir hier nur 90,3% dieser Zusammensetzung. Dafür treten die Verbindungen des Typus 2:3 und 1:3 mehr hervor, während die komplizierten Verbindungsverhältnisse 3:4 und 4:5 nicht vorkommen⁶⁾. Neu hinzugekommen sind einige Verbindungen der Zusammensetzung 1:4 und 1:6. Bemerkenswert ist, daß es auch in den Fällen, wo kompliziertere Verbindungsverhältnisse auftreten, häufig zur gleichzeitigen Ausbildung äquimolekularer Verbindungen kommt. Von den Molekülverbindungen der Zusammensetzung 1:2 bilden 25%, bei 2:3 = 23%, bei 1:3 = 45% und bei 1:4 = 57% außerdem Verbindungen in äquimolekularem Verhältnis. Untersucht man, wieviel Verbindungen komplizierterer Zusammensetzung außerdem Verbindungen der Zusammensetzung 1:1 oder 1:2 bilden, so erhält man die Prozentzahlen: 54% bei 2:3, 56% bei 1:3, 57% bei 1:4 und 50% bei 1:6.

Einen Einblick in die Verbindungsverhältnisse bei den einzelnen Klassen organischer Molekülverbindungen gewährt eine Übersicht, die wir nach der Monographie von R. Kremann⁷⁾ „Die Restfeldtheorie der Valenz

²⁾ Vgl. Pfeiffer, a. a. O. Dasselbst sind diese Verbindungen einzeln angeführt, S. 220. Anstatt 3 Dinitrotoluol (2,4), 4 Diphenyl muß es heißen 3 Dinitrotoluol (2,4). 4 Diphenylamin (Giua, Gaz. 45, II, 355 [1914]; der Fehler wurde aus dem Chem. Zentralbl. 1916, I, 556 übernommen).

³⁾ Dies gilt vor allem für die Verbindungen: 2 α -Trinitrotoluol: 3 Diphenylamin; 3 m-Dinitrobenzol: 4 Diphenylamin; 3 Dinitrotoluol (2,4): 4 Diphenylamin, die im Schmelzfluß vollkommen dissoziiert sind, so daß das Diagramm ein horizontales Mittelstück aufweist, Giua, Gaz. 45, II, 354, 355, 356 [1914]. Die Verbindung 3 Trinitrotoluol: 2 Carbazol (R. Ciusa u. L. Vecchiotti, Gaz. 43, II, 95 [1913]) konnte mittels thermischer Analyse nicht bestätigt werden, vgl. R. Kremann u. H. Strzelba, Monatsh. 42, 176 [1921] sowie H. Rheinboldt, J. pr. (2) 111, 270 [1925]. Dagegen wurde die Verbindung 3 Trinitrobenzol (1, 3, 5): 2 Fluoren auch durch thermische Analyse bestätigt, R. Kremann, Monatsh. 32, 611 [1911].

⁴⁾ Darin ist die Literatur bis 1920 berücksichtigt.

⁵⁾ Verbindungen zweifelhafter Zusammensetzung wurden nicht gezählt; einige Druckfehler wurden berichtigt.

⁶⁾ Die beiden Verbindungen 3:4 fehlen in der Tabelle, obwohl sie aus den Zustandsdiagrammen erschlossen wurden, [vgl. ³⁾]. Die Verbindung 4 Pikrinsäure: 5 o-Xylenol ist auf präparativem Wege erhalten worden; R. v. Goedike, B. 26, 3044 [1893].

⁷⁾ F. B. Ahrens „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge“ XXVII, 49–242 [1923], F. Enke, Stuttgart.

auf Grund der organischen Molekülverbindungen“, in der die bis 1922 auf Grund binärer Zustandsdiagramme erschlossenen organischen Molekülverbindungen mit „gewisser Vollständigkeit“ vereinigt sind, zusammengestellt und nach Körperklassen geordnet haben⁸⁾.

Nr.	Komponenten	Zahl d. Verbindg.	1:1	1:2	2:1	1:3	3:1	2:3	3:2	1:4	4:1	1:6	6:1
1	Kohlenwasserstoffe: Amine	4	3	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—
2	Nitrokohlenwasserstoffe: Kohlenwasserstoffe	19	17	—	—	1	—	—	1	—	—	—	—
3	Nitrokohlenwasserstoffe: Amine	25	23	—	1	—	—	1	—	—	—	—	—
4	Nitrophenole: Kohlenwasserstoffe	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	Nitrophenole: Amine	29	19	1	6	—	1	—	—	1	1	—	—
6	Nitrophenole: Phenole	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	Phenole: Amine	100	59	16	11	—	1	8	3	1	1	—	—
8	Aminophenole: Amine	4	3	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
9	Aminophenole: Phenole	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	Chlorphenole: Amine	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	Nitrosodimethylanilin: Amine	13	1	—	8	1	—	2	—	1	—	—	—
12	Carbinole: Naphtylamine	7	—	3	2	—	—	—	—	—	—	1	1
13	Carbinole: Phenole	20	5	5	9	—	—	1	—	—	—	—	—
14	Aldehyde: Alkohole u. Phenole	4	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	Ketone: Phenole	33	22	5	2	—	2	2	—	—	—	—	—
16	Chinon: Phenole u. Amine	15	8	1	5	—	1	—	—	—	—	—	—
17	Pyrazolonderivate: Phenole	29	14	4	10	—	—	1	—	—	—	—	—
18	Pyrazolonderivate: Säuren, Chloralhydrat, Saccharin, Trinitrobenzol	15	13	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	Säuren: Aldehyde	7	4	1	2	—	—	—	—	—	—	—	—
20	„ : Ketone	5	3	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
21	„ : Amine	3	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—
22	„ : Phenole	6	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	„ : Säuren	14	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	„ : Säureester	15	11	—	2	—	—	—	—	1	1	—	—
25	Säureester: Säureester	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	„ : Amine	3	1	—	—	—	1	—	1	—	—	—	—
27	Säureamide: Phenole	27	18	4	3	—	2	—	—	—	—	—	—
28	„ : Säuren	10	6	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—
29	Cineol: Phenole	12	11	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
30	Halogenide: Amine u. Äther	8	3	—	2	—	2	—	1	—	—	—	—
Gesamtzahl d. Verbindg.		455	296	47	69	2	10	16	6	4	3	1	1
In Prozent der Gesamtzahl			65,1	10,3	15,2	0,4	2,2	3,5	1,3	0,9	0,7	0,2	0,2
			65,1	25,5	2,6	—	—	4,8	—	1,6	—	—	0,4

Im Gesamtergebnis stimmt diese Statistik, die 455 Verbindungen umfaßt, mit der vorigen überein; 90,6% aller Verbindungen besitzen die einfache Zusammensetzung 1:1 oder 1:2. Betrachtet man jedoch die einzelnen Körperklassen gesondert, so stößt man auf verschiedenartige Verhältnisse. Faßt man im speziellen die Verbindungen der Nitrokörper zusammen (Nr. 2–6), so ergeben sich ganz ähnliche Verhältniszahlen wie bei der Pfeifferschen Berechnung: 84,1% = 1:1, 8,0% = 2:1, 1,1% = 1:2; die Verbindungsverhältnisse 1:3, 3:1, 2:3 und 3:2 kommen nur je einmal vor; Verbindungen der komplizierteren Zusammensetzung 3:4 und 4:5 fehlen, dagegen finden sich zwei Verbindungen des Molekularverhältnisses 1:4 bzw. 4:1, die in der Pfeifferschen Systematik nicht vorkommen.

⁸⁾ Der Einheitlichkeit wegen wurden nur die mittels thermischer Analyse erschlossenen Verbindungen berücksichtigt. Einige Druckfehler wurden berichtigt.

Während bei 23 der 30 Verbindungsgruppen mehr als die Hälfte der Verbindungen und bei 7 Klassen sämtliche Verbindungen nach dem einfachsten Molekularverhältnis 1:1 zusammengesetzt sind, kommt dieses dagegen in Gruppe Nr. 12 überhaupt nicht vor und tritt auch in Gruppe Nr. 11 stark zurück. Die Molekülverbindungen dieser Gruppen weisen zumeist die Zusammensetzung 1:2 auf, und bei Nr. 12 wurden die interessanten Verbindungen: 1 Triphenylcarbinol:6 α -Naphthylamin und 6 Trimethylcarbinol:1 α -Naphthylamin⁹⁾ beobachtet.

Bei sämtlichen Verbindungsklassen — außer Gruppe 26 — ist bei weitem die Mehrzahl aller Verbindungen nach den Molekularverhältnissen 1:1 und 1:2 zusammengesetzt.

Aus den statistischen Berechnungen ergibt sich also die überraschende Tatsache, daß rein organische Molekülverbindungen vorwiegend (zu über 90%) nach den Molekularverhältnissen 1:1 und 1:2 zusammengesetzt sind, während alle anderen Verbindungsverhältnisse zurücktreten.

Diese Betrachtungen beziehen sich auf den kristallisierten Zustand. Will man auf Grund der beobachteten Tatsachen den Aufbau organischer Molekülverbindungen erklären, so muß man von ihrem Kristallaufbau ausgehen. Für diesen sind theoretisch zwei Möglichkeiten denkbar. Entweder sind die Gitterpunkte jeweils mit der geschlossenen Molekülverbindung besetzt, oder es finden sich in den Gitterpunkten die einzelnen Komponenten der Molekülverbindung. Nach Pfeiffer¹⁰⁾ erklärt letztere Annahme in einfachster Weise das Vorherrschen der einfachen Verbindungsverhältnisse 1:1 und 1:2. Der Kristall einer Molekülverbindung A_1B_1 bestände dann aus den Aufbauelementen $\{AB_0\}$ $\{BA_0\}$ oder $\{AB_8\}$ $\{BA_8\}$ oder $\{AB_{12}\}$ $\{BA_{12}\}$, je nachdem ob eine oktaedrische, eine kubische oder eine kubooktaedrische Gruppierung vorliegt. Für das Molekularverhältnis A_1B_2 wäre z. B. die Anordnung denkbar $\{AB_8\}$ $\{BA_4\}$, für eine Molekülverbindung A_2B_3 kämen die Aufbauelemente $\{AB_{12}\}$ $\{BA_3\}$ in Betracht.

Um so größeres Interesse besitzen die selten beobachteten Molekülverbindungen komplizierterer Zusammensetzung. In ihnen dürfen wir wohl echte Komplexverbindungen organischer Moleküle vermuten, in denen die Gitterpunkte durch die geschlossenen Molekülverbindungen besetzt sind. Den Kristallaufbau einer derartigen Verbindung können wir z. B. folgendermaßen formulieren: $[AB_0]$ $[AB_0]_8$, indem jeder Komplex $[AB_0]$, von analogem Bau wie etwa $[Ni(NH_3)_6]$, einen Gitterpunkt einnimmt und symmetrisch von 8 anderen Komplexen $[AB_0]$ umgeben ist.

Wir teilen also — unter Voraussetzung der Richtigkeit der Pfeifferschen Annahme — die rein organischen Molekülverbindungen in zwei prinzipiell voneinander verschiedene Klassen ein:

1. „Molekülverbindungen erster Art“, deren Kristall einen analogen Aufbau besitzt, wie der gewisser Verbindungen erster Ordnung¹¹⁾, indem die Gitterpunkte von einzelnen Molekülen, also „Verbindungen erster Ordnung“, besetzt sind, und
2. „Molekülverbindungen höherer Art“, die ähnlich den anorganischen Komplexverbindungen aufgebaut sind, indem die Gitterpunkte des Kri-

⁹⁾ R. Kremann und O. Wlk, Monatsh. 40, 213, 244 [1919].

¹⁰⁾ P. Pfeiffer, Z. anorg. Ch. 112, 96 [1920].

¹¹⁾ Das sind alle Stoffe mit Molekülgitter-Struktur, wozu die Mehrzahl sämtlicher organischer Verbindungen gehört.

stalls von bestimmten Komplexen mehrerer Moleküle, also von „Verbindungen höherer Ordnung“, eingenommen werden.

Zu den „Molekülverbindungen höherer Art“ gehören nach unseren Untersuchungen die von Wieland und Sorge¹²⁾ entdeckten „Choleinsäuren“¹³⁾, bei denen typische Koordinationszentren und die Koordinationszahlen 4, 6 und 8 auftreten. Darüber wird in Kürze ausführlich berichtet werden¹⁴⁾.

In welche Klasse die einfach zusammengesetzten Molekülverbindungen einzuordnen sind, muß von Fall zu Fall durch das Experiment (Röntgen-Kristallanalyse) entschieden werden, da sehr wohl auch „Molekülverbindungen höherer Art“ der Molekularzusammensetzung 1:1, 1:2 usw. denkbar sind¹⁵⁾. [A. 61.]

Zur Polymerisation des Holzöles.

Von Dr. HANS WOLFF, Berlin.

(Eingeg. 18. April 1926.)

Die Frage nach dem Reaktionsverlauf beim Erhitzen von Holzöl ist seit einiger Zeit Gegenstand eifriger Bearbeitung. Eine Einigung der verschiedenen Meinungen ist noch nicht erfolgt. Es mögen hier die Ergebnisse einiger Versuche kurz geschildert werden, die zwar nicht die Vorgänge beim Erhitzen betreffen, aber dennoch wohl bei der Aufstellung von Hypothesen über die Vorgänge beim Erhitzen nicht ganz außer acht gelassen werden können, da sie in nahem Zusammenhange mit diesen stehen dürften.

Eine kurze Übersicht über die Entwicklung der Ansichten über die Vorgänge bei der sogenannten Polymerisation des Holzöls erscheint zum Verständnis des folgenden notwendig:

Die erste Theorie stellte Kronstein¹⁾ auf, der annahm, daß eine von ihm als „mesomorph“ bezeichnete zweiphasige Polymerisation stattfindet. Erste Phase: Bildung eines Dimeren. Zweite Phase: Plötzliche Vereinigung des Dimeren mit noch vorhandenen Monomeren zum Polymeren. Die Holzölgelatine sollte das unlösliche Polymere darstellen.

Diese wenig durch Versuche gestützte Theorie mußte aufgegeben werden, als ich nachwies, daß die Holzölgelatine nicht unlöslich ist, sondern bedeutende Mengen an löslichen Bestandteilen enthielt und auch unverändertes Holzöl²⁾. Ferner fand ich, daß der in Benzol unlösliche Teil des eben gelatinisierten Holzöls noch in Leinöl gelöst werden kann, und daß dieses Gemisch beim Erkalten gelatinös erstarrt. Auch eine geringe Spaltung der Fettsäuren des Holzöls konnte ich nachweisen, da bei partieller Verseifung unter andern Fettsäuren von niedrige-

¹²⁾ H. Wieland u. H. Sorge, Z. physiol. Ch. 97, 1 [1916].

¹³⁾ In diese Klasse organischer Molekülverbindungen gehören auch die Ammoniumsalzverbindungen des Thioharnstoffs, in denen Komplexe von Ammoniumradikalen und Thioharnstoff anzunehmen sind, vgl. P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen“, 131 [1922].

¹⁴⁾ Vgl. die bisherigen Mitteilungen von H. Rheinboldt, Z. ang. Ch. 37, 834 [1924]. — Sitz.-Ber. der Naturw. Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn, für 1924, 13–21 [1925].

¹⁵⁾ Nach der Untersuchung von H. Mark, B. 57, 1820 [1924], C. 1925, I, 12, ist z. B. die monokline Modifikation des Tetrabromkohlenstoffs als „Homogene Molekülverbindung höherer Art“ $[(CBr_4)_2]$ zu bezeichnen; zu den „Heterogenen Molekülverbindungen höherer Art“ rechnen wir die Verbindungen [Desoxycholsäure, CH_3COOH] und [Desoxycholsäure, (C_2H_5COOH)].

¹⁾ Kronstein, B. 35, 4150 [1902].

²⁾ H. Wolff, Farben-Ztg. 1912/1913, 1141.