

321. Fritz Eisenlohr: Molekularrefraktionen höher schmelzender Körper und die Umrechnung der zugehörigen Brechungs-exponenten auf die Vergleichstemperatur von 20°.

(Eingegangen am 15. September 1921.)

Recht häufig hat man die Refraktionswerte höher schmelzender Verbindungen (Brechungsindex und Dichte am Schmelzfluß bestimmt) mit den Refraktionswerten flüssiger Substanzen zu vergleichen (n und d bei ca. 20° ermittelt). Dabei treten beträchtliche Unsicherheiten auf, da die Werte nach der Lorentz-Lorenzschen Formel der Molekularrefraktion $\left(\frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot \frac{M}{d}\right)$, mit n^2 -Formel bezeichnet) nicht von der Temperatur unabhängig sind, sondern mit deren Anwachsen beträchtlich ansteigen (im Mittel für +60° etwa 0.3—0.4 Einheiten). Umgekehrt fallen die nach dem Gladstone-Daléschen Ausdruck $\left(\frac{n-1}{d} \cdot M\right)$, mit n -Formel bezeichnet) berechneten Refraktionswerte mit wachsender Temperatur angenähert im gleichen Maße. Diese Unsicherheit erschwerte den Vergleich der Molekularrefraktionen von flüssigen und festen Verbindungen erheblich, zumal wenn es sich um Betrachtungen konstitutiver Art handelt, wo vielfach schon kleine Unterschiede der Refraktionswerte maßgebend sind. Eykman¹⁾ war bestrebt diesen Übelstand zu beseitigen, indem er durch eine graphische Interpolation die entgegengesetzt verlaufende Inkonzanz des n^2 - und n -Ausdruckes auszugleichen versuchte. In der Tat erreichte er in seinem Ausdruck der Molekularrefraktion $\frac{n^2-1}{n+0.4} \cdot \frac{M}{d}$ (mit $n+0.4$ -Formel bezeichnet) sehr weitgehende Konstanz, wie einige Beispiele²⁾ belegen mögen, die noch mehrfach heranzuziehen sind (s. Tab. S. 2858).

Trotz dieses Vorzuges des Eykmanschen Ausdruckes, als einzige der Formeln von Temperaturänderungen ziemlich unabhängige Zahlenwerte zu liefern, vermochte er sich nicht für den Gebrauch des Chemikers durchzusetzen; die Refraktionswerte wurden in der Folge durchweg nach der n^2 -Formel berechnet, wenn nicht aus bestimmten Gesichtspunkten heraus dem n -Ausdruck der Vorzug gegeben wird, wie vielfach für das Gebiet der Lösungen.

¹⁾ R. 14, 185 [1895].

²⁾ Entnommen: Holleman, Recherches réfraktométriques de feu J. F. Eykman, Naturkundige Verhandelingen van de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen te Haarlem [3] 8 [1919].

	t^0	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$	$\frac{n - 1}{d} \cdot M$	$\frac{n^2 - 1}{n + 0.4} \cdot \frac{M}{d}$
Dimethyl-hexadecyl- äthylen, n_{He}	15.2 79.1	94.50 94.93	158.43 157.95	209.70 209.78
Differenz für + 63.9°		+ 0.43	- 0.48	+ 0.08
n-Heptadecan, n_{He}	23.7 79.0	80.88 81.19	134.86 134.48	178.94 178.99
Differenz für + 55.3°		+ 0.31	- 0.38	+ 0.05
Dimethyl-undecyl- carbinol, n_{He}	16.6 81.8	68.88 68.69	114.33 113.91	151.51 151.51
Differenz für + 65.2°		+ 0.31	- 0.42	± 0
Cymol, n_{α}	15.1 81.8	44.90 45.11	76.08 75.74	100.25 100.19
Differenz für + 61.9°		+ 0.25	- 0.34	- 0.06
Tetrahydro-naphthalin, n_{α}	15.4 78.1	42.62 42.82	73.37 73.06	100.47 100.45
Differenz für + 62.7°		+ 0.20	- 0.31	+ 0.02

Bei einer Sichtung der Verhältnissgrößen für die Angaben der Molekularrefraktion nach der n^2 , n - und $n+0.4$ -Formel zeigte sich nun, daß es möglich ist, auf Grund einer eigentümlichen Temperatur-Beziehung die Konstanz des Eykmanschen Ausdrucks für die Angabe der Molekularrefraktion nach der n^2 - oder n -Formel dienstbar zu machen. Es ist so auf rechnerischem Wege möglich, die Molekularrefraktion des hypothetisch tief unterkühlten Körpers zu erhalten und zwar auf Grund der Tatsache, daß sich die Logarithmen der Umrechnungsgrößen ($n+0.4$ -Formel einerseits gegen n^2 -Formel, andererseits gegen n -Formel) für ein bestimmtes Temperatur-Intervall recht angenähert konstant ändern.

Bezeichnet man mit a und b diese Umrechnungsfaktoren des Eykmanschen Refraktionswertes in die Ausdrücke von Lorentz-Lorenz bzw. Gladstone-Dale, so erhält man für den Brechungsindex folgende Beziehungen:

$$\frac{n^2 - 1}{n + 0.4} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot a \quad \text{und} \quad \frac{n^2 - 1}{n + 0.4} = (n - 1) b$$

$$a = \frac{n^2 + 2}{n + 0.4} \qquad b = \frac{n + 1}{n + 0.4}$$

¹⁾ Eine Tabelle der Werte für $\log b$, berechnet für die Brechungsindices 1.30—1.78, findet sich bei Eykman, Tafeln zum Gebrauche bei der Bestimmung von Brechungsindices nach der Methode der konstanten Deviation von 40°. Groningen 1909.

Die jeweiligen Größen $\log a$ und $\log b$ ändern sich für ein bestimmtes Temperaturgebiet, beispielsweise $+10^\circ$, sehr angenähert je um ein und denselben Betrag, unabhängig von der Größe des Brechungsexponenten. Für dies Temperatur-Intervall $+10^\circ$ ist von der Größe $\log a$ der Betrag 0.00033 abzuziehen, zum $\log b$ ist entsprechend 0.00024⁵ zuzuzählen:

	$M.-R.^n + 0.1 \rightarrow M.-R.^n$	$M.-R.^n + 0.4 \rightarrow M.-R.^n$
Umrechnungsgröße für $\pm 10^\circ$	$\log a$ ∓ 0.00033	$\log b$ $\pm 0.00024^5$

Die Anwendungsmöglichkeit dieser Methode sei an der Hand einiger aufs Geratewohl dem genannten Eykmanschen Material entnommener Beispiele, den S. 2858 schon herangezogenen Verbindungen, vor Augen geführt:

Beispiel 1: Dimethyl-hexadecyl-äthylen.

$n_{He}^{79.1} = 1.42847$. $M.-R.^n_{79.1} + 0.4 = 209.78$. Temp.-Diff. -63.9° . Zu $n_{He}^{79.1} = 1.42847$ ergibt die Berechnung bzw. die genannte Tabelle von Eykman die Werte für a und b:

$\log a = \log \frac{n^2 + 2}{n + 0.4} =$	0.34432	$\log b = \log \frac{n + 1}{n + 0.4} =$	0.12324
Temp. korr. für -63.9°		Temp. korr. für -63.9°	
$= + 6.39 \times 0.00033 = + 0.00211$		$= - 6.39 \times 0.00024^5 = - 0.00156$	
über -63.9° korr. Größe	0.34643	über -63.9° korr. Größe	0.12168
M.-R. ⁿ berechnet für 15.2°	94.48	M.-R. ⁿ berechnet für 15.2°	158.52
M.-R. ⁿ beobachtet	94.50	M.-R. ⁿ beobachtet	158.43
Diff.	- 0.02	Diff.	+ 0.09

Die derart berechneten vollständigen Daten des Dimethyl-hexadecyl-äthylens (bei 79.1° : $n_a = 1.42600$, $n_{He} = 1.42847$, $n_\beta = 1.43434$, $n_\gamma = 1.43931$; $M.-R.^n_{79.1} + 0.4 = 208.64$; 209.78; 212.48; 214.77) für die Temp.-Diff. -63.9° sind:

	H _a	He	H _β	H _γ
M.-R. ⁿ _{15.2} berechnet	94.00	94.48	95.60	96.55
» beobachtet	94.03	94.50	95.62	96.55
Differenz	- 0.03	- 0.02	- 0.02	± 0
M.-R. ⁿ _{15.2} berechnet	157.60	158.52	160.68	162.53
» beobachtet	157.52	158.43	160.61	162.44
Differenz	+ 0.08	+ 0.09	+ 0.07	+ 0.11

Beispiel 2: n-Heptadecan (bei 79.0° : $n_a = 1.41105$, $n_{He} = 1.41320$, $n_\beta = 1.41832$, $n_\gamma = 1.42251$, $M.-R.^n_{79.0} + 0.4 = 178.11$; 178.99; 181.08; 182.79. Temp.-Diff. -55.3°).

	H _α	He	H _β	H _γ
M.-R. _{23.7} ^{n²} berechnet	80.48	80.86	81.73	82.45
» beobachtet	80.52	80.88	81.75	82.47
Differenz	-0.04	-0.02	-0.02	-0.02
M.-R. _{23.7} ⁿ berechnet	134.20	134.91	136.58	137.95
» beobachtet	134.17	134.86	136.53	137.91
Differenz	+0.03	+0.05	+0.05	+0.04

Beispiel 3: Dimethyl-undecyl-carbinol

(bei 81.8°: $n_{\alpha} = 1.41520$, $n_{\text{He}} = 1.41736$, $n_{\beta} = 1.42249$, $n_{\gamma} = 1.42675$.)

M.-R._{81.8}^{n+0.4} = 150.77, 151.51; 153.27; 154.72. Temp.-Diff. - 65.2°.

	H _α	He	H _β	H _γ
M.-R. _{16.6} ^{n²} berechnet	68.12	68.43	69.17	69.78
» beobachtet	68.07	68.33	69.11	69.71
Differenz	+0.05	+0.05	+0.06	+0.07
M.-R. _{16.6} ⁿ berechnet	113.73	114.32	115.74	116.90
» beobachtet	113.74	114.33	115.74	116.91
Differenz	-0.01	-0.01	± 0	-0.01

Beispiel 4: Cymol (bei 77.0°: $n_{\alpha} = 1.45849$, $n_{\beta} = 1.47164$.)

M.-R._{77.0}^{n+0.4} = 100.19; 102.89. Temp.-Diff. - 61.9°.

	H _α	H _β
M.-R. _{15.1} ^{n²} berechnet	44.91	46.01
» beobachtet	44.90	46.00
Differenz	+0.01	+0.01
M.-R. _{15.1} ⁿ berechnet	76.01	78.19
» beobachtet	76.08	78.27
Differenz	-0.07	-0.08

Beispiel 5: Tetrahydro-naphthalin

(bei 78.1°: $n_{\alpha} = 1.51140$, $n_{\beta} = 1.52700$, $n_{\gamma} = 1.53685$.)

M.-R._{78.1}^{n+0.4} = 95.99; 98.73; 100.45. Temp.-Diff. - 62.7°.

	H _α	H _β	H _γ
M.-R. _{15.4} ^{n²} berechnet	42.62	43.71	44.39
» beobachtet	42.62	43.69	44.35
Differenz	± 0	+ 0.02	+ 0.04
M.-R. _{15.4} ⁿ berechnet	73.31	75.55	76.96
» beobachtet	73.37	75.60	76.99
Differenz	- 0.06	- 0.05	- 0.03

Es lassen sich also, wie die fünf Beispiele zeigen, gute Resultate mit je einer Temperaturgröße für die Logarithmen als Umrechnungsfaktoren a und b erzielen. Die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten gehen bis höchstens eine Einheit der ersten Dezimalstelle und bleiben demnach auch für kritische Konstitutionsbestimmungen auf Grund der Refraktions- und Dispersionswerte belanglos. Im Mittel sind die Abweichungen für die n²- wie n-Formel von demselben Betrage. Diese kleinen Differenzen erklären sich vorwiegend dadurch, daß auch der Eykmansche Refraktionsausdruck mit wechselnder Temperatur keine völlig konstanten Werte liefert.

Wenn man darauf verzichtet, den Temperatureinfluß auf die Umrechnungsgrößen a und b mit einer einzigen Zahl zu decken, wenn man also auch der Höhe des jeweiligen Brechungsexponenten Rechnung trägt, lassen sich noch etwas engere Fehlergrenzen erzielen, vor allem für besonders hohe, vom Mittel (n = 1.45) stark abweichende Brechungsindices. Solche Sonderwerte für den Temperatureinfluß steigen mit wachsendem Brechungsexponenten für die Größe b langsam an, und ihre Reihe bewährte sich in folgender Form am besten:

Temperaturkorrektur b für ± 10°.

n =	b = 0.000	n =	b = 0.000
unter 1.40	23	über 1.60 bis 1.625	275
über 1.40 bis 1.425	235	» 1.625 » 1.65	28
» 1.425 » 1.45	24	» 1.65 » 1.675	285
» 1.45 » 1.475	245	» 1.675 » 1.70	29
» 1.475 » 1.50	25	» 1.70 » 1.725	295
» 1.50 » 1.525	255	» 1.725 » 1.75	30
» 1.525 » 1.55	26	» 1.75 » 1.775	305
» 1.55 » 1.575	265	» 1.775 » 1.80	31
» 1.575 » 1.60	27		

Von wesentlichem Nutzen wird aber die Benutzung dieser Sonderwerte zu diesem Zwecke nur bei sehr stark brechenden Verbindungen sein, bei denen übrigens nur sehr angenähert von einer Konstanz der

Molekularrefraktion nach Eykman zu sprechen ist; trotzdem genügen die Sonderwerte weitgehend:

Piperinsäure-äthylester¹⁾, $n_D^{80.2} = 1.69195$, $M.-R._{80.2}^{n+0.4} = 192.27$;
 $M.-R._{7.0}^{n+0.4} = 192.54$; Diff. -0.27 ; Temp.-Diff. $= 73.2^\circ$.

M.-R. _{7.0} ⁿ	berechnet mit 0.00024 ⁵	berechnet mit 0.00028 ⁵ (Tab.)	beobachtet
		150.03 Diff. ber.—beob.: -0.22	150.15 Diff. ber.—beob.: -0.10

Wenn die Umrechnung auf Grund der konstanten Eykmanschen Refraktionsdaten uns in der Tat erlaubt, Brechungsexponenten und Dichte bei höherer Temperatur zu bestimmen und diese Daten unter Verwendung der Umrechnungsgrößen a und b und deren Temperaturkorrekturen für die Refraktionsausdrücke von Lorentz-Lorenz und Gladstone-Dale auf gewöhnliche Temperatur zu übertragen, so muß es auf Grund dieser Beziehungen auch möglich sein, die Brechungsindices für gewöhnliche Temperatur, z. B. für die Zwecke des »molekularen Brechungskoeffizienten«²⁾, zu berechnen. Aus dem Ausdruck, welcher den Zusammenhang zwischen den Zahlenwerten der Eykmanschen und der Gladstone-Daleschen Refraktionsformel vermittelt,

$$b = \frac{n + 1}{n + 0.4},$$

ist der Brechungsexponent n für die gewünschte Temperatur zu berechnen, da b für den Index der Versuchstemperatur bekannt ist und die zugehörige Umrechnungsgröße für das betreffende Temperaturintervall der Tabelle S. 2861 entnommen wird:

$$n_\lambda^t = \frac{1 - 0.4b^3}{b - 1}$$

Um nun aber der Temperaturänderung in beiden Richtungen durch dieselben Korrektionswerte gerecht werden zu können, beziehen sich die in der Tabelle aufgeführten Größen auf das Mittel der Brechungsexponenten der Ausgangs- und der Endtemperatur. Letztere Größe erhält man, indem man zunächst die Berücksichtigung der Temperatur mit dem Mittelwert 0.00024⁵ für je 10° vornimmt, zunächst also einen Annäherungswert der gesuchten Größe ermittelt. Mit diesem wird der maßgebende Brechungsexponent erhalten, für den die

¹⁾ Holleman, l. c., S. 538.

²⁾ B. 53, 1746 [1920].

³⁾ Die Verwendung der Umrechnungsgröße a für den Lorentz-Lorenzschen Ausdruck führt zu einer Gleichung mit n^3 und n , weshalb auf deren Benutzung verzichtet wurde.

zugehörige Temperaturänderung von $\log b$ einzusetzen ist. Etwas eingehender führt Beispiel 1 die Art der Berechnung vor):

1. Dimethyl-hexadecyl-äthylen. Temp.-Diff. — 63.9°.

	H_α	He	H_β	H_γ
Indices bei 79.1°	1.42600	1.42847	1.43434	1.43931
$\log b = \log \frac{n+1}{n+0.4}$	0.12339	0.12324	0.12290	0.12261
Erste Temp.-Korr. = $\frac{-63.9}{10} \times 0.00024^5$	-0.00156	-0.00156	-0.00156	-0.00156
Korr. $\log b$	0.12183	0.12168	0.12134	0.12105
$n^{15.2}$ (angenähert)	1.4533	1.4555	1.4614	1.4664
Mittel aus $n^{79.1}$ und $n^{15.2}$	1.440	1.442	1.448	1.453
Zugehörige Temp.-Korr. für 10°	0.00024	0.00024	0.00024	0.00024
Temp.-Korr. für — 63.9°	-0.00153	-0.00153	-0.00153	-0.00153
$n^{15.2}$ berechnet	1.4524	1.4549	1.4612	1.4664
$n^{15.2}$ beobachtet	1.4515	1.4541	1.4604	1.4656
Differenz	+0.0009	+0.0008	+0.0008	+0.0008

2. n-Heptadecan. Temp.-Diff. — 55.3°.

	H_α	He	H_β	H_γ
Indices bei 79.0°	1.41105	1.41320	1.41832	1.42251
$\log \frac{n+1}{n+0.4}$	0.12428	0.12415	0.12384	0.12360
Temp.-Korr. für — 55.3°	-0.00130	-0.00130	-0.00133	-0.00133
$n^{23.7}$ berechnet	1.4330	1.4352	1.4413	1.4453
$n^{23.7}$ beobachtet	1.4336	1.4358	1.4412	1.4457
Differenz	-0.0006	-0.0006	+0.0001	-0.0004

3. Dimethyl-undecyl-carbinol. Temp.-Diff. — 65.2°.

	H_α	He	H_β	H_γ
Indices bei 81.8°	1.41520	1.41736	1.42249	1.42675
$\log \frac{n+1}{n+0.4}$	0.12403	0.12390	0.12360	0.12334
Temp.-Korr. für — 65.2°	-0.00157	-0.00157	-0.00157	-0.00157
$n^{16.6}$ berechnet	1.4420	1.4443	1.4494	1.4540
$n^{16.6}$ beobachtet	1.4430	1.4453	1.4505	1.4551
Differenz	-0.0010	-0.0010	-0.0011	-0.0011

1) Beim Aufschlagen des Numerus zu $\log \frac{n+1}{n+0.4}$ zum Zwecke der Auf-

4. Cymol. Temp.-Diff. — 61.9°.

	H _α	H _β
Indices bei 77.00	1.45849	1.47164
$\log \frac{n+1}{n+0.4}$	0.12151	0.12076
Temp.-Korr. für —61.9°	—0.00152	—0.00155
$n^{15.1}$ berechnet	1.4856	1.4997
$n^{15.1}$ beobachtet	1.4893	1.5037
Differenz	—0.0037	—0.0040

5. Tetrahydro-naphthalin. Temp.-Diff. — 62.7°.

	H _α	H _β	H _γ
Indices bei 78.1	1.51140	1.52700	1.53685
$\log \frac{n+1}{n+0.4}$	0.11857	0.11772	0.11718
Temp.-Korr. für —62.7°	—0.00163	—0.00163	—0.00163
$n^{15.4}$ berechnet	1.5417	1.5579	1.5685
$n^{15.4}$ beobachtet	1.5408	1.5573	1.5675
Differenz	+0.0009	+0.0006	+0.0010

In Anbetracht des großen Temperatur-Intervalls von rund 60° ist mit Ausnahme des Beispiels 4, des Cymols, die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten als sehr befriedigend anzusehen. Die Frage, warum beim Cymol und einer kleinen Reihe von anderen Verbindungen aus der Eykmanschen Materialsammlung keine guten Resultate zu erzielen waren, blieb zu klären. Die Vermutung lag nahe, daß man bei dem verhältnismäßig niedrigsiedenden Cymol (Schmp. 175°), das schon bei gewöhnlicher Temperatur einen beträchtlichen Dampfdruck zeigt, mit der Temperatur von 77° bereits in das Gebiet gekommen war, wo sich keine ganz gleichmäßige Änderung des Brechungsexponenten mit der Temperatur mehr vollzieht. Auch bei den anderen Verbindungen des Materials, welche sich nicht einfügten, handelte es sich um verhältnismäßig niedrigsiedende Körper. Die Frage wurde an einigen Verbindungen wie folgt nachgeprüft (Untersuchungen von Hrn. W. Baltrusch):

findung von n nach obengenannter Formel machen sich schon sehr kleine Differenzen geltend. Die Numeri zu den 5-stelligen Logarithmen werden weitgehend interpoliert, z. B. die erste Größe in Beispiel 1: $N 0.12183 = 1.3238^3$.

6. Anilin.

	26.5°	39.0°	52.0°	71.6°	91.6°
n_D	1.57611	1.56975	1.56319	1.55264	1.54200
n_{He}	1.58303	1.57660	1.56997	1.55913	—

n berechnet	H_α	Diff. gegen n beob.	He	Diff. gegen n beob.
Von 91.6° nach 26.5°	1.5759	-0.0002	—	—
» 71.6° » »	1.5755	-0.0006	1.5822	-0.0008
» 52.0° » »	1.5762	+0.0001	1.5830	+0.0005
» 39.0° » »	1.5761	± 0	1.5833	+0.0003 ¹⁾

7. Acetophenon.

	20.3°	30.0°	53.0°	71.0°	82.0°	92.0°
n_D	1.52937	1.52503	1.51440	1.50557	1.50090	1.49634
n_{He}	1.53515	1.53070	1.51991	1.51098	1.50618	1.50152

n berechnet	H_α	Diff. gegen n beob.	He	Diff. gegen n beob.
Von 92.0° nach 20.3°	1.5301	+0.0007	1.5355	+0.0003
» 82.0° » »	1.5300	+0.0006	1.5353	+0.0001
» 71.0° » »	1.5293	-0.0001	1.5349	-0.0003
» 53.0° » »	1.5299	+0.0005	1.5356	+0.0004
» 30.0° » »	1.5299	+0.0005	1.5357	+0.0005

8. *i*-Amylalkohol.

	21.0°	30.0°	40.0°	46.5°	71.2°	90.0°
n_D	1.40657	1.40325	1.39895	1.39649	1.38527	1.37646
n_{He}	1.40877	1.40538	1.40101	1.39848	1.38717	1.37812

¹⁾ Eine zweite Messung zeigte folgende Werte:

	Beob. bei 88.8°	Beob. bei 20.0°	Ber. für 20.0°	Diff. ber.—beob.
n_D	1.54358	1.57944	1.5787	-0.0007
n_{He}	1.54984	1.58641	1.5853	-0.0011

n Berechnet	H_α	Diff. gegen n beob.	He	Diff. gegen n beob.
Von 90.0^0 nach 21.0^0	1.4023	-0.0043	1.4041	-0.0047
» 71.2^0 » »	1.4041	-0.0025	1.4061	-0.0027
» 46.5^0 » »	1.4064	-0.0002	1.4086	-0.0002
» 40.0^0 » »	1.4064	-0.0002	1.4085	-0.0003
» 30.0^0 » »	1.4066	± 0	1.4089	+0.0001

9. Cymol.

	20.0^0	47.0^0	91.2^0
n_α	1.48541	1.47303	1.45130
n_{He}	1.48972	1.47699	1.45555

n berechnet	H_α	Diff. gegen n beob.	H_β	Diff. gegen n beob.
Von 91.2^0 nach 20.0^0	1.4809	-0.0045	1.4864	-0.0043
» 47.0^0 » »	1.4850	-0.0004	1.4892	-0.0005

Die Zusammenstellung zeigt, daß beim Anilin (Sdp. 184^0) und Acetophenon (Sdp. 202^0) sich in allen Fällen die Brechungsexponenten mit genügender Schärfe (eine Einheit der dritten Dezimalen) berechnen lassen, auch wenn man mit der Untersuchungstemperatur über 90^0 hinausgeht. Beim sehr viel niedriger siedenden Isoamylalkohol (Sdp. 128^0) erhält man dagegen erst unterhalb von 50^0 gute Resultate, und dieselbe Erscheinung beobachtet man beim Cymol (Sdp. 175^0). Um sicher zu gehen, wird man gut tun, sich bei solchen Untersuchungen auf das Gebiet zu beschränken, das etwa ein Drittel der Siedetemperatur in gewöhnlicher Zählung umfaßt. Praktischen Wert besitzt die Methode sowieso nur für höher schmelzende und damit hochsiedende Verbindungen.

Die Umrechnungsmöglichkeit der Molekularrefraktion höher schmelzender Körper nach der n^2 - und n -Formel auf gewöhnliche Temperaturen erlaubt, der Frage des verschiedenen refraktometrischen Verhaltens einer Verbindung zu den verschiedenen Lösungsmitteln näher zu treten und die einzelnen optischen Einflüsse dieser Lösungsmittel zu sichten.

Ob eine gleiche allgemeine Umrechnungsmöglichkeit der Brechungsindices auch für feste optisch isotrope Körper vorliegt, denen entsprechend der anderen Art der inneren Kräfte andere

Temperaturgrößen für den Ausdruck $\frac{n+1}{n+0.4}$ eigentümlich sind, wird Gegenstand der weiteren Untersuchung sein.

Königsberg/Pr., den 13. September 1921, Chem. Universitätslaboratorium.

322. Kurt Heß: Über einen neuen Abbau der Cellulose. Umwandlung der Cellulose in ein Biose-anhydrid. (V. Mitteilung über Cellulose.)

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 9. August 1921.)

Wenn wir von den biochemischen Methoden und der Wärmerzerlegung absehen, so wurden bisher zur Zertrümmerung der Cellulose in sie aufbauende Teilmoleküle folgende Methoden benutzt: Die Hydrolyse mit konzentrierten Mineralsäuren (bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder auch Salzsäure)¹⁾, die Spaltung mit Essigsäure-anhydrid in ihren verschiedenen Modifikationen²⁾ (Acetolyse) und die Spaltung mit Halogenwasserstoffsäuren bei Gegenwart indifferenten Verdünnungsmittel³⁾. Durch diese Methoden gelangt man zu Glykose¹⁾, zu Cellobiose⁴⁾, unter Umständen zu einer isomeren Cellobiose, der Ostschen Celloisobiose⁵⁾ und schließlich zu Furan-Derivaten, wenn man nach Fenton und Gostling die absoluten Halogenwasserstoffsäuren in ätherischer Lösung wirken läßt.

Andere wichtige Molekülteile der Cellulose, die Dextrine, konnten bisher kaum definiert werden. Sie stellen offenbar Zwischenstufen zwischen dem Cellulose-Molekül und den genannten einfachen Zuckern dar. Nachdem es uns in unserer vierten Mitteilung⁶⁾ gelungen war, die Cellulose über die Äthyl-cellulose durch eine Methode zu depolymerisieren, die sich in ihrem Mechanismus

¹⁾ H. Braconnot, A. ch. [2] 12, 172 [1819]; E. Flechsig, H. 7, 523 [1882]; H. Ost und L. Wilkening, Ch. Z. 34, 461 [1910]; R. Willstätter und L. Zechmeister, B. 46, 2403 [1913]; s. auch Soc. 118, 803 [1921].

²⁾ Franchimont, B. 12, 1941 [1879]; H. Ost, A. 398, 323 [1913]; vergl. die Aufarbeitung nach der Acetolyse mit HCl und CH₃.OH durch Irvine, Soc. 117, 1496 [1920]; vergl. auch Zd. H. Skraup, M. 26, 1467 [1905].

³⁾ H. Fenton und M. Gostling, Soc. 79, 361, 807 [1901].

⁴⁾ Zd. H. Skraup und J. König, M. 22, 1011 [1901].

⁵⁾ Z. Ang. 33, 100 [1920].

⁶⁾ Z. Ang. 34, Aufsatzteil, S. 449 [1921].