

Aus dieser Tabelle sieht man, wie die Exaltationen, angefangen vom β -Dihydro-limonen, welches eine doppelte Bindung in der Seitenkette hat, bis zum Caran, das einen Dreiring am Sechsring hat, allmählich steigen. Die größte Molekularrefraktion und Molekulardispersion besitzt das letzte Molekül. Für das Tanacetan, das einen Dreiring am Fünfring hat, ergibt sich schon ein Inkrement von 0.67 (D-Linie), für das Caran aber ein größeres von 0.93. Etwa dasselbe Inkrement wurde beim Caron beobachtet (ca. 0.85).

Die Wichtigkeit der Darstellung des Carans ergibt sich auch daraus, daß wir jetzt imstande sind, mit größerer Beweiskraft folgenden Schluß zu ziehen:

Die Inkremente, welche bei Molekülen mit Dreiringen beobachtet werden, sind nicht auf die Nachbarstellung einer Keto- oder andren Gruppe, wie es früher angenommen wurde, sondern auf den Dreiring selbst zurückzuführen.

Breslau, Technische Hochschule, Ende Januar 1914.

57. Guido Goldschmiedt: Bemerkungen zur »Notiz zur Methoxyl-Bestimmung« von R. I. Manning und M. Nierenstein.

[Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.]

(Eingegangen am 26. Januar 1914.)

Zu der im Titel genannten, S. 3983 dieser Berichte 46 [1913], veröffentlichten »Notiz« möchte ich nachstehende Bemerkungen machen: Die Autoren behaupten, die Anwendung eines Zusatzes von Essigsäure-anhydrid, welcher zuerst von Herzig¹⁾ für jene Fälle empfohlen worden ist, in welchen zu kleine Methoxylzahlen erhalten werden, sei unzulässig, weil Essigsäureanhydrid allein mit Jodwasserstoff gekocht, »wägbare Jodsilbermengen« liefere.

Zur Erhärtung dieser Behauptung wird das Ergebnis zweier Blindversuche mitgeteilt, wonach, wenn ich die etwas unklare Ausdrucksweise nicht mißverstanden habe, nach 4-mal 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem, also im ganzen 6-stündigem Kochen der vorschriftsmäßigen Mengen »Essigsäureanhydrid« und »Jodwasserstoff (Zeisel)« 0.0794 g. bzw. 0.0565 g Jodsilber zur Wägung gebracht werden konnten.

Auf Grund reicher Erfahrungen auf diesem Gebiete bin ich in der Lage, den Beobachtungen der Autoren auf das Entschiedenste widersprechen zu können, d. h. zu erklären, daß reines Essigsäure-

¹⁾ M. 9, 544 [1888].

anhydrid mit dem Zeiselschen Jodwasserstoff in einem Methoxyl-Bestimmungsapparate, der die Bürgschaft bietet, daß weder Spuren von Jod, noch solche von Jodwasserstoff in die Silberlösung gelangen, ohne irgend welche Gefahr für das Resultat der Bestimmung stundenlang gekocht werden können.

Schon vor 25 Jahren hat dies übrigens Herzig¹⁾ in der von Manning und Nierenstein selbst zitierten Abhandlung ausdrücklich hervorgehoben, und derselbe Forscher hat im Vereine mit Pollak die gleiche Tatsache auch an anderer Stelle²⁾ nochmals mitgeteilt, wo er nachwies, daß »Acetyl-ellagsäure mit 15 ccm Jodwasserstoff (spez. Gew. 1.77) und 2 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.96) sechs Stunden am Zeiselschen Apparat gekocht, keine Trübung der vorgelegten Silbernitrat-Lösung verursacht habe.« Von der Harmlosigkeit des Essigsäureanhydrids habe auch ich mich im Laufe der Jahre in zahlreichen Fällen immer wieder überzeugen können. Obwohl ich daher keine Ursache hatte, an der Richtigkeit von Herzigs und an jener meiner eigenen Beobachtungen zu zweifeln, habe ich doch meinen Assistenten, Hrn. Dr. E. Pollitzer, veranlaßt, die Angelegenheit neuerdings zu untersuchen. Es wurden je 1 ccm Essigsäureanhydrid mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Zeisel spez. Gew. 1.7) gekocht, wobei der von H. Meyer³⁾ angegebene Apparat benützt worden ist, welcher ohne Kühlung arbeitet, bei welchem aber der die Jodiddämpfe mit sich führende Kohlendioxydstrom durch Wasser, in welchem sich etwas roter Phosphor befindet, gewaschen wird.

Bei den 5 Versuchen war die Kochdauer 5 Stdn. 20 Min. bzw. 5 Stdn. 40 Min., 9 Stdn. 18 Min., 11 Stdn. und 12 Stdn. 20 Min. Abgesehen von dem spurenweise stets auftretenden, geringen, schwarzen Beschlag von Phosphorsilber, der in Salpetersäure löslich ist, blieb die vorgelegte Silberlösung stets klar, und nur eine sehr schwache Opalescenz zeigte sich bei ihrem Verdünnen mit Wasser. Es wurde nun noch konzentriertere Jodwasserstoffsäure verwendet, als in den obigen Versuchen, d. h. 10 ccm Säure (spez. Gew. 1.7) + 2 ccm solcher (spez. Gew. 1.9) in einem Falle 6 Stdn., in einem zweiten 6 Stdn. 45 Min. mit 1 ccm Anhydrid gekocht; auch hier ergab sich nur eine erst beim Verdünnen der Silberlösung erscheinende minimale Trübung, die für das Ergebnis einer Methoxylbestimmung ganz belanglos wäre; sie betrug nach Klärung der Flüssigkeit abfiltriert 0,006 g Jodsilber. In einem zweiten Falle betrug die Menge der beim Verdünnen entstehenden Trübung 0,003 g Jodsilber.

Diese Beträge überschreiten die Fehlergrenze der Methoxyl-Bestimmung keineswegs.

Manning und Nierenstein bezeichnen auch den Zusatz von Phenol, welchen Weishut für den gleichen Zweck vorgeschlagen

¹⁾ M. 9, 544 [1888]. ²⁾ M 29, 273 [1908]. ³⁾ M. 25, 1213 [1904].

bat, als unzulässig, weil »auch hier bei längerem Erhitzen wägbare Silberjodidmengen entstehen.« Weishut¹⁾ hat seine Untersuchung unter meinen Augen ausgeführt, und das Verfahren ist in meinem Laboratorium auch von andren häufig benützt worden. Ich kann bezeugen, daß auch hier bei wiederholten Blindversuchen niemals eine Trübung der Silberlösung eingetreten ist. Trotzdem habe ich Hrn. Dr. Pollitzer ersucht, auch solche Versuche neuerdings anzustellen und es war für uns nicht überraschend, daß sie zu demselben Ergebnisse führten, wie die vorhergegangenen.

2 ccm Phenol wurden mit 10 ccm Jodwasserstoff (spez. Gew. 1.7) 5 Stdn. 25 Min., 6 Stdn., 10 Stdn. 11 Min., 11 Stdn. gekocht. In allen Fällen war die Silberlösung klar geblieben, schwache Opalescenz zeigte sich nach dem Verdünnen.

Bei dem letzten Versuche (11-stündige Kochdauer) wurde das ausgeschiedene Jodsilber nach dem Absetzen gewogen; es betrug 0.0062 g. Ähnliches zeigte sich, als den 10 ccm Jodwasserstoff (spez. Gew. 1.7) 2 ccm Säure (spez. Gew. 1.9) zugesetzt wurde, es wurden hierbei beim:

- | | | | |
|----|---------------------------------|----------|------------|
| 1. | Versuch nach 6-stündigem Kochen | 0.0055 g | Jodsilber, |
| 2. | » » 9 » » | 0.0033 » | » |
| 3. | » » 6 » » | 0.0054 » | » |

erhalten.

Es kann daher nicht in Abrede gestellt werden, daß bei längerer Kochdauer sowohl von Essigsäureanhydrid als von Phenol mit Jodwasserstoff sehr kleine Mengen Silberjodid entstehen, die aber von ganz anderer Größenordnung sind, als die von Manning und Nierenstein beobachteten und die das Resultat der Bestimmungen nicht soweit beeinflussen können, daß deren Zuverlässigkeit in Frage gestellt würde.

Dr. Pollitzer hat übrigens festgestellt, daß bei einem Blindversuche, in welchem Jodwasserstoffsäure (10 ccm spez. Gew. 1.7 + 2 ccm spez. Gew. 1.9) nach sechsstündigem Kochen die vorgelegte, klargebliebene Silberlösung nach der Verdünnung mit Wasser, Opalescenz von schätzungsweise gleicher Intensität, wie in den im Vorstehenden beschriebenen Fällen, zeigte.

Welches die Ursache der abweichenden Erfahrungen Mannings und Nierensteins gewesen ist, kann ich natürlich nicht sagen. Möglicherweise haben sich die Genannten des Perkinschen²⁾ oder des Hesseschen³⁾ Apparates bedient, über welche ich zwar keinerlei eigene Erfahrungen besitze, von welchen man aber doch vermuten könnte, daß sie beträchtlichere Mengen Jodwasserstoff während an-

¹⁾ M. 33, 1165 [1912].

²⁾ P. Ch. S. 19, 239 [1903].

³⁾ B. 39, 1142 [1906].

dauernder Erhitzung in die Silberlösung gelangen lassen könnten, denn sie sind nicht mit einem Waschgefäße für den durch den Apparat streichenden Gasstrom versehen.

Unter allen Umständen möchte ich die Fachgenossen auffordern, sich durch die Warnung von Manning und Nierenstein nicht bestimmen zu lassen, auf die bewährten Hilfsmittel — Zusatz von Essigsäureanhydrid oder Phenol —, die bei vielen Substanzen allein brauchbare Methoxyl-Bestimmungen ermöglichen, zu verzichten, sondern sie vielmehr mit vollem Vertrauen in ihre Zuverlässigkeit zu benützen.

58. Arthur Rosenheim und Eitel Dehn: Cyanide des Wolframs. Eine Abweichung von der Valenzregel.

[IX. Mitteilung über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs¹⁾.]

(Eingegangen am 26. Januar 1914; vorgetragen in der Sitzung vom 26. Januar 1914 von Hrn. Rosenheim.)

Die Darstellung gut charakterisierter Komplexverbindungen der niedrigen Wertigkeitsstufen des Wolframs scheiterte bisher meist an der Schwierigkeit, konzentrierte Lösungen der Wolframsäure zur Reduktion zu gewinnen. Während die Molybdänsäure in Halogenwasserstoffsäuren sehr leicht löslich ist und in diesen Lösungen ohne Schwierigkeit elektrolytisch bis zum dreiwertigen Molybdän sich reduzieren läßt, kann man von der Wolframsäure höchstens 0.73-prozentige Lösungen in wäßriger und ca. 10.5-prozentige in alkoholischer Chlorwasserstoffsäure herstellen. Diese Lösungen kann man allerdings auch elektrolytisch reduzieren²⁾; doch sind sie dann zu verdünnt, um sich zur Darstellung der meist leicht löslichen Komplexsalze zu eignen.

In neuester Zeit hat O. Olsson³⁾ durch Behandlung von Kaliumwolframat mit rauchender Salzsäure 3—4-prozentige Wolframsäurelösungen darstellen können. Trotzdem diese Lösungen metastabil sind und bei längerem Stehen den größten Teil der gelösten Wolfram-

¹⁾ VIII. Mitteilung; Z. a. Ch. **66**, 1 [1910].

²⁾ Vergl. A. Rosenheim und R. Bernhardt-Grison: Die Elektroreduktion der Wolframsäure. Ber. des 7. Internationalen Kongresses für angew. Chem., London 1909, Sektion 20. Ausführlichere Angaben über die kathodische Reduktion der Wolframsäure von A. Rosenheim und R. Bilecki werden demnächst an anderer Stelle veröffentlicht.

³⁾ B. **46**, 566 [1913].