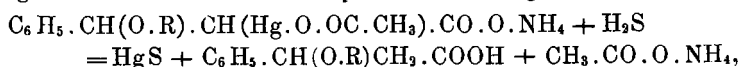


verbindungen die β -Alkyläther der β -Phenylhydracrylsäure¹⁾ in guter Ausbeute erhalten entsprechend der folgenden Gleichung:



doch geht diese Reaktion nur im ammoniakalischen Milieu, während in saurer, selbst in essigsaurer Lösung Zimtsäure resultiert, indem alsdann auch das Oxalkyl wieder abgespalten wird.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen stehen im besten Einklang mit den schönen Untersuchungen Biilmanns²⁾ auf dem gleichen Gebiete, so wie mit seiner Überführung der Maleinsäure in die racemische Äpfelsäure und der Crotonsäure in die β -Oxy-*n*-buttersäure aus den entsprechenden komplexen Quecksilberverbindungen, welche er durch Anlagerung des Quecksilbersalzrestes und der Hydroxylgruppe an die doppelte Bindung erhalten hatte.

Daß diese durch Addition entstandenen Quecksilberverbindungen gegen Säuren, speziell gegen Halogenwasserstoffsäuren, nicht beständig sind, bietet nach meiner Auffassung keinen Anlaß, an ihrer komplexen Natur zu zweifeln³⁾. Um aber alle Bedenken gegen die valenzmäßige Bindung des Metalles in ihnen auszuschließen, werde ich demnächst Versuche mitteilen, bei welchen durch die gleiche Anlagerung des Quecksilbersalzrestes und der Oxalkylgruppe an die doppelte Bindung asymmetrische Kohlenstoffatome entstanden sind.

248. R. Pschorr und J. K. Pfaff: Beitrag zur Kenntnis des Montanwachses mitteldeutscher Schwelkohle.

[Aus dem Org. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.]

(Eingegangen am 2 September 1920.)

Montanwachs, aus bituminöser Braunkohle durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Pyridin oder dergl. gewonnen, besteht nach den bisherigen Untersuchungen⁴⁾ aus aliphatischen Estern einer hochmolekularen Fettsäure, der »Montansäure«, aus freier Montansäure, sowie Harzen und Huminsäuren.

Während die Molekulargröße der Montansäure mit großer Wahrscheinlichkeit zu $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$ bestimmt ist, ließen die bisherigen Arbeiten nur Schätzungen über die Molekulargröße der Alkohole zu. Krämer

¹⁾ B. 44, 1432 [1911]. ²⁾ B. 43, 577 [1910].

³⁾ Manchot, A. 420, 170 [1920].

⁴⁾ Literatur-Zusammenstellung Ch. Ztg. 1917, 131.

und Spilker¹⁾ gewannen die Alkohole durch Verseifung des Montanwachses mit alkoholischem Kali und Extraktion der Kaliseife mit Äther. Sie destillierten den rohen Extrakt und schlossen aus dem Verhalten des Destillats auf die Anwesenheit von Alkoholen mit einer Kette von 20—22 Kohlenstoffatomen. Marcusson und Smelkus²⁾ verwandten für die Isolierung der Alkohole das bei der Untersuchung von Wollfett übliche Verfahren. Sie verseiften das Montanwachs mit alkoholischem Kali unter Zusatz von Xylol, verwandelten die Kaliseife in die Kalkseife und extrahierten diese mit Aceton. Aus dem Extrakt, den die Verfasser als »Unverseifbares« bezeichnen, obgleich er, wie sie selbst angeben, die bei der Verseifung entstandenen Alkohole enthält³⁾, isolierten sie ein Alkoholgemisch mit der Acetyl-Verseifungszahl 135, aus der sie für die Alkohole ein mittleres Molekulargewicht von $356 = C_{24}H_{50}O$ errechnen⁴⁾.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war in erster Linie, die Molekulargröße der Alkohole eindeutig aufzuklären und sie als chemische Individuen zu isolieren.

Als Ausgangsmaterial diente rohes Montanwachs aus mitteldeutscher Schwelkohle, das uns von den Riebeck'schen Montanwerken freundlichst zur Verfügung gestellt wurde.

Dieses Rohwachs wurde zunächst im Soxhlet-Apparat mit Äther und dann mit Aceton jedesmal so lange extrahiert, bis der Extrakt nahezu farblos ablief, was nach je 4—5 Stdn. der Fall war. Dabei wurden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und Trocknen erhalten:

I. Aus 157 g Montanwachs: 62 g Äther-Extrakt = 39.5 %, 19 g Aceton-Extrakt = 12.1 % und 76 g Rückstand = 48.4 %.

II. Aus 133 g Montanwachs: 41 g Äther-Extrakt = 30.8 %, 30 g Aceton-Extrakt = 22.6 % und 62 g Rückstand = 47.3 %.

Das aus dem Äther-Extrakt erhaltene Gut bildete ein klebriges, braunes Harz, das aus dem Aceton-Extrakt isolierte eine krümelige, braune Masse, der extrahierte Rückstand ein staubfeines, graubraunes Pulver.

Die folgende Tabelle enthält die Werte für die Säurezahl (S.-Z.), Esterzahl (E.-Z.), Verseifungszahl (V.-Z.), Acetyl-Verseifungszahl (Ac.-

¹⁾ B. 35, 1216 [1902]. ²⁾ Ch. Ztg. 1917, 181.

³⁾ Der von Marcusson und Smelkus gebrauchte Ausdruck »Unverseifbares« gibt leicht zu Irrtümern Veranlassung. Er ist daher im Folgenden durch die Bezeichnung »Anteil an Alkoholen + Unverseifbarem« ersetzt.

⁴⁾ Tatsächlich führt die Acetyl-Verseifungszahl 135 zu einem mittleren Molgew. von $373 = C_{25} - C_{26}$.

V.-Z.), Jodzahl (J.-Z.) der Extrakte, des Rückstandes und des Ausgangsmaterials.

	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.	Ac.-V.-Z.	J.-Z.
Äther-Extrakt	34.3	29.2	63.5	68.9	23.0
Aceton-Extrakt	67.7	32.4	100.1	101.7	17.2
Rückstand	—	43.4	43.4	43.6	7.0
Rohmontanwachs	22.7	36.7	59.4	—	13.9

Demnach ist die Hauptmenge der freien Säure in den beiden Extrakten, besonders im Aceton-Extrakt enthalten; der Rückstand ist frei von unveresterter Säure und reich an Estern.

Bei weiter fortgesetzter Extraktion des Rückstandes mit Aceton gingen in 4 Stdn. nur noch 3 % in Lösung. Der gelöste Anteil (S.-Z. = 0) besaß nahezu die gleiche V.-Z. (43.5) wie der extrahierte Rückstand. Von einer erschöpfenden Extraktion wurde vorläufig abgesehen.

Die erhaltenen Anteile, Äther-Extrakt, Aceton-Extrakt und Rückstand, wurden getrennt der Verseifung mit alkoholischem Kali unter Zusatz von Benzol unterworfen, die Kaliseife mit Chlorcalcium in die Kalkseife verwandelt und diese im Soxhlet erschöpfend mit Aceton extrahiert. Der Extrakt enthält die Alkohole und das Unverseifbare. In Tabelle 2 ist der Gehalt an Alkoholen und Unverseifbarem der Anteile und des Ausgangsmaterials, sowie die Acetyl-Verseifungszahl der acetylierten Alkohole nach der Krystallisation der Acetyl-Verbindung aus Alkohol enthalten.

	Gehalt an Alkoholen + Unverseifbarem	Ac.-V.-Z. der Alkohole	mittl. Mol.-Gew. der Alkohole
Äther-Extrakt	21 %	133	379
Aceton-Extrakt	22 »	132	382
Rückstand	31 »	127	399
Rohmontanwachs	26 »	130	389

Bei der Acetylierung der »Alkohole + Unverseifbarem« durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und nachfolgender Krystallisation aus Alkohol erfolgt eine vollständige Trennung der acetylierten, aliphatischen Alkohole vom Unverseifbaren bzw. Harz-Alkoholen, da die aliphatischen Alkohol-Acetate in Alkohol erheblich leichter löslich sind als die sie begleitenden Körper. Die Ac.-V.-Z. gibt somit das mittlere Mol.-Gew. der Alkohole.

Die Isolierung der Alkohole gelang am leichtesten aus dem Rückstand. Nach dessen Verseifung wurde der neutrale Anteil als fast farbloses Wachs erhalten, das aus den reinen Alkoholen bestand und

unscharf bei 80—82° schmolz. Aus der Ac.-V.-Z. 127 ergibt sich das mittlere Mol.-Gew. der Alkohole zu 399 und deren mittlere Molekularformel zu $C_{27}H_{56}O$.

Die Zerlegung des Alkohol-Gemisches durch fraktionierte Krystallisation gelang nicht. Dagegen erhält man bei der fraktionierten Krystallisation der Acetyl-Verbindungen aus Äther-Alkohol (1:1) drei scharf bei 59°, 65° und 70° schmelzende Verbindungen und erhebliche Mengen, bei 60—62° unscharf schmelzende Mischfraktionen. Die V.-Z. der reinen, bei 59°, 65° und 70° schmelzenden Acetate betrugen 144, 133 und 117; hieraus berechnen sich für die Acetate die Mol.-Gew. zu 389, 423 und 477 und für die freien Alkohole zu 347, 381 und 435, was zu den Formeln $C_{24}H_{50}O$ (354), $C_{26}H_{54}O$ (382) und $C_{30}H_{62}O$ (438) führt. Aus 10 g wurden insgesamt erhalten 0.5 g Tetrakosanol, 3 g Cerylalkohol und 3 g Myricylalkohol.

Die bei der Verseifung der reinen Acetate mit alkoholischem Kali entstehenden freien Alkohole schmelzen nach Krystallisation aus Alkohol und Benzin bei 83°, 79° und 88°.

Ein primärer Alkohol C_{24} (Tetrakosanol) vom Schmp. 83° ist bisher nicht bekannt. Die Alkohole mit den Schmp. 79° und 88° erwiesen sich durch ihre Schmelzpunkte und die ihrer Acetyl-Verbindungen als identisch mit Cerylalkohol, $C_{26}H_{54}O$, und Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$.

Die Verbrennung der freien Alkohole lieferte die den obigen Formeln entsprechenden Werte.

In ähnlicher Weise wie aus dem Rückstand gelang uns auch die Isolierung derselben Alkohole aus dem Äther-Extrakt und dem Aceton-Extrakt. Die nach der Verseifung durch Extraktion der Kalkseife mit Aceton isolierten neutralen Anteile ließen sich nach der Acetylierung durch Krystallisation aus Alkohol in die leichter löslichen Alkohol-acetate und die schwerer löslichen Körper unbekannter Zusammensetzung trennen. Durch fraktionierte Krystallisation der Alkohol-acetate erhielten wir ebenfalls drei Verbindungen mit den Schmp. 59°, 65° und 70°. Der Äther-Extrakt lieferte überwiegend Tetrakosanol und Cerylalkohol, der Aceton-Rückstand fast reinen Cerylalkohol.

Die mit Aceton extrahierten Kalksalze wurden auf Rohsäure verarbeitet, indem sie mit starker Salzsäure zerlegt wurden. Es empfiehlt sich, dabei etwas Benzol zuzusetzen.

Die Isolierung reiner Montansäure aus dem rohen Montanwachs ist schwierig, da sie stark durch Harzsäuren und Huminsäuren verunreinigt ist. Meyer und Brod¹⁾ gelang die Darstellung reiner Mon-

¹⁾ M. 34, 1143 [1913].

tansäure aus raffiniertem Wachs auf dem Wege: Rohsäure — Umwandlung mittels Thionylchlorids in das Säurechlorid — Darstellung des Methylesters — und saure Verseifung zur freien Säure. Sie bemerken in ihrer Arbeit, daß sich die Verunreinigungen bei der Umwandlung des Säurechlorids in den Methylester als schwer lösliche Schmierstoffe abscheiden.

Dieses Verfahren konnten wir zweckmäßig dahin abändern, daß die Abtrennung der harzigen und schmierigen Beimengungen durch Veresterung der Rohsäure mit Alkohol und Schwefelsäure bezw. Alkohol und gasförmiger Salzsäure durchgeführt wurde, indem sich der Montansäure-äthylester als in Alkohol wesentlich leichter löslich erwies als die veresterten Beimengungen. Wir erhielten aus den sauren Anteilen aller drei Fraktionen des Montanwachses nach Krystallisation aus Alkohol reinen Montansäure-äthylester vom Schmp. 66.5° und aus diesem durch saure Verseifung die freie Montansäure. Sie zeigt, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 83.5° und gab bei der Titration Werte, aus denen sich das Mol.-Gew. zu 426 (ber. 424) ergab. Am leichtesten gelang die Gewinnung reiner Säure aus dem Aceton-Extrakt. Seine Rohsäure lieferte nach der Veresterung einen Fettsäure-äthylester, der bereits nach zweimaliger Krystallisation den Schmp. 66° zeigte und somit fast rein war. Der aus dem Äther-Extrakt und dem Rückstand gewonnene Äthylester wurde erst nach oft wiederholter Krystallisation aus Alkohol farblos.

Die Aufarbeitung des Aceton-Extraktes, der — abgesehen von sehr geringen harzigen Beimengungen — ausschließlich Montansäure und aliphatische Alkohole enthielt, berechtigt zu dem Schluß, daß in diesem Anteil des Montanwachses ausschließlich diese beiden Komponenten zu Estern vereinigt sein können und daß weder Harzsäuren noch Harzalkohole nennenswert dafür in Betracht gezogen werden dürfen.

Zum gleichen Ergebnis kommt man auch für die übrigen Fraktionen und damit für das Montanwachs selbst.

Errechnet man nämlich in den einzelnen Fraktionen aus der Esterzahl die Estermenge als Montansäure-ester und aus dieser den Gehalt an Alkoholen nach dem Verhältnis des zugehörigen mittleren Molekulargewichts der Ester zu dem der Alkohole, so stimmt der Betrag nahezu mit dem überein, der experimentell durch Bestimmung des Gehalts an »Alkoholen + Unverseifbarem« gefunden wurde.

Die Zahlen der letzten Kolonne nachstehender Tabelle enthalten neben den Alkoholen das »Unverseifbare«. Während sich der für letzteres anzusetzende Betrag beim »Rückstand« experimentell zu 0, beim Aceton-Extrakt als sehr klein ergab, enthielten die isolierten Produkte aus dem Äther-Extrakt und dem Rohwachs beträchtliche Mengen harziger Körper.

	Ester- menge	Mol.-Gew. Ester	Alkoholmenge	
		Mol.-Gew. Alkohol	berechnet	gefunden
Äther-Extrakt . .	41.8 %	$\frac{801}{379} = 2.15$	$41.8 = 19.9 \%$ 2.15	21 %
Aceton-Extrakt .	46.5 »	$\frac{804}{382} = 2.10$	$46.5 = 22.1 \%$ 2.10	22 »
Rückstand . . .	63.5 »	$\frac{821}{399} = 2.06$	$63.5 = 30.8 \%$ 2.06	31 »
Rohmontanwachs .	53.5 »	$\frac{811}{389} = 2.08$	$53.5 = 25.7 \%$ 2.08	26 »

Unter Zusammenfassung aller Ergebnisse bestehen die Fraktionen aus:

	Freie Säure (berechnet als Montansäure)	Montansäure- ester	Körper unbekannter Zusammensetzung
Äther-Extrakt . .	26 %	41.8 %	32.2 %
Aceton-Extrakt .	51.3 »	46.5 »	2.2 »
Rückstand . . .	0 »	63.5 »	36.5 »

Dem Wert der letzten Spalte ist noch der unbekannte, vermutlich sehr geringe Anteil an Säuren der ersten Spalte, der nicht aus Montansäure besteht, hinzuzuzählen.

Mithin enthält das von uns untersuchte Montanwachs:

Freie Montansäure	höchstens 17 %
Montansäure-ester	53 »
Körper unbekannter Zusammensetzung	mindestens 30 »
	100 %.

Bei den ersten orientierenden Versuchen wurde nach der von Schneider¹⁾ angegebenen Arbeitsweise aus dem Äther-Extrakt das in kaltem Alkohol lösliche eigentliche Montanharz isoliert. Beim langsamen Eindunsten seiner alkalischen Lösung schied sich in geringer Menge ein deutlich krystallinisches Produkt aus, dessen Schmelzpunkt sich nach 10-maligem Umkrystallisieren aus Benzol von 179° auf 241° erhöhte. Der farblose, in Prismen krystallisierende Körper ist stickstoff- und schwefel-frei. Er enthält 81.26 % C und 9.81 % H, hat also die ungefähre Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_2$. Der Körper reagiert neutral und hat die V.-Z. O. Er ist ungesättigt und zeigt die ungefähre J.-Z. 54.

¹⁾ Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 1918 [3], 225.

Eine nähere Untersuchung des Körpers, von dem aus 500 g Montanwachs nur 0.8 g rein erhalten wurden, mußte vorläufig zurückgestellt werden.

Für die Durchführung der vorliegenden Arbeit war die Gewinnung einwandfreier Molgewichtszahlen Grundbedingung. Hierfür kamen bei so hochmolekularen Körpern, wie sie im Montanwachs vorliegen, nur Titrationsmethoden in Betracht. Die üblichen Bestimmungsmethoden für die S.-Z., E.-Z. und die V.-Z., sowie die Bestimmungsmethode für die J.-Z. nach Winkler¹⁾ mußten zum Teil etwas abgeändert werden und lieferten dann gut unter sich übereinstimmende Werte. Im experimentellen Teil werden diese Arbeitsweisen eingehend beschrieben.

Versuchsangaben.

Die Zerlegung des Montanwachses in Fraktionen mit Äther und Aceton.

Rohes auf Stecknadelkopf-Größe zerkleinertes Montanwachs wird in eine große Extraktionshülse gefüllt, gewogen und im Soxhlet mit Äther extrahiert. Der anfangs tief dunkel rotbraune, grün fluoreszierende Extrakt läuft mit fortschreitender Extraktion heller ab. Sobald der Extrakt fast farblos abläuft, was nach 4—5 Stdn. der Fall ist, wird die Extraktion unterbrochen, das extrahierte Gut in der Extraktionshülse durch mehrstündiges Stehen an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die Differenz aus der angewandten Menge Montanwachs und dem Gewicht des extrahierten Gutes ergibt die Extraktmenge.

Der Extrakt wird auf dem Wasserbad vom Extraktionsmittel befreit. Es hinterbleibt eine klebrige, tief dunkel rotbraune Masse, die hartnäckig etwas Äther zurückhält und erst durch mehrstündiges Erwärmen in einer Schale auf dem Wasserbad völlig getrocknet werden kann. Das bei Wasserbad-Temperatur dickflüssige Produkt riecht in der Wärme stark bituminös. Bei Zimmertemperatur erstarrt es zu einer klebrigen Masse.

Das mit Äther auf die angegebene Weise vorextrahierte Gut wird dann mit Aceton gleichfalls im Soxhlet weiter extrahiert, bis der Extrakt, der anfangs wiederum ziemlich dunkel gefärbt ist, nahezu farblos abläuft. Nach 4—5 Stdn. ist dies im allgemeinen erreicht. Die Bestimmung der Extraktmenge erfolgt in gleicher Weise wie bei der Äther-Extraktion beschrieben.

Durch Abdampfen des Lösungsmittels und mehrstündiges Trocknen auf dem Wasserbad erhält man aus dem Extrakt eine in der Wärme

¹⁾ Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle 1918, 567.

dickflüssige, braune Masse, die bei Zimmertemperatur zu einem hellbraunen, harten Produkt erstarrt, das sich leicht zerkleinern läßt und nicht die klebrigen Eigenschaften des Äther-Extrakts aufweist.

Der Rückstand ist in trockenem Zustande ein staubfeines, graubraunes Pulver und schmilzt auf dem Wasserbad zu einer tief dunkelbraunen Masse zusammen.

Bestimmung der S.-Z., E.-Z. und V.-Z.

der Extrakte, des Rückstandes und des Ausgangsmaterials.

Graefe¹⁾ bestimmt die S.-Z., E.-Z. und V.-Z. des Montanwachses durch Titration mit $\frac{1}{2}$ -n. oder $\frac{1}{5}$ -n. alkoholischer Kalilauge in der Wärme. Nach unseren Untersuchungen ergibt diese Bestimmungsart Werte, die nicht genauer als auf 1—2% übereinstimmen. Der Grund dafür dürfte in der Anwendung zu starker Kalilauge liegen. Man verbraucht bei Anwendung von 1 g Material nach Graefe so geringe Mengen Alkali, daß Ablesungsfehler stark ins Gewicht fallen. Gut übereinstimmende Werte lassen sich dagegen bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge erhalten.

0.3—1 g Substanz werden in einem Erlenmeyer-Kolben genau abgemessen, mit 25 ccm neutralisiertem Alkohol versetzt und 5 Min. auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erhitzt. Dann wird die heiße Suspension mit $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischer Kalilauge und Phenol-phthalein als Indicator bis eben zur schwachen Rosafärbung neutralisiert. Setzt man nach der Vorschrift von Graefe die Lösung nun aufs Wasserbad und titriert nach kurzem Aufkochen nochmals zur schwachen Rosafärbung, so erhält man zu hohe Werte. Es wurde daher das erste Auftreten einer Rosa-Färbung als Endpunkt der Titration auf freie Säure betrachtet. Die verbrauchte Menge Alkali liefert die Säurezahl (S.-Z.).

1. Äther-Extrakt: Substanzmenge 0.4998 g. 3.06 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH = 17.14 mg KOH. S.-Z. = 34.3.

2. Aceton-Extrakt: Substanzmenge 0.7997 g. 9.69 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH = 54.26 mg KOH. S.-Z. = 67.7.

3. Rückstand: Substanzmenge 1.0000 g. 0 ccm KOH. S.-Z. = 0.

4. Montanwachs: Substanzmenge 1.0195 g. 4.14 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH = 23.18 mg KOH. S.-Z. = 22.7.

Nach weiterem Zugeben von ca. 20 ccm Lauge erhält man $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad im gelinden Sieden und titriert die heiße Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure auf farblos. Die verbrauchte Menge Lauge liefert die Esterzahl (E.-Z.).

1. Äther-Extrakt: Substanzmenge 0.4998 g. 20.38 ccm KOH, 17.77 ccm HCl. Verbraucht 2.60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH = 14.61 mg KOH. E.-Z. = 29.2.

¹⁾ Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie 1908, 152.

2. Aceton-Extrakt: Substanzmenge 0.7997 g. 27.35 ccm KOH, 22.71 ccm HCl. Verbraucht 4.64 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH = 25.98 mg KOH. E.-Z. = 32.4.

3. Rückstand: Substanzmenge 1.0000 g. 28.76 ccm KOH, 21.02 ccm HCl. Verbraucht 7.74 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH = 43.34 mg KOH. E.-Z. = 43.4.

4. Montanwachs: Substanzmenge 1.0195 g. 18.71 ccm KOH, 12.06 ccm HCl. Verbraucht 6.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH = 37.24 mg KOH. E.-Z. 36.7.

Die Verseifungszahl erhält man als Summe der S.-Z. und der E.-Z.

1. Äther-Extrakt: V.-Z. = 63.5. 2. Aceton-Extrakt: V.-Z. = 100.1.

3. Rückstand: V.-Z. = 43.4. 4. Montanwachs: V.-Z. = 59.4.

Bestimmung der Acetyl-V.-Z. der Extrakte und des Rückstandes.

ca. 1 g Substanz werden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. im gelinden Sieden erhalten. Die Masse wird dann in Wasser gegossen und so oft über frischem Wasser umgeschmolzen, bis das Wasser nicht mehr sauer reagiert. Dazu ist 8–10-maliges Umschmelzen erforderlich. Dann wird auf dem Wasserbad getrocknet und 24 Stdn. über KOH im Vakuum stehen gelassen.

Zur Bestimmung der Ac.-V.-Z. werden 0.5–0.8 g des acetylierten Produkts in 25 ccm Alkohol gelöst, 25 ccm alkoholische $\frac{1}{10}$ -n. KOH mit der Pipette zugegeben, $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad im gelinden Sieden erhalten und das überschüssige Alkali mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl zurücktitriert.

1. Äther-Extrakt: Substanzmenge 0.6217 g. Verbraucht 7.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. V.-Z. 68.9.

2. Aceton-Extrakt: Substanzmenge 0.7312 g. Verbraucht 13.28 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. V.-Z. 101.7.

3. Rückstand: Substanzmenge 0.7154 g. Verbraucht 5.57 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. V.-Z. = 43.6.

Bestimmung der Jodzahl.

Bei der Bestimmung der J.-Z. nach Winkler¹⁾ werden die ungesättigten Bindungen durch Brom abgesättigt. Das freie Brom wird durch Ansäuern einer Kaliumbromid-bromat-Lösung gewonnen. Das überschüssige freie Brom wird jodometrisch bestimmt und das addierte Brom in Jod umgerechnet. Wie Meyer und Brod²⁾ nachwiesen, tritt bei der Behandlung von Montansäure mit freiem Brom leicht Substitution in der α -Stellung ein. Die Bestimmung der Jodzahl nach Winkler mußte daher zu hohe Werte liefern. Sie wurde dahin abgeändert, daß außer dem jodometrisch ermittelten überschüssigen freien Brom die bei der Substitution entstehende Bromwasserstoffsäure alkalimetrisch bestimmt wurde. Bei der Neutralisation der freien Säure mit Alkali und Phenol-phthalein als Indicator wird gleichzeitig die freie organische Säure des titrierten Produkts mit neutralisiert. Dieser

¹⁾ Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette 1918, 567.

²⁾ M. 34, 1143 [1918].

Betrag für den Alkaliverbrauch muß mit in Rechnung gestellt werden und berechnet sich aus der S.-Z. des titrierten Produkts.

Im einzelnen verfährt man folgendermaßen: 0.3–0.7 g Substanz werden in einer ca. 250 ccm fassenden, gut schließenden Stöpselflasche auf dem Wasserbad in 10 ccm — mit der Pipette abgemessen — Tetrachlorkohlenstoff gelöst. In eine zweite, für die Blindprobe bestimmte Flasche gibt man die gleiche Menge Lösungsmittel. Dann werden in beide Flaschen die genau gleichen Mengen, ca. 25 ccm, einer $\frac{1}{5}$ -n. Kaliumbromid-bromat-Lösung gebracht. Zweckmäßig erfolgt dies in der Weise, daß man mit einer 25-ccm-Pipette abmißt, diese frei auslaufen läßt und die dann nachfolgenden Tropfen gleichmäßig zählt. Man erhält so sicherer für die Blindprobe und die Probe die gleiche Menge, als wenn man die Pipette durch Abstrich entleert. Dann wird in der gleichen Weise mit der Pipette in beide Flaschen je 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl gebracht, durchgeschüttelt und 4 Stdn. im Dunkeln stehen gelassen. Nach dieser Zeit öffnet man die Flasche sehr vorsichtig und vermeidet dabei jedes Entweichen der die Flasche anfüllenden Bromdämpfe, gibt 10 ccm 10-proz. Jodkalium-Lösung zu, schüttelt kräftig durch und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat-Lösung das ausgeschiedene Jod, bis nach 5 Minuten langem Stehen keine Blaufärbung der mit Stärke versetzten Lösung eintritt. Man versetzt nun mit einigen Tropfen Phenol-phthalein und titriert die freie Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl, bis schwache Rosafärbung auch nach 5 Min. langem Schütteln bestehen bleibt.

Berechnung: Die Differenz a der von der Probe und der Blindprobe verbrauchten Menge Thiosulfat gibt die Gesamtmenge des addierten und substituierten Jods. Die Differenz b der von der Probe und der Blindprobe benötigten ccm Alkali gibt die Menge gebildeter Jodwasserstoffsäure plus der in dem titrierten Produkt vorhandenen freien organischen Säure. Aus der S.-Z. des titrierten Produkts erhält man die Anzahl ccm c, die zur Neutralisation seiner freien Säure notwendig sind.

Die zur Titration der addierten Jodmenge erforderliche Anzahl ccm Thiosulfat d ergibt daher die Gleichung:

$$d = a - b + c.$$

Aus d berechnet sich die J.-Z. zu:

$$J\text{-}Z. = \frac{d \cdot 0.0127 \cdot 100}{\text{Substanzmenge}}$$

Für die einzelnen Extrakte ergaben sich folgende Werte:

1. Äther-Extrakt: Substanzmenge 0.4306 g. S.-Z. 34.3.

Probe	Thiosulfat	5.14 ccm	KOH	16.68 ccm
Blindprobe	»	19.51 »	»	6.72 »
Thiosulfat (Titer 1.0526)		14.37 ccm	KOH (Ti. 1.00)	
= 15.13 ccm $\frac{1}{10}$ -n. = a.			= 9.96 ccm $\frac{1}{10}$ -n. = b.	
$c = \frac{34.3 \cdot 0.4306}{5.6} = 2.64$				
$d = 15.13 - 9.96 + 2.64 = 7.81$				
J. Z. = 23.0.				

2. Aceton-Extrakt: Substanzmenge 0.3373 g. S.-Z. = 67.7.

$a = 3.12$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $b = 2.67$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, $c = 4.08$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, $d = 3.12 - 2.67 + 4.08 = 4.53$. J.-Z. = 17.

3. Rückstand: Substanzmenge 0.3471 g. S.-Z. = 0.

$a = 3.61$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $b = 1.70$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, $c = 0$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, $d = 3.61 - 1.70 = 1.91$. J.-Z. = 7.0.

4. Montanwachs: Substanzmenge 0.6500 g. S.-Z. 22.7.

$a = 10.07$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $b = 5.56$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, $c = 2.60$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, $d = 10.07 - 5.56 + 2.60 = 7.11$. J.-Z. = 13.9.

Verseifung der Fraktionen, des Montanwachses und die Bestimmung des Anteils an »Alkoholen + Unverseifbarem«.

Das zu verseifende Produkt wird in einem geräumigen Rundkolben mit der 4-fachen Gewichtsmenge eines Gemisches von $\frac{3}{4}$ Alkohol und $\frac{1}{4}$ Benzol übergossen, mit $\frac{1}{5}$ seines Gewichts an festem Ätzkali versetzt und 6 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht. Dann gibt man doppelt soviel Calciumchlorid, als Ätzkali verwandt wurde, in fester Form zu, erhitzt weitere 2 Stdn. unter Rückfluß und destilliert die Hauptmenge des Lösungsmittels dann auf dem Wasserbad ab. Dann wurde der im Kolben befindliche dunkelbraune Kuchen mit heißem Wasser übergossen und in den durcheinander gerührten Brei Kohlensäure eingeleitet, bis eine herausgenommene Probe nur noch schwach alkalische Reaktion zeigte. Das Einleiten von Kohlensäure hat den Zweck, durch die Umwandlung des überschüssigen freien Alkalis in Carbonat die Hygroskopizität zu verringern. Nun wird der Inhalt des Kolbens möglichst vollständig mit heißem Wasser in eine große Schale gespült und auf dem Wasserbade scharf getrocknet. Nach dem Erkalten stellt das Produkt, wenn es aus dem Äther-Extrakt stammt, eine schwarzbraune, klebrige Masse, wenn aus dem Aceton-Extrakt, dem Rückstand und dem rohen Montanwachs gewonnen, eine schokoladenbraune krümelige Masse dar. Die im Kolben zurückbleibenden geringen Mengen lassen sich nach dem Erkalten und Trocknen mit dem Spatel herauskratzen. Man füllt nun die ganze Masse in eine Extraktionshülse und extrahiert im Soxhlet erschöpfend mit Aceton. Aus dem Extrakt erhält man das extrahierte Gut durch Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Wasserbade. Auf diese Weise gaben 40 g Äther-Extrakt 8.4 g = 21 %, 35 g Aceton-Extrakt 7.5 g = 22 %, 76 g Rückstand 24 g = 31 % und 100 g Montanwachs 26 g = 26 % des verarbeiteten Montanwachses.

Der aus dem Äther-Extrakt und dem Montanwachs selbst gewonnene Anteil an Alkoholen + Unverseifbarem ist rotbraun und deutlich harzig, während man aus dem Aceton-Extrakt ein hellbraunes, aus dem Rückstand ein fast farbloses Produkt erhält.

Acetylierung der Alkohole und Trennung von den harzigen Verunreinigungen.

Das rohe Gemisch »Alkohole + Unverseifbares« erwärmt man mit der 4-fachen Menge Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß 2 Stdn., gießt in Wasser und erwärmt $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade. Zweckmäßig rührt man dabei die Masse wiederholt mit dem Glasstabe durch. Nach dem Erkalten trennt man den braunen Kuchen vom Wasser und nimmt ohne Trocknung in viel Alkohol heiß auf. Dabei bleiben die harzigen Verunreinigungen fast quantitativ ungelöst. Man gießt vom Ungelösten ab und kocht die klare Lösung mit Tierkohle auf. Nach dem Filtrieren durch ein heißes Faltenfilter scheidet sich das Acetat beim Erkalten in krystallinischen Flocken aus. Während man aus dem »Rückstande« bereits nach dieser Behandlung ein farbloses Acetat erhält, liefern der Aceton-Extrakt, Äther-Extrakt und das Rohwachs erst nach 3- bis 6-maliger Krystallisation aus Alkohol farblose Produkte. Das ausgeschiedene Acetat läßt sich nur schwer durch Absaugen von der Mutterlauge trennen. Die letzten Reste sind nur durch Verdampfen auf dem Wasserbad zu entfernen. Dabei schmilzt das Acetat-Gemisch zu einem nahezu farblosen Öl zusammen, das beim Erkalten zu einem weichen Wachs vom unscharfen Schmelzpunkt 60—62° erstarrt.

Bestimmung der Ac.-V.-Z. und des Molekulargewichts der Acetate und ihre Trennung in die reinen Acetate der drei Alkohole.

Die Bestimmung der V.-Z. und des Molekulargewichts der Acetate erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Benedikt und Ulzer¹⁾ in folgender Weise:

0.15—0.6 g Substanz werden in 25 ccm neutralisiertem Alkohol heiß gelöst. Dann läßt man aus einer 25 ccm-Pipette ca. $\frac{1}{10}$ -n. alkoholische Kalilauge zufließen, ohne mit der Pipette die Wandung des Kolbens zu berühren und zählt die Anzahl der nachfolgenden Tropfen. In einem leeren Kolben als Blindprobe gibt man die gleiche Menge der Lauge in derselben Weise. Nach $\frac{1}{2}$ -ständigem Erhitzen der beiden Lösungen auf dem Wasserbade wird das Alkali mit $\frac{1}{10}$ -n. wäßriger Salzsäure titriert. Die Differenz der verbrauchten ccm Salzsäure bei der Probe und der Blindprobe ergibt die zur Verseifung verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

1. Acetat aus dem Äther-Extrakt: Substanzmenge 0.2632 g. Verbraucht 6.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. V.-Z. = 133.

2. Acetat aus dem Aceton-Extrakt: Substanzmenge 0.1793 g. Verbraucht 4.23 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. V.-Z. = 132.

¹⁾ M. 8, 41 [1887].

3. Acetat aus dem Rückstand: Substanzmenge 0.2533 g. Verbraucht 5.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. V.-Z. = 127.

4. Acetat aus Montanwachs: Substanzmenge 0.5338 g. Verbraucht 12.42 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. V.-Z. = 130.

Zur

Trennung des Acetat-Gemisches in seine Komponenten

diente die verschiedene Löslichkeit der einzelnen in ihm enthaltenen Acetate in einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther. Entweder nimmt man nacheinander mit kleinen Portionen des warmen Lösungsmittels — wir verwandten für 10 g Acetat-Gemisch Portionen von 10 ccm — auf und filtriert auf einer vorgewärmten Nutsche vom Ungelösten ab. Es geht zuerst das leichtest lösliche Acetat, das des Tetrakosanols, in Lösung. Oder man löst das ganze Acetat-Gemisch in der etwa 10-fachen Menge des Lösungsmittels und dampft auf dem Wasserbad in Stufen ein, wobei man jedesmal vor dem weiteren Abdampfen erkalten läßt und von dem Ausgeschiedenen abfiltriert.

Wir erhielten drei durch ihre Schmelzpunkte voneinander unterscheidbare Fraktionen mit den Schmp. 59° , 64° und 69° , sowie erhebliche Mengen von Zwischenfraktionen mit unscharfen Schmp. 60 — 62° . Die reineren Fraktionen wurden dann jede für sich aus Alkohol solange umkrystallisiert, bis ihr Schmelzpunkt sich nicht mehr erhöhte. Die Schmelzpunkte erreichten die konstanten Werte von 59° , 65° und 70° .

10 g des Acetat-Gemisches aus dem Rückstand ergaben 0.5 g Acetat vom Schmp. 59° und je 3 g von den Acetaten mit den Schmp. 65° und 70° .

Die Bestimmung des Molekulargewichts der reinen Acetate erfolgte aus ihren V.-Z. wie oben für die Bestimmung des Mol.-Gew. des Gemisches beschrieben ist.

1. Acetat 59° : Substanzmenge 0.3026 g. Verbraucht 7.78 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Mol.-Gew. 389.

Ber. $C_{24}H_{50}O$: 354. Gef.: $389-42 = 347$.

2. Acetat 65° : Substanzmenge 0.4115 g. Verbraucht 9.72 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Mol.-Gew. 423.

Ber. $C_{26}H_{54}O$: 382. Gef.: $423-42 = 381$.

3. Acetat 70° : Substanzmenge 0.2671 g. Verbraucht 5.60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Mol.-Gew. 477.

Ber. $C_{30}H_{62}O$: 438. Gef.: $477-42 = 435$.

Durch Verseifung der reinen Acetate mit alkoholischer Kalilauge erhält man die freien Alkohole, die nach 2-maliger Krystallisation aus Alkohol und Benzin bei 83° , 79° und 88° konstant schmelzen und als Blättchen krystallisieren. Der bei 88° schmelzende Myricylalkohol

fällt durch seine ins bläulich-weiße schimmernde, glänzende Oberfläche auf. Der Cerylalkohol krystallisiert in schwach gelblichen Blättchen.

Analysen:

1. Tetrakosanol, Schmp. 83°:

0.1018 g Sbst.: 0.3030 g CO₂, 0.1279 g H₂O.

C₂₄H₅₀O Ber. C 81.35, H 14.12.

Gef. » 81.17, » 13.96.

2. Cerylalkohol, Schmp. 79°:

0.1084 g Sbst.: 0.3240 g CO₂, 0.1358 g H₂O.

C₂₆H₅₄O Ber. C 81.68, H 14.13.

Gef. » 81.51, » 13.92.

3. Myricylalkohol, Schmp. 88°:

0.1185 g Sbst.: 0.3574 g CO₂, 0.1508 g H₂O.

C₃₀H₆₂O Ber. C 82.19, H 14.15.

Gef. » 82.26, » 14.14.

Darstellung der Montansäure aus den nach der Verseifung durch Extraktion von den Alkoholen befreiten Produkten.

Das nach der Entfernung des Anteils an »Alkoholen + Unverseifbarem« in der Extraktionshülse zurückbleibende Gut, bestehend aus dem Calciumsalz der Fettsäure und Körpern unbekannter Zusammensetzung, wird mit starker wäßriger Salzsäure heiß zersetzt. Die Zersetzung erfolgt sehr schwer. Wir haben daher die Zersetzung in einem mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben vorgenommen und die wäßrige Flüssigkeit mit Benzol überschichtet. Das Benzol nimmt beim Umschütteln die durch die Salzsäure in Freiheit gesetzten organischen Säuren auf und gibt dadurch noch unzersetztes Calciumsalz der Einwirkung der Mineralsäure frei. Bei der Zersetzung entweichen beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff, der aus den schwefelhaltigen Substanzen des Montanwachses herrührt. Nach 4-stündigem Kochen destilliert man das zugesetzte Benzol auf dem Wasserbad ab und filtriert nach dem Verdünnen mit Wasser das braune, beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrende Produkt ab.

Der Kuchen wird dann auf dem Wasserbad getrocknet und mit Alkohol und Schwefelsäure bzw. Alkohol und gasförmiger Salzsäure in der üblichen Weise verestert. In beiden Fällen kann man beobachten, wie sich in der heißen alkoholischen Lösung die Verunreinigungen in Form von dunkelbraunen Tropfen abscheiden. Beim Erkalten erstarrt in beiden Fällen der Inhalt zu einer deutlich krystallinischen, fast farblosen Masse, die mit braunen erstarrten Tropfen durchsetzt ist. Die ganze Masse wird dann heiß in Wasser gegossen

und abfiltriert. Beim Aufnehmen in Alkohol bleiben die dunkel gefärbten Verunreinigungen fast völlig ungelöst und können durch Dekantation von der klaren, schwach braun gefärbten Lösung getrennt werden. Nach Behandlung mit Tierkohle scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung der Montansäure-äthylester in feinen Nadeln ab.

Während sich aus dem Aceton-Extrakt der Ester bereits nach 2-maliger Krystallisation aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 66.5° abscheidet, muß der Ester aus der Äther-Extraktion, aus dem Rückstand und aus Montanwachs mindestens 4-mal unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert werden, bis er farblos wird. Aber auch der nach 2-maliger Krystallisation erhaltene, noch schwach braune Ester ist schon ziemlich rein, wie seine gute Krystallisierbarkeit, sein Schmp. 66° und die Titration ergibt. Der reine Ester besaß den Schmp. 66.5° .

1. Mol.-Gew.-Bestimmung des reinen Esters vom Schmp. 66.5° . Substanzmenge 0.2045 g. Verbraucht 4.51 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Ber. $C_{30}H_{60}O_2$: 452. Gef.: 455.

Mol.-Gew. der Säure: Ber. $C_{28}H_{56}O_2$: 424. Gef.: $455 - 28 = 427$.

2. Mol.-Gew.-Bestimmung des unreinen Esters vom Schmp. 66° . Substanzmenge 0.3176 g. Verbraucht 6.97 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Ber. $C_{30}H_{60}O_2$: 452. Gef.: 455.

Mol.-Gew. der Säure: $C_{28}H_{56}O_2$: 424. Gef.: $455 - 28 = 427$.

Aus dem reinen Äthylester erhielten wir die freie Säure durch saure Verseifung nach den Angaben von Meyer und Brod¹⁾. Nach 3-maliger Krystallisation aus Eisessig und Benzol schmolz die Säure bei 83.5° .

Titration: 0.2071 g Säure, 4.86 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Ber. $C_{28}H_{56}O_2$: 424. Gef.: 426.

Isolierung des Körpers vom Schmp. 241° .

500 g Montanwachs zogen wir in Portionen von 100 g mit je 400 ccm Äther auf der Schüttelmaschine aus, filtrierten vom Ungelösten ab und verdampften den Äther. Der harzige Rückstand wurde in 300 ccm Alkohol heiß aufgenommen, und das beim Erkalten schmierig ausfallende, wachsartige Produkt abgesaugt. Das tief dunkelrotbraune Filtrat schied bei mehrwöchentlichem Stehen im offenen Kolben ca. 2.5 g eines deutlich krystallinischen Körpers aus. Die Krystalle wurden abgesaugt und 10-mal aus Benzol, in dem sie leicht löslich sind, umkrystallisiert, wobei sie ganz farblos wurden.

¹⁾ M. 34, 1143 [1913].

Der Schmelzpunkt stieg dabei von 179° des rohen Produkts auf 241°.

2 Verbrennungen des Körpers lieferten folgende Werte:

0.1025 g Sbst.: 0.3052 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.1001 g Sbst.: 0.2984 g CO₂, 0.0878 g H₂O.

C₂₄H₃₄O₂. Ber. C 81.35, H 9.60.
Gef. » 81.21, 81.30, » 9.86, 9.75.

Der Körper zeigte bei der Bestimmung der S.-Z. und E.-Z. nach Graefé die S.-Z. 0 und die E.-Z. 0.

Die J.-Z. wurde in der oben angegebenen Weise bestimmt. Es verbrauchten:

0.1000 g Substanz 8.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat-Lösung.
4.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Daraus berechnet sich eine J.-Z. von 54.6.

Bei der geringen Menge angewandter Substanz kann der Wert keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben.

249. R. O. Herzog und Willi Jancke:
Über den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularer organischer Verbindungen. (1. vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 19. Oktober 1920; vorgetr. in der Sitzung am 18. Oktober 1920.)

Vor einiger Zeit haben Debye und Scherrer¹⁾ eine Röntgenspektrographische Methode angegeben, deren wir uns bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen bedienten. Ein schmales Bündel monochromatischer Röntgen-Strahlen wird senkrecht auf das zu einem Stäbchen geformte Krystallpulver geworfen. Die reflektierten Strahlen liegen auf Kegelmantelflächen um den Einfallstrahl als Achse und zeichnen sich auf einem zylindrisch um das Krystallstäbchen gelegten Film ab. Aus dem Ablenkungswinkel dieser Interferenzstreifen und den Dimensionen des Apparates lassen sich das Krystallsystem, sowie die Achsen des Elementar-Parallelepipeds berechnen. Bei amorphen Stoffen entstehen keine Interferenzstreifen, sondern ein nebelartiger Hof um den einfallenden Röntgen-Strahl.

Um über Beobachtungen an hochmolekularen, chemisch wohldefinierten Stoffen zu verfügen, sind Aufnahmen mit reinen Fettsäuren, Seifen und synthetisch hergestellten, von Hrn. M. Bergmann uns freundlichst überlassenen Fetten gemacht worden. Die durchwegs krystallisierten Präparate lieferten, wie erwartet, Bilder mit Inter-

¹⁾ Phys. Ztschr. 17, 277 [1916]; 18, 291 [1917]; Gött. Nachr. 1918, 18.