

117. K. v. Auwers: Spektrochemische Mitteilungen:

I. Polyketoverbindungen. II. Allene und Ketene.

III. Zur spektrochemischen Praxis.

(Eingegangen am 26. März 1918.)

I. Polyketoverbindungen.

Bei der Untersuchung des Dioxal-malonesters (vergl. die zweitvoranstehende Mitteilung) war u. a. auch die Frage zu prüfen, ob bei einem Körper von der Struktur $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Exaltationen der spezifischen Refraktion und Dispersion zu erwarten seien, und in welcher Höhe etwa. Das Molekül enthält nämlich zweimal die doppelt gestörte Konjugation

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\underset{\text{O}}{\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5.$$

Brühl¹⁾ nahm zwar an, daß zwei konjugierte Carbonylgruppen keinen exaltierenden Einfluß auf das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen ausüben, doch hat bereits Eisenlohr²⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß diese Ansicht nicht streng zutrifft; nur ist die Wirkung jener Atomgruppierung verhältnismäßig gering und wird durch die fast stets vorhandenen Störungen noch weiter abgeschwächt, so daß sie praktisch wenig ins Gewicht fällt.

Als Beispiele mögen das Diacetyl und der Oxalsäure-diäthylester genügen, deren spektrochemische Konstanten bereits mehrfach bestimmt worden sind und nochmals nachgeprüft wurden.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta=\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	+ 0.42	+ 0.41	+ 9 %	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\underset{\text{O}}{\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	+ 0.27	+ 0.27	+ 4 %	+ 4 %

Das Diacetyl mit den weniger störend wirkenden Methylgruppen weist deutliche Exaltationen auf, während die kräftiger störenden Äthoxylgruppen im Oxalester die Anomalie nahezu zum Verschwinden bringen, was mit zahlreichen anderen Beobachtungen im Einklang steht.

Selbst wenn man annehmen wollte, daß in dem *C,C*-Dioxal-malonester die optische Wirkung der beiden konjugierten Gruppen sich verdoppelt, was nach Analogien nicht gerade wahrscheinlich ist, würden die Exaltationen der Verbindung nicht die tatsächlich gefundenen Beträge erreichen. Namentlich die starke Erhöhung des Zerstreuungsvermögens — rund 28 % — schließt die oben gegebene Formel aus und läßt den Körper als ungesättigten *O*-Ester erkennen.

1) B. 40, 1153 [1907].

2) Spektrochemie organ. Verb., S. 128 [1912].

Im Anschluß daran war es von Interesse, festzustellen, ob die Nachbarschaft von drei Carbonylgruppen, also das System $R-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-R$, eine stärkere spektrochemische Wirkung auszuüben vermöge.

Es wurden zu diesem Zweck der α,β -Diketo-buttersäure-äthylester und der Oxo-malonsäure-diäthylester untersucht, denen noch der Dioxo-bernsteinsäure-diäthylester¹⁾ mit vier aufeinander folgenden Carbonylgruppen angereicht wurde. Die Bestimmungen an diesen Verbindungen leiden an einer gewissen Unsicherheit. Erstens sind alle diese Polyketoderivate in hohem Maße hygroskopisch und ziehen schon während der Untersuchung etwas Wasser an. Zweitens aber scheinen manche von ihnen auch unter vermindertem Druck nicht ganz unverändert überzugehen. So schwanken die für Dichte und Brechungsindices gefundenen Werte zum Teil, besonders beim Dioxo-bernsteinsäureester, nicht unerheblich, doch dürfen immerhin die aus den verschiedenen Bestimmungen gewonnenen Mittelwerte, die in die folgende Zusammenstellung eingesetzt sind, als hinreichend genau für Vergleiche angesehen werden.

Die Dispersion konnte leider nur beim Oxo-malonester und bei diesem auch nur für $n_\beta - n_\alpha$ bestimmt werden, da diese Substanzen intensiv gelb und orange gefärbt sind.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
$\text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	+ 0.60	+ 0.60	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	+ 0.50	+ 0.49	+ 9%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	+ 0.68	+ 0.68	—

Der Einfluß des dritten und vierten Carbonyls ist unverkennbar, denn die Exaltationen sind merklich gesteigert, doch bleibt die Gesamtwirkung der Anhäufung von Ketogruppen verhältnismäßig schwach; namentlich das Zerstreuungsvermögen wird wenig von ihr berührt.

Ähnlich ist die Wirkung, wenn Carbonylgruppen in Nachbarschaft zu einer bereits vorhandenen Konjugation $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$ treten. Folgende Reihe gibt ein gutes Bild davon, wobei jedoch wieder zu bemerken ist, daß die Beobachtungen an dem sehr hygroskopischen Triketon nicht ganz sicher sind.

¹⁾ Für gütige Überlassung von Vergleichspräparaten der beiden Oxidicarbonsäureester sage ich Hrn. R. Anschütz verbindlichsten Dank.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	+ 0.60	+ 0.65 ¹⁾
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	+ 1.01	+ 1.05
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	+ 1.37	+ 1.45

Da die beiden Polyketone wegen ihrer starken Färbung keine Bestimmung ihrer Dispersion gestatteten, wurden noch zwei Derivate des Diketons untersucht, bei denen wenigstens eine Messung der Linie H_β möglich war. Zum Vergleich sind wieder die $E\Sigma$ -Werte für das entsprechende Monoketon beigefügt.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	+ 0.89	+ 0.94	+ 54 % ²⁾
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	+ 1.27	+ 1.35	+ 80 %
$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	+ 1.46	+ 1.58	+ 78 %

Als Gegenstück zu den aliphatischen Ketocarbonsäureestern diene schließlich der Phenyl-glyoxylsäure-äthylester, der spektrochemisch mit dem Phenyl-isopropyl-keton oder dem Benzoesäure-äthylester in Vergleich gestellt werden kann.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	+ 0.51	+ 0.53	+ 28 %	+ 31 % ³⁾
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	+ 0.43	+ 0.49	+ 26 %	+ 26 % ⁴⁾
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	+ 0.89	+ 0.94	+ 46 %	+ 52 %

Überall sieht man ungefähr die gleiche Wirkung des zutretenden Carbonyls; bemerkenswert ist besonders die beträchtliche Steigerung

¹⁾ B. 45, 2765 [1912].

²⁾ A. 408, 225 [1915].

³⁾ B. 45, 2765 [1912].

⁴⁾ J. pr. [2] 84, 36 [1911].

der Anomalie des Zerstreungsvermögens, die bei dem Übergang des Systems —C=C—C=O in die gekreuzte Konjugation $\text{—C=C—}\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{—C=O}$

auftritt, da sie nach dem Verhalten der Polyketoverbindungen ohne Äthylen-Doppelbindung nicht vorauszusehen war.

Insgesamt ergeben die besprochenen Versuche, daß eine einfache Konjugation $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{—}$ stets Exaltationen hervorruft, die jedoch meist unbedeutend sind und auch durch den Zutritt weiterer Carbonyle nur mäßig gesteigert werden, während die Verbindung jener Atomgruppierung mit einer Kohlenstoffdoppelbindung ein konjugiertes System darstellt, dem recht beträchtliche Exaltationen sowohl der Refraktion wie der Dispersion eigen sind.

Versuche.

Diacetyl, $\text{CH}_3\text{.CO.CO.CH}_3$ (86.05).

Ein Kahlbaumsches Präparat wurde über Chlorcalcium getrocknet und bis zum konstanten Siedepunkt rektifiziert.

$d_4^{18.45} = 0.9809$. — $d_4^{20} = 0.975$; Brühl¹⁾: 0.979; Nasini und Anderlini²⁾: 0.976^{*3)}; Fittig, Daimler und Keller⁴⁾: 0.973^{*}. — $n_a = 1.39324$, $n_D = 1.39525$, $n_\beta = 1.40128$ bei 13.45°. — $n_D^{20} = 1.3923$; Brühl: 1.3926; Nasini und Aderlini: 1.3917.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ "	20.59	20.69	0.35
Gef.	20.95	21.04	0.38
EM	+ 0.36	+ 0.35	+ 0.03
EΣ	+ 0.42	+ .041	+ 9%

Oxalsäure-diäthylester, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (146.08).

Ein käufliches Präparat wurde von Säure befreit, getrocknet und rektifiziert.

$d_4^{15.75} = 1.0834$. — $d_4^{20} = 1.080$; Brühl⁵⁾: 1.079; Perkin sen.⁶⁾: 1.080. — $n_a = 1.41078$, $n_D = 1.41275$, $n_\beta = 1.41825$, $n_\gamma = 1.42271$ bei 15.75°. — $n_D^{20} = 1.4108$; Brühl: 1.4104.

¹⁾ J. pr. [2] 50, 140 [1894].

²⁾ G. 24, I 161 [1894].

³⁾ Ein Sternchen bei einer Zahl bedeutet, daß sie durch Umrechnung aus den Originaldaten gewonnen ist.

⁴⁾ A. 249, 202 [1888].

⁵⁾ A. 203, 27 [1880].

⁶⁾ Soc. 77, 287 [1900].

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O_2 \cdot O_2''$	33.06	33.21	0.52	0.82
Gef.	33.46	33.60	0.54	0.85
EM	+ 0.40	+ 0.39	+ 0.02	+ 0.03
EΣ	+ 0.27	+ 0.27	+ 4 %	+ 4 %

α, β -Diketo-buttersäure-äthylester, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2 C_2H_5$ (144.06).

Der Körper wurde nach der Vorschrift von Bouveault und Wahl¹⁾ dargestellt. Das goldgelbe Öl siedete unter 23 mm Druck bei 77—80°; angegeben ist Sdp.₂₃ = 80°.

$d_4^{15.8} = 1.1289$. — $d_4^{20} = 1.125$. — $n_\alpha = 1.41993$, $n_D = 1.42210$ bei 15.8°.

	M_α	M_D
Ber. für $C_6H_8O \cdot O_3''$	31.43	31.58
Gef.	32.29	32.44
EM	+ 0.86	+ 0.86
EΣ	+ 0.60	+ 0.60

Oxo-malonsäure-diäthylester, $CO(CO_2 C_2H_5)_2$ (174.08).

Zur Untersuchung kamen eine von Hrn. R. Anschütz über- sandte Probe, die zuvor frisch im Vakuum destilliert wurde (I), und ein Präparat, das nach dem Verfahren von Curtiss²⁾ im hiesigen Institut dargestellt worden war. Um die Einheitlichkeit dieses zweiten Produktes zu prüfen, destillierte man es nach der Untersuchung noch- mals im Vakuum und wiederholte die Bestimmungen (IIa und IIb).

I. Sdp.₁₉ = 105—107°; Anschütz und Parlato³⁾: Sdp.₁₄ = 100—101°. — $d_4^{15.6} = 1.1419$. — $d_4^{20} = 1.138$; Anschütz und Parlato: 1.131*. — $n_\alpha = 1.41626$, $n_D = 1.41865$, $n_\beta = 1.42439$ bei 15.6°. — $n_D^{20} = 1.4167$.

IIa. $d_4^{13.4} = 1.1333$. — $d_4^{20} = 1.127$. — $n_\alpha = 1.41750$, $n_D = 1.41964$, $n_\beta = 1.42570$ bei 13.4°. — $n_D^{20} = 1.4167$.

IIb. $d_4^{13.1} = 1.1338$. — $d_4^{20} = 1.127$. — $n_\alpha = 1.41710$, $n_D = 1.41919$, $n_\beta = 1.42521$ bei 13.1°. — $n_D^{20} = 1.4161$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O_2 \cdot O_2''$	37.66	37.84	0.60
Gef. { I	38.28	38.47	0.65
IIa	38.67	38.84	0.66
IIb	38.62	38.79	0.66
EM (Mittel aus IIa u. IIb)	+ 0.99	+ 0.98	+ 0.06
EΣ (» » » » »)	+ 0.57	+ 0.56	+ 10 %

¹⁾ Bl. [3] 33, 478 [1905].

²⁾ Am. 35, 477 [1906].

³⁾ B. 25, 3614 [1892].

Dioxo-bernsteinsäure-diäthylester, $(\text{CO} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2$ (202.08).

Nach der Vorschrift von Anschütz und Parlato¹⁾ sättigte man ein Gemisch von 30 g dioxyweinsaurem Natrium und 120 g absolutem Alkohol unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff, ließ 3—4 Tage stehen und destillierte unter vermindertem Druck die wäßrig-alkoholische Salzsäure ab. Der Rückstand wurde noch zweimal in der gleichen Weise mit Alkohol und Salzsäure behandelt. Eine carmoisinrote Färbung, wie sie jene Autoren beobachteten, trat bei diesen Operationen nicht auf.

Bei der Rektifikation des schließlich erhaltenen Rohproduktes ging zunächst unter 15 mm Druck bei etwa 140° ein beträchtlicher farbloser Vorlauf über, dann begann das Destillat sich gelb zu färben, und bei 170—180° destillierte ein tief goldgelb gefärbtes Öl über, während ein brauner Rückstand im Kolben blieb. Bei erneuter Destillation siedete das gelbe Öl bei 120—122° unter 13 mm Druck. Anschütz und Parlato beobachteten $\text{Sdp.}_{13} = 115\text{—}117^\circ$. Dieses Produkt wurde untersucht und darauf nochmals destilliert. Der Siedepunkt — $\text{Sdp.}_{35} = 142\text{—}144^\circ$ — stimmte zu dem vorher gefundenen, doch waren Dichte und Brechungsindices gestiegen und die Farbe noch etwas tiefer geworden.

Auch ein von Hrn. Anschütz zur Verfügung gestelltes Präparat änderte seine Eigenschaften bei jeder Destillation. Von den verschiedenen Beobachtungsreihen gebe ich hier nur die beiden wieder, die an dem im hiesigen Laboratorium dargestellten Produkt erhalten wurden, wobei es vorläufig unentschieden bleiben muß, welche von beiden die richtigere ist. Eine Nachprüfung an einem unzweifelhaft einheitlichen Präparat wäre bei dem Interesse, das dieser Körper von eigenartiger Struktur besitzt, sehr erwünscht.

Ia. $d_4^{16.9} = 1.1845$. — $d_4^{20} = 1.181$; Anschütz und Parlato: 1.187. — $n_\alpha = 1.42705$, $n_D = 1.42935$ bei 16.9°. — $n_D^{20} = 1.4280$.

Ib. $d_4^{16.0} = 1.2101$. — $d_4^{20} = 1.206$. — $n_\alpha = 1.43355$, $n_D = 1.43593$ bei 16.0°. — $n_D^{20} = 1.4341$.

	M_α	M_D
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{O}_4''$	42.26	42.47
Gef. { Ia	43.81	44.01
{ Ib	43.45	43.66
EM (Mittel)	+ 1.37	+ 1.37
EΣ »	+ 0.68	+ 0.68

¹⁾ B. 25, 1976 [1892].

Acetyl-benzoyl, $C_6H_5.CO.CO.CH_3$ (148.06).

Das nach Müller und v. Pechmann¹⁾ dargestellte Präparat siedete unter 12 mm Druck bei 101.6—102.6°; Ida Smedley²⁾ gibt den Siedepunkt höher an, nämlich $Sdp_{23} = 123^\circ$.

$d_4^{9.6} = 1.1083$; daraus $d_4^{9.95} = 1.1079$. — $d_4^{20} = 1.098$; Müller und v. Pechmann: 1.098; Smedley: 1.101. — $n_a = 1.53149$, $n_D = 1.53698$ bei 9.95° . — $n_a^{20} = 1.5269$; Smedley: 1.5267. — $n_D^{20} = 1.5325$.

	M_a	M_D
Ber. für $C_9H_8O_2'' \bar{3}$	39.89	40.18
Gef.	41.38	41.74
EM	+ 1.49	+ 1.56
EΣ	+ 1.01	+ 1.05

Methyl-phenyl-triketopropan, $C_6H_5.CO.CO.CO.CH_3$ (176.06).

Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Sachs und Röhm³⁾ bereitet und entsprach der Beschreibung.

$d_4^{17.2} = 1.1801$. — $d_4^{20} = 1.178$. — $n_a = 1.54169$, $n_D = 1.54794$ bei 17.2° . $n_D^{20} = 1.5467$.

	M_a	M_D
Ber. für $C_{10}H_8O_3'' \bar{3}$	44.49	44.81
Gef.	46.91	47.36
EM	+ 2.42	+ 2.55
EΣ	+ 1.37	+ 1.45

Methyläther des Methyl-p-kresyl-diketons,
 $CH_3.C_6H_4(OCH_3).CO.CO.CH_3$ (192.10).

Obwohl diese Substanz erst bei 60—61° schmilzt⁴⁾, konnte sie in unterkühltem Zustand bei Zimmertemperatur untersucht werden.

$d_4^{16.0} = 1.1193$. — $d_4^{20} = 1.116$. — $n_a = 1.53188$, $n_D = 1.53780$, $n_\beta = 1.55554$ bei 16.0° . — $n_D^{20} = 1.5360$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{12}O_4'' \bar{3}$	50.73	51.07	1.09
Gef.	53.17	53.67	1.96
EM	+ 2.44	+ 2.60	+ 0.87
EΣ	+ 1.27	+ 1.35	+ 80 %

¹⁾ B. 22, 2128 [1889]. ²⁾ Soc. 95, 219 [1909]. ³⁾ B. 35, 3314 [1902].

⁴⁾ Auwers, B. 47, 3320 [1914].

Äthyläther des Methyl-p-kresyl-diketons,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (206.11).

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde zunächst das *o*-Propionyl-*p*-kresol mit Diäthylsulfat und Natronlauge in seinen Äthyläther übergeführt. Dieser ist im Gegensatz zum flüssigen Methyläther fest, krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in kleinen, glasglänzenden Prismen und schmilzt bei 50–51°.

20.440 mg Sbst.: 55.815 mg CO_2 , 15.850 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 75.0, H 8.4.

Gef. » 74.5, » 8.7.

Die Umwandlung dieses Körpers in das gewünschte Diketon geschah in genau entsprechender Weise wie die des Methyläthers (a. a. O.), indem zunächst mit Amylnitrit und Salzsäure das β -Oxim des Diketons und daraus durch kochende Schwefelsäure das Keton selbst bereitet wurde.

Das Oxim bildet feine Nadelchen vom Schmp. 105–106° und kann aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert werden.

21.280 mg Sbst.: 50.610 mg CO_2 , 13.515 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 65.1, H 6.8.

Gef. » 64.9, » 7.1.

Das Diketon krystallisiert aus Methylalkohol oder Ligroin in glasglänzenden Prismen und schmilzt bei 63–64°.

20.150 mg Sbst.: 51.305 mg CO_2 , 12.010 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 69.9, H 6.8.

Gef. » 69.5, » 6.7.

Da die Schmelze des Körpers beim Abkühlen rasch erstarrt, mußten seine Konstanten oberhalb des Schmelzpunktes bestimmt werden.

$d_4^{65.0} = 1.0524$. — $n_D = 1.50733$, $n_D = 1.51270$, $n_D = 1.52888$ bei 65.0°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2''\sqrt{3}$. . .	55.32	55.68	1.16
Gef.	58.32	58.84	2.07
EM	+ 3.00	+ 3.16	+ 0.91
EΣ	+ 1.46	+ 1.53	+ 76%

Phenyl-glyoxylsäure-äthylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (178.08).

Der Körper wurde aus Benzol und Oxaläthylesterchlorid in bekannter Weise¹⁾ dargestellt; nach zweimaliger Destillation im Vakuum — Sdp.₄₀ = 158–163°, Sdp.₁₁ = 128–131° — war er rein, insbesondere chlorfrei.

¹⁾ Bouveault, Bl. [3] 15, 1017 [1896].

$d_4^{13.35} = 1.1255$. — $d_4^{20} = 1.119$, Brühl¹⁾: 1.127. — $n_\alpha = 1.51516$,
 $n_D = 1.52008$, $n_\beta = 1.53432$, $n_\gamma = 1.54722$ bei 13.35°. — $n_D^{20} = 1.5171$,
 Brühl: 1.5213.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O \cdot O_2'' \left \frac{1}{3} \right.$	46.13	46.44	1.02	1.63
Gef.	47.72	48.11	1.49	2.47
EM	+ 1.59	+ 1.67	+ 0.47	+ 0.84
EΣ	+ 0.89	+ 0.94	+ 46 %	+ 52 %

II. Allene und Ketene.

Unter den Regeln, die Brühl²⁾ über das spektrochemische Verhalten ungesättigter Verbindungen aufgestellt hat, befindet sich die folgende:

»5. »Kumulierte«, d. h. nach dem Typus X:C:Z des Kohlendioxyds gebaute Komplexe sind nicht exaltierend, sondern, wie »isolierte« ungesättigte Atomgruppen enthaltende Körper, annähernd optisch normal.«

Das Beobachtungsmaterial, aus dem dieser Satz abgeleitet wurde, ist sehr gering; insbesondere ist von Brühl nur ein Körper mit der Atomgruppierung .C:C:C. untersucht worden, das Valerylen oder *unsymm.* Dimethyl-allen, $(CH_3)_2C:C:CH_3$. Dazu kommt noch, daß Brühl³⁾ diese Verbindung nicht in reinem Zustande gewinnen konnte, sondern sich mit der Untersuchung von Gemischen begnügen mußte. Es war daher zweifelhaft, ob Kohlenwasserstoffe mit kumulierten Doppelbindungen tatsächlich jener Regel gehorchen.

Diese Zweifel wurden durch eine Arbeit von Mereschkowski⁴⁾ verstärkt, denn aus den Beobachtungen dieses Forschers am Tetramethyl-allen und am *unsymm.* Diäthyl-allen berechnen sich für das Brechungsvermögen dieser Kohlenwasserstoffe nicht unbedeutliche Exaltationen:

$$\begin{array}{ll} (CH_3)_2C:C:C(CH_3)_2 & E\Sigma_D = + 0.79, \\ (C_2H_5)_2C:C:CH_3 & \text{» » } + 0.66. \end{array}$$

Um volle Sicherheit zu gewinnen, war es nötig, die Untersuchung des *asymm.* Dimethyl-allens an einem reinen Präparat zu wiederholen. Diese ergab folgendes:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$(CH_3)_2C:C:CH_3$	+ 0.60	+ 0.59	+ 21 %	+ 18 % ⁵⁾

¹⁾ J. pr. [2] 50, 142 [1894].

²⁾ B. 40, 1160 [1907].

³⁾ A. 200, 182 [1880].

⁴⁾ C. 1914, I, 1813.

⁵⁾ Der Wert von $E\Sigma_\gamma - E\Sigma_\alpha$ ist unsicher.

Die gefundenen Werte bestätigen die Beobachtungen Mereschkowskis und zeigen überdies, daß auch das Zerstreuungsvermögen dieser Kohlenwasserstoffe exalziert ist.

Körper mit kumulierten Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen sind also nicht spektrochemisch normal, sondern weisen mäßige Überschüsse in Refraktion und Dispersion auf. Immerhin unterscheiden sie sich in optischer Beziehung charakteristisch von den Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, die viel stärker exalziert sind, denn es sind beispielsweise für das dem Dimethyl-allen isomere Piperlylen folgende Exaltationen gefunden worden:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	+ 1.81	+ 2.10	+ 53 %.

Strukturverwandt mit den Allenen sind die Ketene, die das kumulierte System $\cdot\text{C} : \text{C} : \text{O}$ enthalten. Da über das spektrochemische Verhalten dieser Verbindungen noch nichts bekannt war, wurden zwei Vertreter dieser Körpergruppe untersucht.

Zunächst das leicht zugängliche Diphenyl-keten, bei dem leider wegen seiner starken Färbung die Dispersion nicht gemessen werden konnte. Da im Molekül dieser Verbindung neben dem kumulierten auch ein konjugiertes System von Doppelbindungen vorhanden ist, waren Exaltationen selbstverständlich zu erwarten. Man muß also, um den Einfluß der Kumulation festzustellen, die gefundenen Werte mit denen entsprechend gebauter Körper ohne kumulierte Doppelbindungen vergleichen. In erster Linie in Betracht kommen dafür das Benzophenon und das α -Phenyl-styrol.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{O}$	+ 0.91	+ 1.00 ¹⁾
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{CH}_2$	+ 0.88	+ 0.95 ²⁾
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C} : \text{O}$	+ 0.86	+ 0.92

Die Kumulation ist in diesem Fall ersichtlich wirkungslos.

Das Gleiche ergab die Untersuchung des Diäthyl-ketens, bei dem auch die Dispersion, wenigstens für $n_\beta - n_\alpha$, bestimmt werden konnte; denn das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen dieses Körpers ist nicht nur nicht größer, als die Theorie verlangt, sondern bleibt sogar ein wenig hinter ihr zurück.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C} : \text{O}$	- 0.08	- 0.09	- 2 %.

¹⁾ Mittel aus den Werten für die stabile und die labile Form. — Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 75 [1911].

²⁾ Auwers und Eisenlohr, a. a. O., 55.

Man darf darnach mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, daß im Gegensatz zu der Gruppe .C:C:C. die Kumulation .C:C:O regelmäßig keinen merklichen spektrochemischen Einfluß auszuüben vermag; ähnlich wie die Gruppe O:C:C:O in ihrer Wirkung sehr viel schwächer ist als die reine Kohlenstoff-Konjugation .C:C.C:C.

Im Anschluß daran wurde auch das Polymerisationsprodukt des Diäthylketens, das 1.1.3.3'-Tetramethyl-2.4-diketo-cyclobutan untersucht. Die gefundenen $E\Sigma$ -Werte:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$(C_2H_5)_2C-CO$ $CO.C(C_2H_5)_2$	+ 0.27	+ 0.25	+ 4 %	+ 1 %

stehen an der Grenze des Normalen. Das entspricht der Konstitution des Körpers, denn der Vierring bedingt eine leichte Erhöhung der Refraktion, die durch die beiden Carbonylgruppen möglicherweise noch ein wenig gesteigert wird, während die beiden *gem.*-Diäthylgruppen in umgekehrtem Sinne wirken.

Zum Vergleich seien noch die Exaltationen der molekularen Refraktion und Dispersion der Verbindung den Mittelwerten gegenübergestellt, die Oestling¹⁾ für das Inkrement des Vierringes ermittelt hat.

	EM_α	EM_D	$EM_\beta - M_\alpha$	$EM_\gamma - M_\alpha$
Inkrement des Vierringes	+ 0.45	+ 0.46	+ 0.04	+ 0.04
Tetramethyl-cyclobutandion	+ 0.53	+ 0.50	+ 0.04	+ 0.02

V e r s u c h e

1.1-Dimethyl-allen, $(CH_3)_2C:C:CH_2$ (68.06).

Der Körper wurde nach den Vorschriften von Ipatjew²⁾ und Albitzki³⁾ dargestellt, indem man zunächst Amylenhydrat in Trimethyl-äthylenbromid verwandelte und diesem durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im offenen Gefäß und im Rohr nach einander 2 Mol. Bromwasserstoff entzog. Die beiden ersten Reaktionen verliefen glatt; da aber bei der Überführung des Brom-trimethyl-äthylens die Röhren zu hoch erhitzt worden waren, hatten sich reichliche Mengen von Polymerisationsprodukten gebildet, und die schließliche Ausbeute an reinem Dimethyl-allen war sehr gering.

Sdp. = 39–40.5°. — $d_4^{3.6} = 0.6913$; daraus $d_4^{3.3} = 0.6915$. — $d_4^{20} = 0.678$. — $n_\alpha = 1.41396$, $n_D = 1.41722$, $n_\beta = 1.42664$, $n_\gamma = 1.43450$ ⁴⁾ bei 3.3°. — $n_D^{20} = 1.4094$.

¹⁾ Eisenlohr, Spektrochemie, S. 141 [1912].

²⁾ *ZK.* 27, 357 ff. [1887]. ³⁾ Ebenda 19, 365 [1879].

⁴⁾ Die Ablesung von H_γ war unsicher.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_8\overline{2}$	24.18	24.36	0.58	0.91
Gef.	24.59	24.76	0.66	1.07
EM	+ 0.41	+ 0.40	+ 0.12	+ 0.16
EΣ	+ 0.60	+ 0.59	+ 21%	+ 18%

Diphenyl-keten, $(C_6H_5)_2C:CO$ (194.08).

Die Substanz wurde nach dem Schroeterschen¹⁾ Verfahren gewonnen und besaß die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

$d_4^{13.7} = 1.1107$; daraus $d_4^{14.1} = 1.1103$. — $d_4^{20} = 1.104$. — $n_\alpha = 1.60696$, $n_D = 1.61470$ bei 14.1° . — $n_D^{20} = 1.6120$.

	M_α	M_D
Ber. für $C_{14}H_{10}O''\overline{7}$	58.69	59.19
Gef.	60.36	60.98
EM	+ 1.67	+ 1.79
EΣ	+ 0.86	+ 0.92

Diäthyl-keten, $(C_2H_5)_2C:CO$ (98.08).

Zur Darstellung dieser Verbindung zersetzte man Diäthyl-malonsäureanhydrid nach den Angaben von Staudinger und Ott²⁾. Der Apparat war so eingerichtet, daß man mehrere Portionen des Anhydrids gleichzeitig in verschiedenen, mit einer gemeinsamen Vorlage luftdicht verbundenen Siedekolben erhitzen und das gesamte Destillat gleich weiter fraktionieren konnte. Auch wurde durch Röhren mit Phosphorperoxyd, die an verschiedenen Stellen der Apparatur angeschmolzen waren, für möglichste Trockenheit bei allen Operationen gesorgt³⁾.

Das in der letzten Vorlage gesammelte Keten wurde erst untersucht (Ia) und dann nochmals in einem lebhaften Wasserstoffstrom überdestilliert — Sdp. = $88-89.5^\circ$, Staudinger und Ott: $91-92^\circ$ — worauf Kontrollbestimmungen ausgeführt wurden (Ib).

Ia. $d_4^{18.55} = 0.8366$. — $d_4^{20} = 0.831$. — $n_\alpha = 1.41227$, $n_D = 1.41484$ bei 13.55°). — $n_D^{20} = 1.4119$.

Ib. $d_4^{14.85} = 0.8338$. — $d_4^{20} = 0.830$. — $n_\alpha = 1.41108$, $n_D = 1.41355$, $n_\beta = 1.41991$ bei 14.85° . — $n_D^{20} = 1.4112$.

¹⁾ B. 42, 2346 [1909]. ²⁾ B. 41, 2215 ff. [1908].

³⁾ Für geschickte Unterstützung bei der Darstellung dieses Präparates sage ich Hrn. stud. K. Ziegler besten Dank.

⁴⁾ Die Linie H_β konnte bei diesem Präparat nicht gemessen werden.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O''$	29.28	29.45	0.57
Gef. { Ia	29.19	29.35	—
{ Ib	29.21	29.37	0.56
EM (Mittel)	—0.08	—0.09	—0.01
EΣ (»)	—0.08	—0.09	—2 %

1.1.3.3-Tetramethyl-2-4-diketo-cyclobutan, $(C_2H_5)_2 \cdot C - CO$
 $\dot{C}O \cdot \dot{C}(C_2H_5)_2$ (196.16).

Nach zweitägigem Erhitzen im Rohr auf 100° war die Polymerisation des Diäthylketens noch nicht vollständig. Man fraktionierte daher das Gemisch im Vakuum, wobei das Diketon bei $115-117^\circ$ unter 25 mm Druck überging, und destillierte schließlich für die Kontrollbestimmungen den Körper noch einmal unter gewöhnlichem Druck. Der Siedepunkt lag bei 230° .

Ia. $d_4^{16.85} = 0.9463$. — $d_4^{20} = 0.944$. — $n_\alpha = 1.44992$, $n_D = 1.45220$,
 $n_\beta = 1.45842$, $n_\gamma = 1.46330$ bei 16.85° . — $n_D^{20} = 1.4508$.

Ib. $d_4^{17.75} = 0.9456$. — $d_4^{20} = 0.944$. — $n_\alpha = 1.44962$. $n_D = 1.45181$,
 $n_\beta = 1.45803$, $n_\gamma = 1.46295$ bei 17.75° . — $n_D^{20} = 1.4508$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{20}O_2''$	55.18	55.44	0.87	1.41
Gef. { Ia	55.70	55.94	0.91	1.43
{ Ib	55.71	55.94	0.90	1.42
EM (Mittel)	+ 0.53	+ 0.50	+ 0.04	+ 0.02
EΣ (»)	+ 0.27	+ 0.25	+ 4 %	+ 1 %

III. Zur spektrochemischen Praxis.

Während Bestimmungen der Molrefraktion von Körpern, die flüssig sind oder bei wenig erhöhter Temperatur schmelzen, im allgemeinen leicht und rasch auszuführen sind, treten bei höher schmelzenden Substanzen Schwierigkeiten auf, die nicht selten die genaue Ermittlung der verschiedenen Konstanten zu einer recht langwierigen und unbequemen Aufgabe machen. Durch eine passende Arbeitsweise kann man sich jedoch die Bestimmungen wesentlich erleichtern, und ich möchte daher hier einiges, was ich als zweckmäßig erprobt habe, empfehlen, wenn auch manchem Fachgenossen das eine oder andere bereits bekannt sein wird.

In der Regel bestimmt man zur Ermittlung der Molrefraktion zunächst die Brechungsindices und darauf die Dichte, und zwar bei Temperaturen, die gleich sind oder doch nicht mehr als etwa um

einen Grad von einander abweichen, da die sonst nötigen Umrechnungen eine Unsicherheit in die Indices oder die Dichte hineinbringen. Bringt man nun ein gewöhnliches Pyknometer nach Ostwald oder Sprengel, in dem sich die geschmolzene Substanz befindet, in ein passend erwärmtes Bad und versucht die Flüssigkeit bei der vorgeschriebenen Temperatur auf die Marke einzustellen, so ist dies in der Regel ziemlich mühsam, denn wenn die Substanz zum Erstarren neigt, so wird sie leicht in den aus dem Bad herausragenden Capillaren fest, namentlich wenn man durch Fließpapier den Überschuß zu entfernen sucht, und muß dann wieder aufgetaut werden; in anderen Fällen wird das Herausaugen durch die Zähflüssigkeit des Körpers erschwert; auch Schwankungen in der Badtemperatur können störend wirken.

Zur Vermeidung dieser Übelstände sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. So hat Perkin sen.¹⁾ einen Apparat konstruiert, der aus einer Vereinigung von Wasser- und Luft-Bad besteht und sehr genaue Bestimmungen gestattet, aber ziemlich kompliziert ist und auch gewisse Unbequemlichkeiten bietet. Einfacher ist das Verfahren von Eykman²⁾, der ein Pyknometer von der Form einer kleinen Pipette mit graduiertem capillarem Stiel benutzt und dieses in einem der Form des Pyknometers angepaßten Luftbad so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit in der Capillare einen unveränderlichen Stand angenommen hat. Auch hier ist die Genauigkeit groß; der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß es ziemlich lange dauert, bis das Pyknometer mit Inhalt völlig die Temperatur der Umgebung angenommen hat, und daß man an bestimmte Temperaturen gebunden ist, da der kleine Thermostat durch die Dämpfe von Flüssigkeiten erhitzt wird.

Die Mängel beider Verfahren fallen ohne unzulässige Verminderung der Genauigkeit weg, wenn man das Eykmansche Prinzip auf ein gewöhnliches Pyknometer überträgt und mit diesem, wie üblich, im Flüssigkeitsbad arbeitet. Da die Ostwaldschen Pyknometer weniger der Gefahr ausgesetzt sind, bei allzu raschem Erstarren der Schmelze zu zerbrechen, verwende ich diese für die hier in Frage kommenden Bestimmungen. An Stelle der Marke wird auf der einen Capillare eine Millimeter-Teilung von 2 cm Länge angebracht. Man erhitzt die Schmelze der Substanz, deren Dichte ermittelt werden soll, auf eine Temperatur, die je nach der Größe des Pyknometers mehr oder weniger hoch über der späteren Endtemperatur liegt, saugt sie in das Pyknometer und hängt dieses in ein Bad von Glycerin oder

¹⁾ Soc. 69, 1047 [1896]. ²⁾ Rec. 13, 24 [1894].

einer anderen hochsiedenden Flüssigkeit, das bereits annähernd auf die gewünschte Temperatur eingestellt ist. Während die Flüssigkeit im Pyknometer sich zusammenzieht, regelt man, falls es noch nötig ist, die Badtemperatur und liest den Stand der Flüssigkeit an der Teilung mit einer Lupe auf Zehntelmillimeter ab, sobald er sich nicht mehr ändert, was in kürzester Zeit der Fall zu sein pflegt. Falls während der Wägung die Schmelze noch nicht erstarrt ist, kann man sofort eine Kontrollbestimmung ausführen, indem man entweder das Bad auf höhere oder niedrigere Temperatur bringt, oder bei gleicher Temperatur einen Teil der Flüssigkeit herausaugt und sie so auf einen anderen Teilstrich einstellt. War die Substanz bereits fest geworden, so kann man in der Regel nicht in dieser einfachen Weise verfahren, da die wieder aufgetaute Flüssigkeit dann fast immer Luftbläschen enthält.

Die Eichung des Pyknometers geschieht in bekannter Weise, nur muß sie sich auf verschiedene Punkte der Teilung erstrecken, damit man eine Tabelle der Pyknometer-Konstanten für jeden beliebigen Teilstrich berechnen kann. Am besten nimmt man sie für den ersten, mittelsten und letzten Teilstrich der Skala vor; da die Einstellung bei höherer Temperatur manchmal etwas unbequem ist, kann man auch dicht daneben gelegene Teilstriche wählen und an den gefundenen Wassergewichten die nötigen kleinen Korrekturen anbringen.

Zur Erläuterung lasse ich hier die Eichung eines kleinen Pyknometers von etwa 0.65 ccm Inhalt folgen.

Leergewicht: 2.9568 g.

	bis Tlstr. 0	bis Tlstr. 10	bis Tlstr. 20
Pykn. + Wasser von 4.0°:	3.6055 g	3.5951 g	3.5846 g
Wasser bei 4.0°:	0.6487 »	0.6383 »	0.6278 »
Pykn. + Wasser von 30.0°:	3.6030 »	3.5927 »	3.5823 »
Wasser bei 30.0°:	0.6462 »	0.6359 »	0.6255 »
Pykn. + Wasser von 73.5°:	3.5908 »	3.5808 »	3.5707 »
Wasser bei 73.5°:	0.6340 »	0.6240 »	0.6139 »

Logarithmus der Pyknometer-Konstante.

Tlstr. 0	0.18744	Tlstr. 7	0.19240	Tlstr. 14	0.19737
1	0.18815	8	0.19311	15	0.19808
2	0.18886	9	0.19382	16	0.19878
3	0.18957	10	0.19453	17	0.19949
4	0.19028	11	0.19524	18	0.20020
5	0.19099	12	0.19595	19	0.20091
6	0.19169	13	0.19666	20	0.20162

Für jeden Zehntel-Teilstrich erhöht sich der Wert der Konstante um 0.00007; für jeden Grad über 4° erniedrigt sie sich um 0.00001.

Für Bestimmungen bei höheren Temperaturen lassen sich ähnliche Tabellen aus den bei 30° und 73.5° erhaltenen Wägungen berechnen, doch kann man auch mit der Grundtabelle auskommen. Denn die Abweichungen, die sich bei Benutzung der verschiedenen Tabellen ergeben, pflegen belanglos zu sein, da sie die für Substanzen von der mittleren Dichte 1 gefundenen Werte in der Regel nur um wenige Einheiten der vierten Dezimale ändern.

Zum Beweise dafür, daß man nach diesem Verfahren auch bei Verwendung solcher kleiner Pyknómeter gut übereinstimmende Werte bei hohen und niedrigen Temperaturen erzielen kann, mögen hier einige Bestimmungen der Dichte des Anisols mitgeteilt werden, die zur Prüfung des Pyknometers ausgeführt und durch gleichzeitige Bestimmungen mit einem größeren Pyknometer kontrolliert wurden.

	bis Tlstr. 0.5	bis Tlstr. 18.3	
Pykn. + Anisol bei 17°:	3.6027	3.5841	
Anisol » » :	0.6459	0.6273	
Pyknometer-Konstante:	0.18744	0.20020	
	<u>+ 0.00036</u>	<u>+ 0.00021</u>	
	0.18780	0.20041	
	<u>— 0.00013</u>	<u>— 0.00013</u>	
	0.18767	0.20028	
	I	II	Kontrollbest.
Dichte bei 17°:	0.9950	0.9949	0.9949
	bis Tlstr 3.1	bis Tlstr. 17.1	
Pykn. + Anisol bei 80.5°:	3.5619	bei 80.0°: 3.5486	
Anisol » » :	0.6051	» » : 0.5918	
Pyknometer-Konstante:	0.18957	0.19949	
	<u>+ 0.00007</u>	<u>+ 0.00007</u>	
	0.18964	0.19956	
	<u>— 0.00076</u>	<u>— 0.00076</u>	
	0.18888	0.19880	
	I	II	Kontrollbest.
Dichte bei 80.5°:	0.9348;	bei 80.0°: 0.9353;	bei 80.2: 0.9352
» » 80.2°:	0.9350;	» 80.2°: 0.9351;	» 80.2: 0.9352

Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß die Bestimmungen bei höheren Temperaturen mit einem grundsätzlichen Fehler behaftet sind, da die Substanz in den aus dem Bade herausragenden Schenkeln des Pyknometers nicht ganz die Temperatur der Hauptmenge besitzt, sondern ein wenig kälter ist. Je dichter sich die Capillaren in der warmen Luft über der Oberfläche der Badflüssigkeit befinden, um so geringer wird der Temperaturunterschied sein; doch muß immerhin so viel Abstand bleiben, daß das Bad durch einen Rührer vorsichtig bewegt werden kann, ohne die Capillaren zu bespülen. Natürlich

läßt sich der Fehler beliebig verringern, indem man den herausragen den Teil des Pyknometers möglichst klein gegen den Hauptteil macht, d. h. große Pyknometer mit engen Capillaren verwendet. Nun muß sich aber die Wahl des Pyknometers vielfach nach der Menge vorhandener Substanz richten, und die Verengerung der Capillaren kann nur so weit getrieben werden, als es die Viskosität der Schmelzen gestattet. Es läßt sich daher in manchen Fällen ein ungünstiges Verhältnis zwischen Schenkeln und Rumpf des Pyknometers nicht vermeiden, und dann können die Fehler in den Dichtebestimmungen merkbar werden.

Um die mögliche Größe dieses Fehlers zu ermitteln, wurden vergleichende Dichtebestimmungen ausgeführt, bei denen einmal das Pyknometer im Flüssigkeitsbad, das andere Mal im Luftbad erhitzt wurde. Als Luftbad diente dabei ein V. Meyerscher Toluolkocher, der mit einer Flüssigkeit von passendem Siedepunkt beschickt wurde. In dem Deckel des Kochers befand sich eine Glasscheibe, so daß man bequem von außen beobachten konnte, wann der Stand der Flüssigkeitsäule in der Skala des Pyknometers konstant geworden war. Das Pyknometer ruhte auf einem Glasuntersatz dicht neben dem Quecksilbergefäß eines in Zehntelgrade geteilten Thermometers.

Die Versuche ergaben, daß unter den ungünstigsten Bedingungen, d. h., wenn der herausragende Teil des Pyknometers etwa 10 % seines Gesamtvolumens ausmachte und bei Temperaturen von 80° und darüber gearbeitet wurde, der Fehler bei Körpern von der mittleren Dichte 1 ungefähr 2 Einheiten der dritten Dezimale beträgt, die Dichte nach dem beschriebenen Verfahren also um etwa 0.2 % zu hoch gefunden werden kann. Das bedeutet, daß man für Molrefraktionen vom durchschnittlichen Betrage 50 um 0.1 zu niedrige Werte erhalten kann. Diese Abweichung fällt in den meisten Fällen nicht ins Gewicht, da der durch sie hervorgerufene Fehler in den »spezifischen« Exaltationen, auf die es in erster Linie ankommt, noch geringer ist. Nur wenn äußerste Genauigkeit verlangt wird oder man wegen Mangel an Substanz sehr kleine Pyknometer benutzen muß, ist es notwendig, nach einem der umständlicheren, aber genaueren Verfahren zu arbeiten. Auch wenn man es mit Körpern zu tun hat, die schon bei geringer Unterkühlung sofort erstarren, ist es zweckmäßiger, die Bestimmungen in einem Luftbade auszuführen.

Bemerkt sei noch, daß auch für Dichtebestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur Pyknometer mit Skalen unter Umständen angenehm sind, namentlich wenn es sich um sehr dünn- oder sehr zähflüssige Substanzen handelt. Auch gestatten diese Pyknometer rasch eine Reihe von Dichtebestimmungen bei verschiedenen Temperaturen aus-

zuführen, was für die Ermittlung des Ausdehnungskoeffizienten von Wert ist.

Über die Bestimmung der Brechungsindices bei höheren Temperaturen ist weniger zu bemerken. Es kommt lediglich darauf an, während der Ablesungen die Temperatur an allen Punkten der im Prisma befindlichen Substanz möglichst gleich und konstant zu halten. Es empfiehlt sich, zu diesem Zweck die Substanz vor dem Einbringen in das Prisma des Pulfrich-Zeißschen Refraktometers ungefähr auf die Temperatur zu bringen, die das Thermometer im Apparat anzeigt und durch gelegentliches mehrfaches Heben und Senken des Heizkörpers den Wärmeausgleich in der Flüssigkeit zu befördern. Das Wasser, das man durch den Heizkörper strömen läßt, muß ausgekocht sein, da Luftblasen den Durchfluß des Wassers unregelmäßig machen und dadurch Temperaturschwankungen hervorrufen. Muß man Temperaturen von 80° und darüber anwenden, so heizt man am besten mit Wasserdampf, der in der Regel ein rasches und bequemes Arbeiten gestattet.

Meist kann man bei Einhaltung der genannten Vorsichtsmaßregeln schon nach kurzer Zeit die Lage der Linien messen; doch muß man mitunter, namentlich bei zähflüssigen Schmelzen, trotzdem länger warten, bis die anfangs gänzlich verwaschenen Linien genügend scharf geworden sind. Irrtümer von wenigen Minuten in den Messungen kommen in der Regel nicht in Betracht, da selbst Fehler von 10 Minuten, die bei genügender Helligkeit der Linien beim Arbeiten mit dem Pulfrich-Zeißschen Refraktometer praktisch nahezu ausgeschlossen sind, die Werte von Molrefraktionen mittlerer Beträge noch nicht um eine Einheit der ersten Dezimale verändern. Größere Fehler können bei sehr geringer Lichtstärke der Linien auftreten, namentlich bei der H_{γ} -Linie, auf deren Messung man bei höheren Temperaturen häufig verzichten muß, wenn kein völliger Temperatureausgleich in der Flüssigkeit zu erzielen ist. Da aber die Messung der H_{β} -Linie meist keine Schwierigkeiten bietet, hat man in ihr einen genügenden Ersatz.

Marburg, Chemisches Institut.