

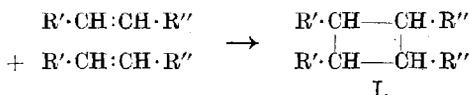
75. Waldemar Menzel †, Artur Berger und Alexander Nikuradse: Verhalten von Fettsäureestern in elektrischen Entladungen.

[Aus dem Institut für Elektronen- und Ionenforschung der Techn. Hochschule München und dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. März 1949.)

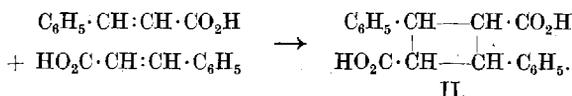
Ebenso wie Kohlenwasserstoffe werden Fettsäureester durch den Einfluß elektrischer Glimmentladungen in ihrer chemischen Zusammensetzung und in ihrem physikalischen Verhalten verändert. In der vorliegenden Arbeit werden zunächst Kennzahlen sowie Molekulargewicht, Viskosität u. a. von Ölsäuremethylester, der einer solchen Entladung ausgesetzt war, untersucht. Neben Hydrierung, Dehydrierung und Polymerisation findet Dimerisation statt. Dadurch, daß bei dem behandelten Ölsäureester ein ungesättigtes dimeres Produkt gefaßt werden konnte, ergibt sich, daß die erste Stufe der Polymerisation wohl an der ungesättigten Gruppe erfolgt, indem die Zusammenlagerung unter Verschiebung von Wasserstoffatomen vor sich geht. Diese Polymerisation ist offenbar nicht nur auf eine Verdoppelung der Moleküle beschränkt. Die Anschauung einer bisher vermuteten Cyclobutanstruktur kann als überholt angesehen werden.

Zur Deutung chemischer Reaktionen von Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten in der elektrischen Entladung hat W. Nernst eine Theorie aufgestellt, nach der die Umwandlung der Moleküle auf den Stoß von Elektronen und Ionen, die aus dem Plasma der Entladung stammen, zurückgeführt wird. Die Bildung größerer Moleküle soll so erfolgen, daß Doppelbindungen aufgehoben werden, wobei die freiwerdenden Valenzen sich durch gegenseitige Anlagerung derartig aufgespaltener Moleküle absättigen, so daß Ringverbindungen folgender Art (I) entstehen:



Setzt man Öle dem Einfluß der elektrischen Entladung aus, so würden dann als Endprodukte einer derartigen Polymerisation dimolekulare Triglyceride anzusehen sein¹⁾.

Eine solche Aneinanderlagerung entspräche der photochemischen Bildung von α -Truxillsäure (II) durch Zusammenschluß von 2 Mol. Zimtsäure:



Nach S. C. Lind und G. Glockler²⁾ würde diese Theorie nur auf eine Verdoppelung der Moleküle beschränkt sein. Wenn diese Autoren auch nicht bestreiten, daß derartige Umwandlungen stattfinden, so kann diese Annahme doch nicht den gesamten Reaktionsverlauf erklären.

Auch E. Eichwald und H. Vogel³⁾ gingen bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung von Glimmentladungen auf freie Fettsäuren von der Annahme

¹⁾ Vergl. L. Hock, Ztschr. Elektrochem. **29**, 111 [1923].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1767 [1928]; **51**, 2811, 3655 [1929]; **52**, 4450 [1930].

³⁾ Ztschr. angew. Chem. **35**, 505 [1922]; **36**, 611 [1923].

aus, daß die ungesättigten Gruppen miteinander reagieren. Sie versuchten, im Fall der Ölsäure eine Säure vom Cyclobutan-Typus zu fassen, was jedoch nicht gelang. Entsprechend dem Rückgang der Jodzahl erhielten sie erhebliche Mengen an Stearinsäure und beobachteten die Abspaltung von Wasserstoff. Auch bei der Einwirkung von Glimmentladung auf Zimtsäureester fand Eichwald³⁾, daß keine einfache Polymerisation stattfindet, sondern daß aus dem Zimtsäureester zunächst Wasserstoff abgespalten wird, der sich an andere Teile des Zimtsäureesters unter Bildung von Hydrozimtsäure anlagert. Der Rest polymerisiert sich weiter zu Verbindungen, die nach Eichwald nichts mit der bei normaler Polymerisation aus Zimtsäure entstehenden α -Truxillsäure zu tun haben.

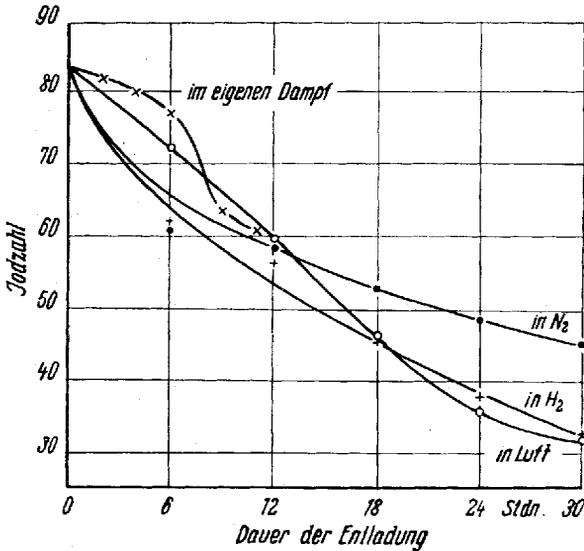
Bei unseren Untersuchungen⁴⁾ über das Verhalten gesättigter Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate in der Gasentladung konnten wir ebenfalls abgespaltenen Wasserstoff und ungesättigte Verbindungen in den Reaktionsprodukten nachweisen; so war z. B. bei der Behandlung von Stearinsäure in der elektrischen Entladung ein merkliches Anwachsen der Jodzahl zu beobachten. Ungesättigte Verbindungen werden andererseits sowohl durch den zugeführten Wasserstoff als auch durch den im elektrischen Felde abgespaltenen Wasserstoff hydriert. Bei länger dauernden Entladungszeiten stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Hydrierung und der Bildung neuer Doppelbindungen ein. Bei der Untersuchung ungesättigter Fettsäuren wurde außerdem beobachtet, daß auch die Carboxygruppe chemische Veränderungen erfährt, wie aus der Säure- bzw. Verseifungszahl hervorgeht. Besonders stark war die Abnahme der Säurezahl bei einer Entladung im Dampf ohne Zusatzgas. Außerdem wurde gefunden, daß durch die elektrische Entladung eine Abspaltung von Wasser stattfindet. Dabei entsprach die nachgewiesene Wassermenge der Abnahme der Säurezahl. Um den Einfluß der Carboxygruppen auf den Reaktionsverlauf in der elektrischen Entladung auszuschalten, und um einfachere Verhältnisse zu erhalten, wählten wir für die nächsten Untersuchungen, über die hier berichtet wird, einen Fettsäureester, und zwar den Ölsäuremethylester aus.

Bei der Behandlung dieses Esters in einer Wasserstoffentladung beobachtet man ein ständiges Absinken der Jodzahl mit der Dauer der Entladung; bei längeren Zeiten wird jedoch der Grad der Jodzahländerung kleiner (Abbild. 1). Der Anfangsteil der Kurve in Abbild. 1 stellt einen fast exponentiellen Abfall dar, wie auch durch Berechnung der Konstanten K_j nach der Beziehung: $K_j = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{J_0}{J}$ sich erweist (J_0 = Jodzahl des unbehandelten Esters; J = Jodzahl zur Zeit t). Der Verlauf der Hydrierung wurde hierbei als Reaktion 1. Ordnung angenommen.

Wird Stickstoff oder Luft an Stelle von Wasserstoff als Zusatzgas für die Entladung benutzt, so ist die Abweichung vom exponentiellen Abfall stärker ausgeprägt. Bei der Entladung des Ölsäuremethylesters im Dampf zeigt das

⁴⁾ A. Nikuradse u. A. Berger, Physik. Ztschr. 45, 71 [1944].

Absinken der Jodzahl ein umgekehrtes Verhalten. Während zu Beginn kaum eine Änderung der Jodzahl eintrat, obwohl die Entladung bei höheren Stromstärken als in den anderen Fällen durchgeführt wurde, war erst nach 6 Stdn. Dauer der Entladung ein stärkeres Absinken zu beobachten. Die im Gaszustand befindlichen Ölmoleküle werden durch die Entladung gespalten, es

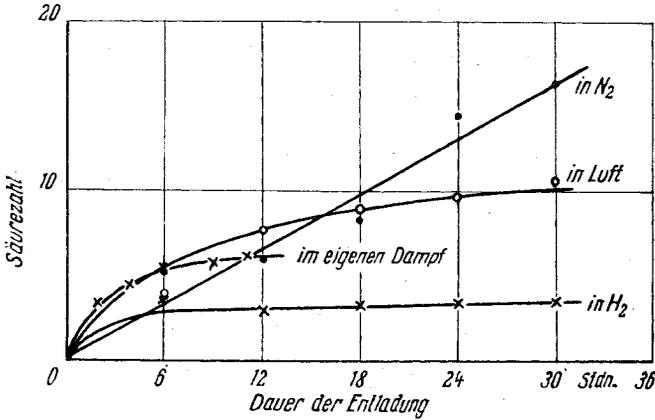


Abbild. 1. Jodzahl in Abhängigkeit von der Dauer der Entladung in Fremdgasen und im eigenen Dampf.

tritt vor allem ein Abbau an den Molekülen ein. Dies beweist auch der Abfall der Esterzahlen in der Abbild. 3, die bei einer Entladung im Dampf nach 11 Stdn. bereits auf $\frac{1}{3}$ ihres Wertes gesunken sind. Die Methylgruppe wird in der Entladung weitgehendst zu CH_2^+ , CH^+ und H^+ umgesetzt, wie sich aus spektroskopischen Beobachtungen ergeben hat. Die gebildeten Wasserstoff-Ionen könnten die Hydrierung bewirken. Trotz der erhöhten Leistung war die Geschwindigkeit der Hydrierung gering, besonders bei kurzen Entladungsdauern.

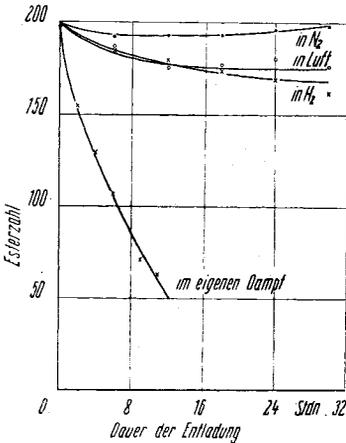
Außer dem Hydrierungsvorgang, der sich durch die Veränderung der Jodzahl bemerkbar macht, treten weitere chemische Umwandlungen auf, die sich in dem Verhalten der Säurezahlen (Abbild. 2) und Esterzahlen (Abbild. 3) äußern. Ebenso wie bei technischen Ölen in elektrischen Feldern (Transformatoröl, Schalteröl usw.) nehmen auch hier die Säurezahlen mit der Dauer der Entladung zu. Bei einer Entladung in Wasserstoff ist der Anstieg gering und zeigt Sättigung, ebenso wie bei der Entladung im Dampf. Am stärksten ist die Zunahme der Säurezahl in einer Stickstoffentladung. Durch Stoß von Ionen oder angeregten Molekülen wird die Methylgruppe des Esters in einigen Fällen abgespalten, wobei an ihre Stelle Wasserstoff-Ionen treten können. Die stär-

kere Zunahme der Säurezahl bei einer Stickstoffentladung kann gegenüber einer Wasserstoffentladung durch die größere Masse des Stickstoffatoms oder durch dessen besondere Anregungsbedingungen verursacht sein.



Abbild. 2. Säurezahlen in Abhängigkeit von der Dauer der Entladung.

Bei allen Entladungen vergrößerte sich das spezifische Gewicht und die Viscosität des Esters mit der Dauer der Entladung, eine Erscheinung, die bei fast allen Kohlenwasserstoffen auftritt und die Grundlage des technischen Verfahrens (Voltolprozeß) darstellt. Während die Zunahme der Dichte nahezu linear und in den untersuchten Fällen gleich ist, ist die Zunahme der Viscosität abhängig vom Zusatzgas.

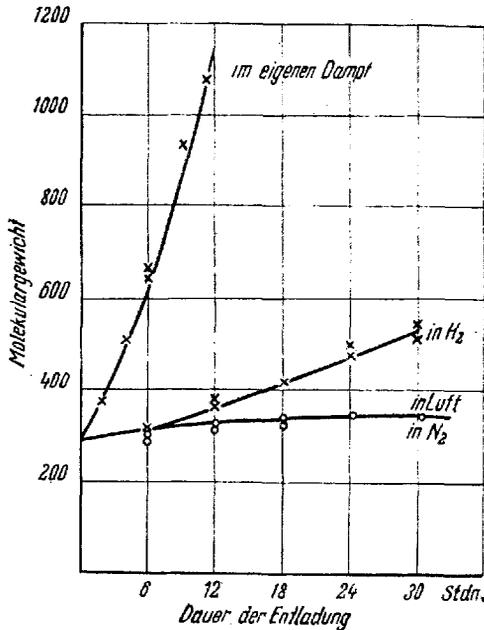


Abbild. 3. Esterzahlen in Abhängigkeit von der Dauer der Entladung.

ausgesetzt war. Wie bereits erwähnt, wird durch die Entladung vom Estermolekül Wasserstoff abgespalten; die Zusammenlagerung zu einem Doppelmolekül kann über zwei freigewordene Valenzen verschiedener Moleküle erfolgen. Abspaltung an diesem Doppelmolekül und weitere Zusammenlagerung können das mittlere Molekulargewicht um ein Mehrfaches steigern. Sind in der Entladung Fremdgase enthalten, so wird die Addition nicht immer stattfinden, die Atome des Zusatzgases werden die Zusammenlagerung stören

Während die Zunahme der Dichte nahezu linear und in den untersuchten Fällen gleich ist, ist die Zunahme der Viscosität abhängig vom Zusatzgas. Nach einer Behandlungsdauer von 3 Std. in Wasserstoff steigt die Viscosität auf das Zehnfache des Anfangswertes, während in Luft oder Stickstoff unter gleichen Umständen nur der doppelte Wert erreicht wird. Da in der Viscosität als elementare Größe neben anderem das Molekulargewicht enthalten ist, zeigt dessen Abhängigkeit von der Dauer der Entladung Ähnlichkeiten mit der Viscosität (Abbild. 4). So war die Zunahme beim Molekulargewicht gering, wenn der Ester einer Entladung in Luft oder Stickstoff

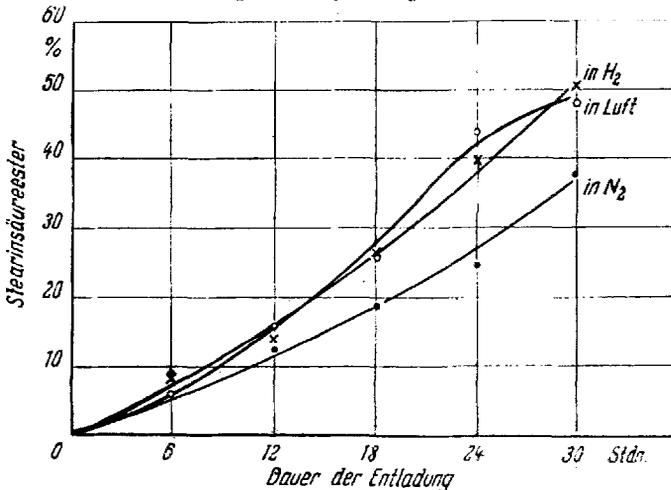
oder u.U. selbst an die freien Valenzen herantreten. Bei einer Entladung im reinen Dampf ist also eine erheblich größere Zunahme des Molekulargewichtes und auch der Viscosität zu erwarten, was auch experimentell gefunden wurde (s. a. die Beschreibung der Versuche).



Abbild. 4. Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Dauer der Entladung.

in anderer Weise polymerisierten Produkten erklärt werden.

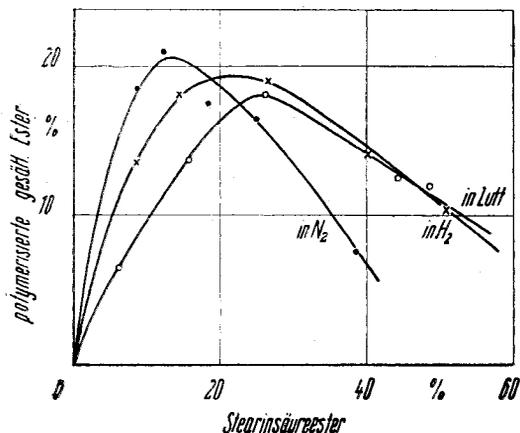
Aus dem Absinken der Jodzahlen ergibt sich, daß nach einer Glimmentladung beträchtliche Mengen an gesättigten Verbindungen auftreten. Die



Abbild. 5. Gebildeter Stearinsäureester in Abhängigkeit von der Dauer der Entladung.

Wasserstoffanlagerung wird hauptsächlich an der Doppelbindung des Ölsäuremethylesters erfolgen und Stearinsäuremethylester bilden. Um die Menge des

gebildeten Stearinsäureesters quantitativ zu bestimmen, wurde eine Trennung von den übrigen Produkten über die Dibromverbindung vorgenommen. Die so erhaltenen Mengen an Stearinsäureester sind in Prozenten der Gesamtmenge in Abhängigkeit von der Dauer der Entladung in der Abbild. 5 wiedergegeben. Sie nehmen über eine Entladungsdauer von 30 Stdn. stetig zu und sind bei Wasserstoff als Zusatzgas nur unwesentlich höher als bei Luft oder Stickstoff. Zieht man nun den Prozentsatz des isolierten Stearinsäureesters von dem

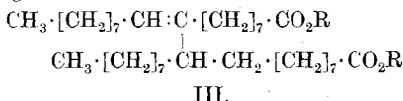


Abbild. 6. Polymerisierte gesättigte Ester als Funktion des unter dem Einfluß der Entladung gebildeten Stearinsäuremethylesters.

sich aus der Differenz der Jodzahlen ergebenden ab, so findet man die polymerisierten, gesättigten Anteile. Diese sind in der Abbild. 6 graphisch wiedergegeben. Man sieht, daß bei einem bestimmten Prozentsatz des gebildeten Stearinsäureesters ein Maximum der polymerisierten Anteile auftritt, und zwar erscheint dieses Maximum bei allen Arten der benutzten Entladungen.

Aus dem in einer Glimmentladung mit Fremdgasen behandelten Ester konnte durch zweimalige Vakuumdestillation eine Verbindung abgetrennt werden, die das doppelte Molekulargewicht und die halbe Jodzahl des Ausgangsproduktes besaß. Zur Aufklärung wurde eine Ozonisierung des isolierten Anteils mit anschließender oxydativer Spaltung durchgeführt. Als vorläufiges Ergebnis sei mitgeteilt, daß bisher einwandfrei nur eine Säure identifiziert werden konnte, und zwar wurde Pelargonsäure isoliert. Dieses Ergebnis und andere Daten lassen vermuten, daß es sich bei dem isolierten Anteil um einen dimeren Ölsäuremethylester handelt.

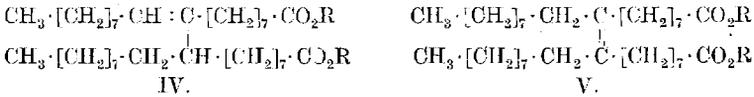
Die Dimerisation in einer Entladung wird so vor sich gehen, daß zunächst an der Doppelbindung ein Wasserstoffatom aufgelockert wird, und dann unter Verschiebung dieses die Zusammenlagerung der beiden Estermoleküle zum Polymerisat III erfolgt:



Diese Stufe der Polymerisation entspricht ganz dem Mechanismus der von Bergmann und Mitarbb.⁵⁾ untersuchten „katalytischen Dimerisation“, unter welchen diese Autoren Reaktionen verstehen, deren Mechanismus einfach in der Auflockerung und Verschiebung eines Wasserstoffatoms besteht. Ein ähnlicher Dimerisationsverlauf wurde auch von H. Staudinger und F. Breusch⁶⁾

⁵⁾ E. Bergmann u. H. Weiss, A. 480, 49 [1930]; E. Bergmann, H. Taubadel u. H. Weiss, B. 64, 1493 [1931]. ⁶⁾ B. 62, 442 [1929].

diskutiert, nur daß die Zusammenlagerung der beiden Moleküle nach ihnen anders erfolgt. Danach hätte man für das Dimerisationsprodukt des Ölsäureesters die Verbindungen IV und V zu erwarten:

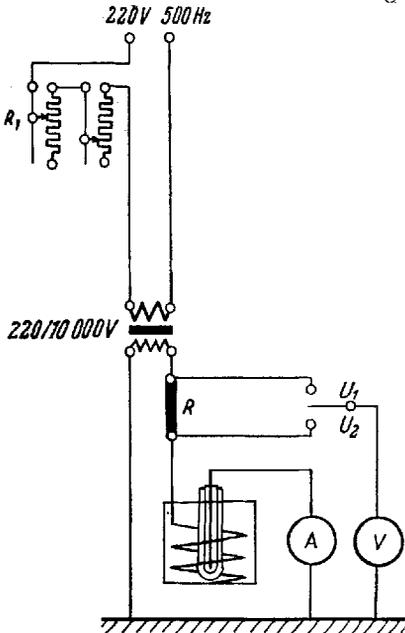


Welche Formulierung dem dimeren Ölsäuremethylester zukommt, wird noch weiter erforscht werden. Die bisherigen Untersuchungen würden für diese Verbindung nur die Formulierung III oder IV zulassen, während V bei der Ozonspaltung eine Octadecanonsäure geben müßte, deren Vorhandensein aber nicht nachzuweisen war.

Beschreibung der Versuche.

Versuchsordnung: Die Einwirkung der elektrischen Entladung auf den Ölsäuremethylester erfolgte entweder bei 8–10 Torr unter Zufuhr von Fremdgasen, die den im Entladungsrohr befindlichen Ester durchperlen oder nur unter dem Druck des eigenen Dampfes. Bei Zimmertemperatur war der Dampfdruck des benutzten Esters < 1 Torr. Als Fremdgase wurden Wasserstoff, Stickstoff und Luft verwendet. Beide Arten von Versuchsgefäßen stellten abgeänderte Siemenssche Ozonröhren aus Hartglas dar, die mit einer Wechselspannung von 500 Hz bei etwa 5–15 kV betrieben wurden. Die zu behandelnde Flüssigkeit befand sich in dem mittelsten Raum der Versuchsgefäße; als Elektrodenzuführung wurde leitfähiges Wasser benutzt. Weitere Einzelheiten sind in der Arbeit von Nikuradse und Berger⁴⁾ dargestellt.

Die schematische Versuchsordnung ist aus der Abbild. 7 zu ersehen.



Abbild. 7. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Einwirkung von Glimmentladungen auf Fettsäureester.

und zwecks Reinigung im Kohlendioxidstrom unter stark vermindertem Druck zweimal destilliert. Der so erhaltene Ölsäuremethylester wies folgende Daten auf:

A stellt ein Milliampèremeter und V ein Hochspannungs-Voltmeter dar, die zur Kontrolle des Entladungsstromes und zur Ermittlung der elektrischen Leistung eingebaut wurden. Die Spannung wurde an den Punkten U_1 und U_2 gegen Erde gemessen. Die Messung bei U_1 geschah vor dem induktionsfreien Widerstand R; der Punkt U_2 liegt vor dem Versuchsgefäß. Die Ermittlung beider Spannungen war erforderlich, um die Phasenverschiebung ($\cos \varphi$) zwischen Strom und Spannung der Entladung festzustellen und damit die Wirkleistung zu berechnen. Die sich ausbildende Entladung stellt eine elektrodenlose Glimmentladung dar, die vor allem an der Grenzfläche Gas-Ester wirksam ist. Die Glaswände der Versuchsgefäße wirken als dielektrische Vorschaltstrecken.

Variiert man die Badtemperatur, d.h. die Temperatur des äußeren Behälters, der die eine Elektrodenzuführung darstellt, so zeigt sich ein Maximum der aufgenommenen Wirkleistung bei 70°. Aus diesem Grunde wurden alle Versuche bei dieser Temperatur ausgeführt. Hierbei war der Ester auch dünnflüssiger, so daß sich eine gleichmäßigere Beanspruchung auch bei langen Entladungszeiten erzielen ließ.

Ausgangsprodukt und Behandlungsdaten: Zur Darstellung des Ausgangsproduktes wurde Ölsäure mit Methanol verestert

Mol.-Gew. 295 (kryoskop. best. nach Beckmann); ber. 296.27. Sdp.₂ 173°; Sdp._{0.5} 165°.

JZ. (nach Wijs) 83.6 (ber. 85.7), SZ. 0.0, VZ. 198.5 (ber. 198.75).

Dichte bei 20° 0.8752 g/cm, bei 50° 0.8568 g/cm, bei 80° 0.8388 g/cm.

Viscosität bei 20° 10.43 cP, bei 50° 2.873 cP, bei 80° 1.943 cP.

Entladung in Wasserstoff: Druck 8–10 Torr; 131.3 g Ölsäuremethylester; I = 10 mA; Wirkleistg. 41.3 W; cos φ = 0.40.

Entladung in Luft: Druck 8–10 Torr; 131.3 g Ölsäuremethylester; I = 10 mA; Wirkleistg. 30.3 W; cos φ = 0.39.

Entladung in Stickstoff: Druck 8–10 Torr; 131.3 g Ölsäuremethylester; I = 10 mA; Wirkleistg. 40 W; cos φ = 0.40.

Entladung im eigenen Dampf: Druck <1 Torr; 63 g Ölsäuremethylester; I = 24 mA; Wirkleistg. 75.5–81.7 W; cos φ = 0.24–0.26.

Bei einer Entladung im Dampf mußte die Stromstärke gesteigert werden, um eine gleichmäßige Bedeckung der gesamten Elektrodenoberfläche mit der Entladung zu erzielen, was bei Zusatz von Fremdgasen unter den genannten Bedingungen stets der Fall war. Aber auch bei verminderter Wirkleistung war, wie einige Kontrollversuche zeigten, die Zunahme des Mol.-Gew. in einer Entladung im Dampf wesentlich stärker als b. Ggw. von Fremdgasen. Entladungen im Dampf konnten nicht länger als bis zu 12 Stdn. durchgeführt werden, da durch die Entladung an den Glaswänden starke Veränderungen eintraten (Bildung von Siliciumwasserstoffen), wodurch die mechanische Festigkeit der Versuchsgefäße stark in Mitleidenschaft gezogen wurde.

Stearinsäuremethylester wurde durch Bromierung abgetrennt: 20 g des in der Entladung behandelten Produktes wurden in der fünffachen Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° etwas mehr Brom, als sich aus der Jodzähl errechnet, tropfenweise unter Eiskühlung und Umschwenken zugesetzt. Der Endpunkt der Zugabe wurde mit Jodkalium-Stärke-Papier geprüft. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen in der Kälte wurde das Lösungsmittel im Kohlendioxid-Strom auf dem Wasserbad abgedampft, der Rückstand erst mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dann mit Wasser ausgeschüttelt und bei 100° in einer Kohlendioxid-Atmosphäre getrocknet.

Nach dem Trocknen wurde das Produkt in einem kleinen Fraktionierkölbehen von 5 cm Ø und 11 cm Halslänge mit tief angesetztem Destillierrohr in einem Kohlendioxid-Strom bei 3–4 Torr destilliert. Bei einer Badtemperatur von 175–190° ging Stearinsäuremethylester als farbloses Destillat über. Neben ihm enthielt das Destillat noch geringe Mengen freie Säure, die wahrscheinlich von Zersetzungsprodukten herrührten. Nach dem Entfernen dieser sauren Bestandteile durch Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung zeigte der abgetrennte Stearinsäuremethylester Sdp._{0.5} 163° und Schmp. 38.5°. Nach der Verseifung mit Alkalihydroxyd wurde die freie Säure aus Alkohol in glänzenden Blättchen mit dem Schmp. 69.5° erhalten.

Isolierung eines dimeren Ölsäuremethylesters: Der in einer Glimentladung mit Fremdgasen behandelte Ester wurde bei 0.5 Torr destilliert. Nach dem Abddestillieren des Ölsäure- bzw. Stearinsäuremethylesters erhielt man bei einer Badtemp. von 250–270° eine konstant siedende Fraktion (15–25%). Bei nochmaliger Destillation hatte dieser Anteil den konstanten Sdp._{0.5} 255°. Das etwas blaßgelbliche ölige Produkt war ungesättigt; JZ. 42.4 (ber. 42.9), was dem halben Wert der Ausgangssubstanz (JZ. 83.6) entsprach. Das Mol.-Gew. wies etwa den doppelten Wert, 602.7, gegenüber 295 des Ölsäureesters auf. Die VZ. (198.5) war konstant geblieben.

(C₁₆H₃₆O₂)₂ (602.7) Ber. C 76.95 H 12.52 Gef. C 77.02 H 12.21.

Ozonisierung: 4.7 g des dimeren Ölsäuremethylesters wurden in 15 cm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und etwa 3 Stdn. unter Eiskühlung ozonisiert, bis eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff nicht mehr entfärbt wurde. Danach wurde das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende Produkt war ein rötlicher, in Äther leicht löslicher Sirup. Das Ozonid wurde hierauf mit dest. Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das in Wasser schwimmende Öl mit Äther aufgenommen und die äther. Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde bei etwa 14 Torr destilliert und bei 143–145° eine Fraktion gewonnen, die nach den gemessenen Daten (Sdp._{0.5} 252–253°; Schmp. 12°) Pelargonsäure sein mußte⁷⁾.

C₉H₁₈O₂ (159.4) Ber. C 68.35 H 11.40 Gef. C 68.29 H 11.37.

Obige Fraktion zeigte saure Eigenschaften; sie wurde mit Ammoniak abgesättigt und danach mit Calciumchlorid gefällt. Der weiße Niederschlag ließ sich aus heißem Methanol umkrystallisieren und wies den Schmp. 216° auf.

⁷⁾ Bei der Vakuumdestillation wurde teilweise eine weitere Fraktion im Bereich von 115–120° gefunden. Die gemessenen Werte ließen vermuten, daß es sich um Pelargonsäuremethylester handelt. Es ist jedoch nicht ohne weiteres einzusehen, wie diese Verbindung entstehen kann; der Aufklärung dieser Frage muß noch nachgegangen werden.