

536. O. Wallach und F. J. Pond: Ueber die Gewinnung einiger Ketone aus Propenyl-Verbindungen¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Göttingen].

(Eingeg. am 28. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Bei dem Studium ungesättigter Verbindungen der Terpenreihe erwies es sich wünschenswerth, nach bestimmten Richtungen zunächst das Verhalten von solchen Verbindungen festzustellen, welche ungesättigte Kohlenwasserstoffradicale von bekanntem Bau enthalten. Wir haben in erster Linie einige Substanzen untersucht, in welchen das Vorhandensein eines Propenyl-Radicals anzunehmen ist und zwar handelte es sich wesentlich darum, zu ermitteln, wie sich die Brom-Additionsproducte jener Verbindungen gegen alkoholisches Alkali verhalten würden.

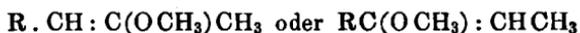
Wir erwarteten, dass aus den Bromiden:



bei der Behandlung z. B. mit Natriumäthylat sich entweder eines der ungesättigten Monobromide



oder eine entsprechende Methoxyl-Verbindung



bilden würde²⁾. Wir waren daher überrascht, bei den von uns eingehaltenen, gleich zu beschreibenden Versuchsbedingungen direct Ketone zu erhalten und zwar, wie sich bald herausstellte, Ketone von der Formel:



Ketonbildung aus Propylenverbindungen ist ja an sich nicht merkwürdig. Es ist lange bekannt, dass z. B. Propylenbromid, $CH_3CHBrCH_2Br$ beim Erwärmen mit Wasser und Bleioxyd Aceton liefert und durch Fittig's wichtige Arbeiten über die ungesättigten Säuren weiss man, dass aus entsprechenden gebromten Säuren sowohl Lactone als auch Ketonsäuren sich bilden können³⁾. Diese Reactionen waren aber stets unter ganz anderen als den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen ausgeführt. Die bisherigen Angaben in der Literatur heben sogar ausdrücklich hervor, dass Propylenbromid mit alkoholischen Alkali Monobrompropylen oder Allylen (also nicht Aceton) liefert.

¹⁾ Mitgetheilt in den Nachr. d. K. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen am 11. Mai 1895 (M. ph. K. S. 177.)

²⁾ Man vergl. hierzu u. a. Ann. d. Chem. 281, 129, 141.

³⁾ Ann. d. Chem. 208, 55.

Ehe der Mechanismus des erwähnten, eigenthümlichen Reactionsverlaufs erörtert wird, möge Einiges über die thatsächlichen Beobachtungen berichtet werden.

Verhalten des Anetholbibromids.

Das Anetholbibromid $C_6H_4(OCH_3) \cdot C_3H_5Br_2$, von dem wir bei unseren Versuchen ausgingen, wurde nach dem von Ladenburg angegebenen Verfahren¹⁾ dargestellt.

40 g Anethol wurden in 200 ccm Aether gelöst und in die stark gekühlte Lösung 48.6 g Brom unter beständigem Umschütteln sehr langsam eingetragen, bis die Farbe des Broms bestehen blieb. Die geringe Menge überschüssigen Broms wurde dann durch Schütteln der ätherischen Lösung mit schwefliger Säure entfernt und der Aether langsam verdunstet. Das Bibromid wurde so in glatt bei 64—65° schmelzenden weissen Nadeln gewonnen.

93 g dieses Anetholbromids wurden mit einer Auflösung von 14 g Natrium in 263 g Methylalkohol übergossen. Nachdem die erste heftige Reaction vorüber war, wurde die Masse noch etwa 3 Stunden im Wasserbad erwärmt. Dann wurde von der braun gefärbten Flüssigkeit, aus der sich eine grosse Menge Bromnatrium abgeschieden hatte, der Methylalkohol im Wasserbad abdestillirt und das zurückbleibende, gefärbte Oel durch Destillation mit Dampf gereinigt, das Destillat durch Calciumchlorid getrocknet und im Vacuum rectificirt. Bei 12 mm ging die Flüssigkeit zwischen 128—138° über, bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung zwischen 260—270°.

Bei der Behandlung mit Hydroxylamin wurde aus diesem Product ein Oxim erhalten, das beim Abkühlen fest wurde und beim Umkrystallisiren aus Alkoholäther in grossen, bei 74° schmelzenden Prismen sich ausschied.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N$.

Procente: C 67.03, H 7.26.

Gef. » » 67.21, 66.78, » 7.32, 7.33.

Es lag demnach das Oxim eines Ketons $C_6H_4(OCH_3)C_7H_5O$ vor. Von dem festen Oxim wurde aber etwa nur die Hälfte vom Gewicht des angewandten Rohöls gewonnen. Die von dem festen Oxim befreiten Laugen erwiesen sich jedoch noch stark stickstoffhaltig.

Aethylanisylketon, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COCH_2CH_3$.

Aus dem festen Oxim wurde nunmehr mit Hilfe verdünnter Schwefelsäure das Keton regenerirt und dieses mit Wasserdampf übergetrieben. Es bildet ein schwach, ähnlich wie Acetophenon riechendes Oel, das beim Abkühlen erstarrt, bei 26—27° schmilzt und bei 12 mm zwischen 136—139° siedet.

¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 8, 94. Diese Berichte 2, 372.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$.

Procente: C 73.17, H 7.31.

Gef. » » 73.00, 72.71, » 7.20, 7.46.

Für dies Keton aus dem Anethol erscheinen nun zwei Formeln möglich

1. $C_6H_4(OCH_3) \cdot CH_2COCH_3$ und 2. $C_6H_4(OCH_3)COCH_2CH_3$.

Um zwischen diesen beiden zu entscheiden, sind verschiedene Wege eingeschlagen. Zunächst der der Oxydation.

Aus einer Verbindung der Formel 1 sollte man bei der Oxydation lediglich das Entstehen von Annissäure und Essigsäure erwarten, während aus einer Verbindung der Formel 2 bei gelinder Oxydation auch eine Ketonsäure $C_6H_7(OCH_3)COCOOH$ entstehen könnte.

Je 1 g des Keton wurde in einer geräumigen Flasche mit einer Auflösung von 3 g Kaliumpermanganat und 1 g Kali in 300 ccm Wasser durchgeschüttelt und da die Oxydation in der Kälte zu langsam verlief, wurde vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt. Nach beendeter Reaction wurde vom Braunstein abfiltrirt und das Filtrat etwas eingeeengt, wobei sich ein auffallender Heliotropgeruch bemerklich machte. Beim Ansäuern der abgekühlten Flüssigkeit mit Schwefelsäure fiel eine nach dem Umkrystallisiren bei 183° schmelzende Säure aus, die sich als identisch mit Annissäure erwies. Die von dieser abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und in diesen ging eine zweite sehr lösliche Säure, die aus dem Aether in gelblich-weißen, niedrig schmelzenden Krystallen herauskam. Dieser Säure haftete der nach Heliotrop riechende Fremdkörper an. Um diesen zu entfernen, wurde durch Einleiten von Ammoniak in eine trockene ätherische Lösung der rohen Säure das Ammoniaksalz bereitet und aus diesem die Säure regenerirt, die nach dem Umkrystallisiren aus wenig warmem Wasser bei 75° schmolz.

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_4$.

Procente: C 60.00, H 4.44.

Gef. » » 60.15, 60.27, » 4.89, 4.85.

Es liegt also die Ketonsäure $C_6H_4(OCH_3)COCOOH$ vor und damit ist die Formel $C_6H_4(OCH_3)COCH_2CH_3$ für das Keton schon sehr wahrscheinlich gemacht, wenn auch noch nicht bewiesen. Der strenge Beweis dafür, dass nicht die Aceton-Gruppe $\cdot CH_2COCH_3$, sondern die Propionylgruppe $\cdot COCH_2CH_3$ in dem Keton enthalten ist, konnte nun in folgender Weise erbracht werden.

Das freie Keton, $C_6H_4(OCH_3)C_3H_5O$, und noch leichter das zugehörige Ketoxim werden bei schwachem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure angegriffen. Dabei tritt ein Geruch nach niederen Fettsäuren auf. Es wurde nun, um diese Säuren zu gewinnen, folgendermaassen verfahren.

5 g des bei 74° schmelzenden Oxims wurden in 10 ccm concentrirter Schwefelsäure eingetragen, nach erfolgter Lösung vorsichtig auf 200° erhitzt und durch die wieder erkaltete, mit Wasser versetzte Flüssigkeit Wasserdampf getrieben. Die dabei überdestillirende Säure wurde durch das Natronsalz in das Silbersalz übergeführt und dies analysirt.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Ag}$.

Procente: C 19.89, H 2.76, Ag 59.67.

Gef. » » 19.82, 20.07, » 2.89, 2.80, » 59.74, 59.78, 59.40.

Es lag also Propionsäure vor und diese kann sich nur aus einem Keton $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_3$ und nicht aus einem Keton $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{COCH}_3$ gebildet haben.

Das freie Keton zeigte genau dieselbe Spaltung. Bei der Analyse des aus der auftretenden Säure dargestellten Silbersalzes wurden gefunden

59.39 und 59.45 pCt. Ag.

Die Frage nach der Constitution des aus dem Anetholbibromid entstehenden Ketons ist damit vollkommen erledigt.

Es war nun noch zu untersuchen, ob nicht gleichzeitig etwas von der isomeren Verbindung sich gebildet habe. Das Auftreten eines flüssigen Oxims neben dem krystallisirten schien anfangs dafür zu sprechen. Es wurde daher aus den in einer Kältemischung nicht erstarrenden Antheilen des Oxims das Keton regenerirt. Das so erhaltene Product siedete aber innerhalb ziemlich weiter Grenzen und es war daraus schon zu schliessen, dass die nicht erstarrenden Antheile des Oxims vielleicht nur durch die Anwesenheit von Fremdkörpern in flüssigem Zustand erhalten wurden. Es fand das, wenigstens zum Theil, seine Bestätigung durch folgenden Versuch. Das unreine, aus dem flüssigen Oxim gewonnene Keton wurde mit Semicarbazid-Lösung durchgeschüttelt. Es schied sich nach einigem Stehen ein Semicarbazon aus, das nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 172—173° schmolz und bei der Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure ein erstarrendes, wieder bei 26° schmelzendes Keton gab, das mit dem aus festem Oxim abgeschiedenen identisch war.

Damit ist natürlich noch nicht entschieden, ob nicht vielleicht die flüssigen Oxim-Antheile auch eine stereoisomere Modification des festen bergen. Die Versuche sprechen aber dagegen, dass aus dem Anetholbibromid in grösserer Menge neben dem Keton $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{COC}_2\text{H}_5$ ein chemisch Isomeres sich gebildet haben sollte.

Es blieb nunmehr der Reactionsverlauf aufzuklären, der zur Bildung des Ketons führte.

Ob Natriummethylat oder Aethylat bei der Umsetzung des Anetholbromids in Anwendung kam, blieb sich für das Endresultat gleich. Ein quantitativ durchgeführter Versuch lehrte ferner, dass

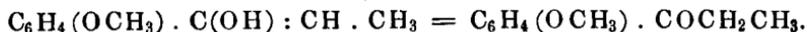
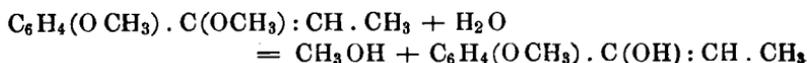
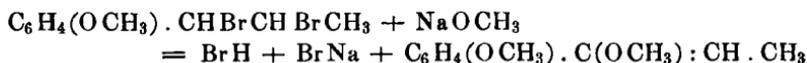
bei der Umsetzung fast alles Brom aus dem angewandten Product in Form von Bromalkali abgespalten wurde. Die intermediäre Bildung eines Monobromids, das dann durch Wasserdampf hätte zerlegt werden können, war also nicht anzunehmen. Andererseits war durch die Anordnung des Versuchs bei der ersten Umsetzung das Wasser soweit ausgeschlossen, dass ein directer Austausch von Brom gegen Hydroxyl oder Sauerstoff auch als ausgeschlossen betrachtet werden konnte. So blieb also als einzig mögliche Annahme die übrig, dass zuerst einer der erwarteten Aether (s. o.) und zwar



entstanden sei, der unter der nachfolgenden Einwirkung der Wasserdämpfe dann in das Keton überging.

Das Zutreffende dieser Auffassung ging aus folgendem Verhalten des Reactionsproductes hervor. Wenn der bei der Umsetzung des Bibromids mit Alkoholat entstandene Körper vor der Behandlung mit Wasserdampf durch Destillation im Vacuum vom überschüssigen Alkohol befreit und dann rectificirt wurde, so erhielt man ein Oel, das in einer Kältemischung weder erstarrte, noch direct ein Oxim lieferte. Wurde dieses Oel aber in zugeschmolzener Röhre mit Wasser erhitzt, so erstarrte das dabei resultirende Oel beim Abkühlen vollständig zu dem Keton. Im Wasser aber liess sich Alkohol nachweisen.

Damit ist der Gang der Reaction völlig durchsichtig geworden. Das alkoholische Alkali spaltet ganz normaler Weise aus dem Bibromid 1 Mol. Bromwasserstoff ab und ersetzt das zweite Bromatom gleichzeitig durch Methoxyl oder Aethoxyl. Die so entstehenden ungesättigten Aether werden aber schon in Berührung mit Wasserdampf verseift und der nun gebildete ungesättigte Alkohol lagert sich wieder — normaler Weise — sofort in das Keton um. Für Anetholdibromid und Natriummethylat würde der Reactionsverlauf sich mithin durch folgende Gleichungen wiedergeben lassen:



Wie aus den folgenden Beispielen hervorgehen wird, verläuft die Reaction bei Anwendung anderer ein Propenylradical enthaltender aromatischer Verbindungen ganz analog. Insbesondere tritt als beachtenswerthe Gesetzmässigkeit hervor, dass immer das zum Methyl des Propylens in der α -Stellung stehende Brom-Atom als Bromwasserstoff eliminirt, das in der β -Stellung stehende

substituiert wird. Die resultirenden Ketone tragen daher alle das Carbonyl benachbart zum aromatischen Radical.

Keton, $C_6H_3[(O)_2CH_2].COCH_2CH_3$ aus Isosafrol.

Das zu den Versuchen nöthige Isosafrol wurde nach den vorliegenden Angaben ¹⁾ bereitet und als eine zwischen 245—246° siedende, mit salpetriger Säure sich leicht zu einem festen Nitrit vereinigende Flüssigkeit erhalten.

Isosafroldibromid ²⁾, $C_6H_3[(O)_2CH_2].CHBrCHBrCH_3$, stellten wir genau nach dem beim Anethol eingeschlagenen Verfahren dar und erhielten es in Form eines farblosen Oels. Die Verarbeitung geschah auch ganz so, wie eben für das Anetholbromid angegeben worden ist.

35 g des Bromids wurden mit einer Auflösung von 10 g Natrium in 140 g Methylalkohol 5 Stunden erhitzt, der Alkohol aus dem Wasserbad möglichst abdestillirt und das Reductionsproduct dann mit Dampf übergetrieben.

Das so gewonnene Oel gab bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein in schönen, farblosen, rhombischen Prismen krystallisirendes Oxim vom Schmp. 104° und der Formel $C_6H_3(O)_2CH_2.C(NO)C_2H_5$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}O_3N$.

Procente: C 62.17, H 5.70.

Gef. » » 62.29, 61.83, » 5.95, 6.07,

Aus dem Oxim wurde durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure das Keton, $C_6H_3(O)_2CH_2.COCH_2CH_3$, in Freiheit gesetzt.

Das reine Keton siedet bei 13 mm zwischen 153—154° und schmilzt bei 39°. Es besitzt einen nur schwachen, ketonartigen Geruch.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$.

Procente: C 67.41, H 5.61.

Gef. » » 66.82, » 5.68.

Die Stellung des Sauerstoffatoms wurde wiederum durch Spaltung der Verbindung mit Hülfe concentrirter Schwefelsäure ermittelt. Das Oxim lieferte dabei eine Säure, deren Silbersalz die Zusammensetzung des Silberpropionats aufwies.

Analyse: Ber. für $C_3H_5O_2Ag$.

Procente: Ag 59.67.

Gef. » » 59.44, 59.69.

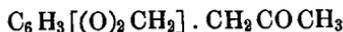
Ein Keton aus Isosafrol von der eben angegebenen Zusammensetzung und dem Schmp. 38° ist nun schon bekannt. Angeli ³⁾ er-

¹⁾ Ciamician und Silber, diese Berichte 23, 1159. Eykman, ebenda 23, 355. Angeli, Centralbl. 1893, II, 48.

²⁾ Bisher scheint blos ein Tribromid bekannt zu sein. S. diese Berichte 23, 1163.

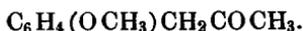
³⁾ Diese Berichte 25, 1958. Gazz. chim. 222, 481.

hielt ein solches Keton, indem er das Additionsproduct von Isosafrol zu Salpetrigensäure einer Reihe von Operationen unterwarf. Angeli schreibt seinem Keton aber die Formel



zu. Diese Auffassung ist nun wahrscheinlich irrtümlich und es ist bei der Aehnlichkeit der angegebenen Eigenschaften für die auf verschiedenem Wege erhaltenen Verbindungen wohl anzunehmen, dass auch in dem von Angeli erhaltenen Keton das Sauerstoffatom dem aromatischen Kern zunächst steht. Ein Spaltungsversuch wird das sehr schnell entscheiden können.

Dasselbe gilt beiläufig von einem von Tönnies¹⁾ aus dem Anetholnitrit erhaltenen Keton, dem er die Formel giebt:



Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch diese Verbindung mit der erst beschriebenen identisch ist, wenn sie auch Tönnies als ein Oel beschreibt.

Keton, $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COCH}_2\text{CH}_3$, aus Aethylisoeugenol.

Das für die Versuche nöthige Aethyleugenol wurde nach dem Verfahren von Wassermann²⁾ bereitet, aber unter Anwendung von alkoholischem Kali. 76 g Eugenol, 26 g Kali, 60 ccm Alkohol und 50 g Bromäthyl wurden bis zur Beendigung der Reaction erwärmt. Als zweckmässig erwies es sich auch, das entstandene Aethyleugenol nicht durch Wasser zu fällen, sondern durch Dampfdestillation zu reinigen. Die Umwandlung in Isoäthyleugenol erfolgte nach der Vorschrift von Eykman³⁾ und Angeli⁴⁾. Es wurde vom Schmelzpunkt 63° erhalten.

Das Isoäthyleugenoldibromid war leicht nach dem für die Gewinnung von Anetholdibromid angegebenen Process herzustellen. Das Präparat stellte bei 100° schmelzende, seidige, weisse Nadeln vor und wurde genau in der für die analogen Substanzen beschriebenen Weise mit Natriummethylat in Umsetzung gebracht. Das vom Alkohol befreite Reactionsproduct war tief gefärbt und mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig. Es wurde daher nach der Behandlung mit Dampf mit Aether extrahirt und im Vacuum destillirt. Die bei 13 mm bei 155° übergende, hell gefärbte Flüssigkeit setzte bald bei 62° schmelzende Krystalle eines Ketons ab. Die Flüssigkeit wurde nun mit Hydroxylamin versetzt und auf diese Weise reichliche Mengen weisser, bei 114° schmelzender Nadeln erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2984.

²⁾ Ann. d. Chem. 179, 375.

³⁾ Diese Berichte 23, 855.

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1893, 48. Gazz. chim. 232, 101.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)C(NO_2)C_2H_5$.

Procente: C 64.57, H 7.62.

Gef. » » 63.92, 64.33, » 7.91, 7.80.

Die Verbindung stellt also das gesuchte Ketoxim vor.

Aus dem reinen Oxim konnte nun leicht das reine Keton, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)COCH_2CH_3$, mit Hilfe von Schwefelsäure regeneriert werden. Es bildet, aus Aether krystallisirt, sehr schöne, farblose, trikline Prismen vom Schmp. 62° , die merkwürdiger Weise fast geruchlos sind.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$.

Procente: C 69.23, H 7.69.

Gef. » » 68.81, 68.83, » 8.06, 8.05.

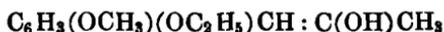
Das Semicarbazon des Ketons wurde in Form weisser, bei 175° schmelzender Nadeln erhalten.

Bei der Oxydation lieferte es eine bei 190° schmelzende schwerlösliche und eine in Wasser leicht lösliche, bei etwa $64-65^\circ$ schmelzende Säure (wahrscheinlich eine Ketonsäure), die aber noch nicht näher untersucht wurden.

Die wesentlichsten Resultate der vorstehenden Arbeit sind, wie oben angegeben, bereits vor einem halben Jahre anderenorts veröffentlicht worden.

Im letzten Hefte der Berichte finden wir eine Arbeit von C. Hell und B. Portmann¹⁾ über Derivate des Isoeugenols, in welcher diese Chemiker mittheilen, dass sie einige Bibromide von Propenylverbindungen der Einwirkung von alkoholischem Alkali unterworfen haben.

Aus Aethylisoeugenol und Natriumäthylat²⁾ erhielten sie ein Product, das nach der Behandlung mit verdünnten Säuren eine bei $56-57^\circ$ schmelzende Substanz lieferte³⁾, der sie die Formel



zuschreiben, die aber unzweifelhaft mit dem eben beschriebenen, in reinem Zustand bei 62° schmelzenden Keton



identisch ist.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2088.

²⁾ Wir haben zum näheren Studium der Reaction meist Methylat verwendet, weil, wie ich mehrfach bei anderer Gelegenheit angegeben habe, dieses bei der Umsetzung von Bromiden glatter zu reagiren pflegt als Aethylat.

W.

³⁾ loc. cit. S. 2091.

Ebenso dürften sich die genannten Chemiker davon überzeugen, dass auch das von ihnen aus Methylisoeugenol auf entsprechendem Wege erhaltene krystallisirte Product nicht, wie sie annehmen, eine Hydroxylverbindung, sondern auch ein Keton ist, dessen Carbonylsauerstoff nicht in der α -, sondern in der β -Stellung zum Methyl steht.

537. J. Traube: Ueber das Molekularvolumen.

[9. Abhandlung.]

(Eingegangen am 29. October.)

In einer Reihe von Mittheilungen ¹⁾ wurde von mir über eine Volumconstante berichtet, welche durch folgenden Ausdruck wiedergegeben wird:

$$v_m = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta}.$$

Es bezeichnet m das Molekulargewicht einer in Wasser gelösten Substanz, aq ist die Anzahl Gramme Wasser, welche auf 1 Gramm-Molekulargewicht des gelösten Stoffes in der Lösung enthalten ist, d und δ sind die Dichte der Lösung bezw. des Wassers.

Jene in Cubikcentimetern gemessene Constante wurde von mir als molekulares Lösungsvolumen bezeichnet.

Das molekulare Lösungsvolumen erwies sich nicht gleich dem Molekularvolumen des gelösten Stoffes, da δ — die Dichte des Wassers als solches — nicht die Dichte des Wassers in der Lösung ist.

Das Wasser erfährt in verdünnten Lösungen stets eine Contraction.

Diese Contraction ist aber pro Gramm-Molekulargewicht beliebiger Stoffe gleich gross und zwar nach neueren Bestimmungen ²⁾ = 13.5 ccm.

Diese letztere Grösse wird von mir als Molekularcontraction in Wasser bezeichnet. Wird um ihren Werth das molekulare Lösungsvolumen vermehrt, so würde sich das Molekularvolumen ergeben.

Das Molekularvolumen wäre demnach:

$$V_m = v_m + 13.5 = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta} + 13.5.$$

¹⁾ Vergl. diese Berichte 25, 2524, 27, 3173 und 3179; 28, 410 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 1 (1892), 8, 12, 77, 323 und 338, 1895.

²⁾ Dieser Werth ist an Stelle des früher vorläufig bestimmten Werthes = 12.2 einzuführen. Möglicherweise ist derselbe auch noch um 1 bis 2 Einheiten zu klein.