

73. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XXXI<sup>1)</sup>.  
Über die Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und Dichte  
in aliphatischen und cyclischen homologen Reihen

von L. Ruzicka und G. Giacomello.

(3. IV. 37.)

In einigen vorhergehenden Abhandlungen dieser Serie<sup>2)</sup>, sowie derjenigen über „Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen“<sup>3)</sup> wurde der Verlauf der Dichte in verschiedenen homologen Reihen cyclischer Verbindungen vergleichend verfolgt. Zu diesem Zwecke rechneten wir die experimentell bestimmten Werte der Dichte auf 20° um und verglichen dann die erhaltenen Dichtekurven der einzelnen homologen Reihen untereinander, sowie mit den Dichtekurven von aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Ketonen. Von cyclischen Verbindungen untersuchten wir<sup>2)3)</sup> die Kohlenwasserstoffe, Ketone<sup>4)</sup>, Diketone, Lactone und Imine. Aus dem Laboratorium von *Carothers*<sup>5)</sup> stammen analoge Betrachtungen über cyclische innere Ester, besonders Polymethylen-carbonate und Polymethylen-succinate.

Zur raschen Orientierung über die erhaltenen Dichtekurven bei 20° der cyclischen Verbindungen können zwei kürzlich mitgeteilte Figuren benützt werden<sup>6)</sup>. Über den Verlauf der Dichtekurven aliphatischer Ketone und Kohlenwasserstoffe und den Vergleich dieser Kurven mit denen cyclischer Verbindungen orientiert eine früher veröffentlichte Figur<sup>7)</sup>.

Man kam so zu 3 verschiedenen Arten von Dichtekurven bei 20°. 1. Bei den aliphatischen Verbindungen zeigen die Kurven einen kontinuierlich steigenden Verlauf, der bei den niederen Gliedern relativ steil ist, um bei den höheren Gliedern in einen mit der Abszissenachse annähernd parallelen Ast überzugehen. 2. Bei den cyclischen inneren Estern, den Lactonen und Diketonen wurde ein umgekehrter Verlauf wie bei den aliphatischen Verbindungen festgestellt, denn die Dichtekurve beginnt mit dem Maximum beim niedrigsten<sup>8)</sup> Glied und zeigt weiter eine kontinuierlich fallende Tendenz. 3. Die Dichtekurven der cyclischen Kohlenwasserstoffe und Ketone stellen gewissermassen eine Kombination der beiden erwähnten Typen vor: zuerst Ansteigen wie bei den aliphatischen Verbindungen und nach Erreichung eines gewissen Punktes (Dichtemaximum) plötzlicher Übergang in einen fallenden Ast, der einen analogen (allerdings weniger steilen) Verlauf zeigt wie ihn die cyclischen Ester, Lactone und Diketone aufweisen.

<sup>1)</sup> Helv. **20**, 525 (1937).

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 499 (1926), **13**, 1152 (1930), **17**, 78 (1934), **20**, 128 (1937).

<sup>3)</sup> Vgl. besonders Helv. **20**, 109 (1937).

<sup>4)</sup> Vgl. ergänzende Angaben von *Ziegler* und *Aurnhammer*, A. **513**, 52 (1934).

<sup>5)</sup> Am. Soc. **55**, 5049 (1933); **57**, 929 (1935).

<sup>6)</sup> Helv. **20**, 116 und 131 (1937).

<sup>7)</sup> Helv. **13**, 1161 (1930).

<sup>8)</sup> Es handelt sich in den einzelnen Reihen um 5-, 6- bzw. 10-gliedrige Verbindungen.

Die ersten bekannt gewordenen Dichtekurven cyclischer Verbindungen waren die der Ketone und Kohlenwasserstoffe, und es ergab sich ein überraschender Zusammenhang zwischen der Dichtekurve bei 20° und der Ausbeutekurve der cyclischen Ketone. Sowohl beim Erhitzen der dicarbonsauren Metallsalze<sup>1)</sup>, wie auch ausgehend von den Dinitrilen<sup>2)</sup> wird der 10-Ring mit der geringsten Ausbeute gebildet. Da das 10-gliedrige Keton dem Minimum der Ausbeutekurve und dem Maximum der Dichtekurve entspricht, wurde nach einer Erklärung dieses Zusammenhanges gesucht. Es entstand so der bekannte und wiederholt besprochene Erklärungsversuch von *M. Stoll* und *G. Stoll-Comte*<sup>3)</sup>, den auch *W. H. Carothers* und *J. W. Hills*<sup>4)</sup> mit einer geringen Modifizierung übernommen hatten. Dabei wurde von der Hypothese ausgegangen, nach welcher der Abstand zwischen benachbarten aliphatischen Polymethylenketten im Krystall durch eine so grosse Wirkungssphäre der H-Atome (Durchmesser 2,1—2,2 Å) zustandekommt, dass sich die Sphären benachbarter Molekel direkt berühren. Während bei den kleinen (vom 7-Ring abwärts) und bei den grösseren Ringen (etwa vom 17-Ring aufwärts) solche Wasserstoffatome genügend Raum finden, werden sie bei den Ringen mittlerer Grösse infolge Raum Mangels komprimiert, wodurch man die höhere Dichte und gleichzeitig auch die geringe Ausbeute erklären konnte. Bei den später bekanntgewordenen Dichte- und Ausbeutekurven der inneren Ester, der Lactone und Diketone entspricht dagegen dem Ausbeuteminimum kein Dichtemaximum, sodass hier die geringe Ausbeute bei den Ringen mit mittlerer Gliederzahl nach dem Vorschlag von *Carothers* und *Hills*<sup>4)</sup> einen statistischen Grund haben könnte; die für den Ringschluss günstige Form der aliphatischen Kette kommt relativ am schwierigsten und daher am seltensten zustande bei Anwesenheit einer mittleren Anzahl von Kettengliedern, wovon man sich vorläufig nur durch Hantierung mit Tetraedermodellen überzeugen kann<sup>3)</sup>.

Man hatte also keinen allgemeingültigen Grund mehr, das Ausbeuteminimum durch das Dichtemaximum zu erklären. Es drängte sich so die Frage auf, ob dem Maximum, das bei Umrechnung der Dichte auf 20° oder eine andere beliebige fixe Temperatur auftritt, überhaupt ein durchsichtiger physikalischer Sinn zukommt.

Um einen Anhaltspunkt darüber zu erhalten rechneten wir, ausgehend von dem in Tabelle 4 angegebenen experimentell ermittelten Zahlenmaterial, die Dichte der cyclischen Ketone auf verschiedene Temperaturen zwischen 120° und —80° um. Man konnte so feststellen, dass bei —80° dem 10-Ring kein Maximum mehr zu-

<sup>1)</sup> *Ruzicka, Stoll und Schinz, Helv. 9, 249 (1926).*

<sup>2)</sup> *Ziegler und Aurnhammer, A. 513, 52 (1934).*

<sup>3)</sup> *Helv. 13, 1185 (1930).*

<sup>4)</sup> *Am. Soc. 55, 5048 (1933).*

kommt<sup>1)</sup>, sondern dass die Dichtekurve vom 5- bis zum 10-Ring fast parallel mit der Abszissenachse verläuft<sup>2)</sup>. Mit steigender Temperatur macht sich allmählich das Dichtemaximum beim 10-Ring bemerkbar, und die Dichtekurve wird zwischen dem 5- und dem 10-gliedrigen Keton immer steiler, so dass sie bei 120° mehr als doppelt so steil ist als bei 20°. Vom 10-Ring angefangen fällt die Dichtekurve im ganzen erwähnten Temperaturbereich kontinuierlich ab und behält bei den verschiedenen Temperaturen annähernd den gleichen Charakter. Zur ungefähren Orientierung lassen wir hier einige Dichtewerte folgen.

	$d_4^{20}$	$d_4^{20}$	$d_4^{120}$
Cyclopentanon . .	1,04	0,95	0,86
Cyclodecanon . . .	1,03	0,96	0,90
Cyclopentadecanon .	0,99	0,92	0,86

$\left. \begin{array}{l} 1,04 \\ 1,03 \\ 0,99 \end{array} \right\} -0,01$     
 $\left. \begin{array}{l} 0,95 \\ 0,96 \\ 0,92 \end{array} \right\} +0,01$     
 $\left. \begin{array}{l} 0,86 \\ 0,90 \\ 0,86 \end{array} \right\} +0,04$   
 $\left. \begin{array}{l} 1,03 \\ 0,99 \end{array} \right\} -0,04$     
 $\left. \begin{array}{l} 0,96 \\ 0,92 \end{array} \right\} -0,04$     
 $\left. \begin{array}{l} 0,90 \\ 0,86 \end{array} \right\} -0,04$

Es erscheint daher fraglich, ob man vorläufig aus der Dichte, die sich auf eine willkürlich gewählte fixe Temperatur bezieht, so weitgehende Schlussfolgerungen ziehen darf wie es früher geschah. Die theoretisch am besten begründeten Vergleichstemperaturen sind dagegen die Siedepunkte oder Erstarrungspunkte (Schmelzpunkte), da sie bei verschiedenen Verbindungen einem korrespondierenden Zustande entsprechen. Es war daher erwünscht, die Dichte für Vergleichszwecke auf korrespondierende Temperaturen umzurechnen. Nachdem der Siedepunkt der zu vergleichenden Verbindungen, besonders der höheren Glieder<sup>3)</sup>, nicht genügend genau bekannt ist, wurde vorläufig der Schmelzpunkt als korrespondierender Zustand gewählt. Da die organischen Verbindungen im allgemeinen in Krystallsystemen niedriger Symmetrie krystallisieren, dürfte eine Temperatur etwas oberhalb des Schmelzpunktes den Forderungen an einen korrespondierenden Zustand weitgehend entsprechen. Um sich durchschnittlich nicht zu weit von den experimentell bestimmten Dichten zu entfernen, *rechneten wir die Dichten aller zu vergleichenden Verbindungen auf die Temperatur 20° oberhalb des Schmelzpunktes um.*

<sup>1)</sup> Der eine von uns (G. G.) wird auf eine mathematische Behandlung dieses Problems zurückkommen.

<sup>2)</sup> A. Müller, Nature **135**, 994 (1935), hat schon mit Hilfe der Röntgenstrahlenanalyse festgestellt, dass bei 90° (abs.) dem Methylen des Cyclo-dodecans annähernd das gleiche Molekularvolumen zukommt wie derjenigen des Dodecans, während bei 290° (abs.) und 330° (abs.) das Methylen der aliphatischen Verbindung ein wesentlich höheres Mol.-Vol. besitzt.

<sup>3)</sup> Diese Verbindungen wurden nämlich meistens im Hochvakuum unter nicht übereinstimmenden äusseren Bedingungen destilliert.

In vereinzeltten Fällen, besonders bei gewissen niedermolekularen Verbindungen, musste ausnahmsweise der Siedepunkt als charakteristischer Punkt gewählt werden. Es lagen zweierlei Gründe vor, die zu einer solchen Abweichung vom ursprünglich gewählten Vergleichsprinzip Anlass gaben. Bei einigen niedrigmolekularen cyclischen Ketonen und Kohlenwasserstoffen sind die Schmelzpunkte in der Literatur nicht angegeben. Ferner weisen zwei Verbindungen, das Cyclo-hexan und das Piperidin, deren Schmelzpunkte zwar genau bekannt sind, eine sehr stark aus der Reihe fallende Dichte  $d^{F+20}$  auf. Wir führen dies vorläufig auf das Krystallisieren dieser beiden Verbindungen in einem höhersymmetrischen System zurück<sup>1)</sup>, wonach der Schmelzpunkt bei denselben keinen Zustand vorstellt, der mit dem Schmelzpunkt der übrigen niedersymmetrisch krystallisierenden Glieder der betreffenden homologen Reihe korrespondieren würde. Um bei allen diesen Verbindungen, deren Siedepunkt übrigens genau bekannt war, zu einem korrespondierenden Wert der Dichte zu gelangen, der in die Dichtekurve eingesetzt werden konnte, wurde bei einer Verbindung, die in der homologen Reihe möglichst nahe bei der „unzuverlässigen“ Verbindung liegt und deren Dichte, Schmelzpunkt und Siedepunkt zuverlässig bekannt waren, die Differenz zwischen Siedepunkt und Schmelzpunkt genommen, dazu 20° addiert und dieser Wert ( $K-F + 20$ ) jeweils vom Siedepunkt der „unzuverlässigen“ Verbindung in Abzug gebracht. Die so rechnerisch ermittelte Temperatur sollte dem korrespondierenden Zustand entsprechen, und tatsächlich fügte sich der für diese Temperatur berechnete Wert der Dichte zwanglos in die allgemeine Dichtekurve der betreffenden homologen Reihe ein. Auf die einzelnen Fälle, wo eine solche Rechnungsweise benützt wurde, kommen wir unten noch zurück.

Das ganze Zahlenmaterial über die 9 zu vergleichenden homologen Reihen wurde in 9 Tabellen zusammengestellt.

Für Schmelzpunkt ( $F$ ), Siedepunkt ( $K$ ) und Dichte wählten wir die uns am zuverlässigsten scheinenden Werte der Literatur. Für die höhergliedrigen Verbindungen kamen überhaupt nur die in dieser Abhandlung zitierten Arbeiten in Frage, und für die aliphatischen Verbindungen wurden die Angaben im Handbuch von *Beilstein-Prager-Jacobson* benützt. In den Tabellen sind ferner angegeben die Temperaturkoeffizienten der Dichte ( $\Delta d \times 10^4$ ) und die auf 20° oberhalb des Schmelzpunktes umgerechneten Dichten; in einzelnen Fällen findet man auch die unter Benützung des Siedepunktes berechneten Dichten. Schliesslich folgt noch das Molekularvolumen ( $MV^{F+20}$ ) und der auf eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe entfallende Anteil des letzteren ( $\Delta MV$ ), der sich aus der Differenz der Molekularvolumina benachbarter Homologen ergibt. Wo Lücken in der homologen Reihe vorhanden waren, wurde das Partial-Mol.-Vol. so berechnet, dass man die Differenz zwischen den sich aufeinander folgenden Mol.-Vol. durch die den Unterschied ausmachende Anzahl von  $\text{CH}_2$ -Gruppen dividierte.

<sup>1)</sup> Beim Cyclo-hexan ist dies tatsächlich der Fall (vgl. unten); beim Piperidin wird vorläufig aus Analogiegründen das gleiche angenommen.

Tabelle 1.  
n-Paraffine

Gl.-Z.	F	Experim. Dichten	$\Delta d \times 10^4$	$d^{F+20}$	$MV^{F+20}$	$\Delta MV$
4	- 135°	$d_4^0 = 0,60$	(12)	0,738	78,6	18,9
5	- 131°	$d_4^{18} = 0,630$ ; $d_4^0 = 0,645$	8,4	0,739	97,5	16,7
6	- 94°	$d_4^{16} = 0,663$ ; $d_4^{20} = 0,659$	10	0,753	114,2	16,5
7	- 97°	$d_4^{15} = 0,688$ ; $d_4^{30} = 0,675$	8,4	0,765	130,7	15,9
8	- 98°	$d_4^0 = 0,719$ ; $d_4^{18} = 0,705$	7,6	0,778	146,6	22,6
9	- 51°	$d_4^0 = 0,733$ ; $d_4^{99} = 0,654$	7,8	0,757	169,2	17,3
10	- 32°	$d_4^0 = 0,747$ ; $d_4^{99} = 0,669$	7,8	0,762	186,5	18,7
11	- 26°	$d_4^0 = 0,756$ ; $d_4^{15} = 0,745$	7,4	0,761	205,2	18,7
12	- 12°	$d_4^0 = 0,765$ ; $d_4^{99} = 0,693$	7,2	0,760	223,9	17,8
13	- 6°	$d_4^0 = 0,771$ ; $d_4^{20} = 0,701$	7,2	0,762	241,7	19,0
14	+ 5°	$d_4^5 = 0,774$ ; $d_4^{99} = 0,708$	7,0	0,760	260,7	17,8
15	+ 10°	$d_4^{10} = 0,776$ ; $d_4^{20} = 0,769$	6,9	0,762	278,5	19,1
16	+ 20°	$d_4^{18} = 0,775$ ; $d_4^{99} = 0,720$	7,0	0,760	297,6	17,2
17	+ 22°	$d_4^{22} = 0,776$ ; $d_4^{99} = 0,724$	6,8	0,763	314,8	18,3
18	+ 28°	$d_4^{28} = 0,777$ ; $d_4^{99} = 0,729$	6,8	0,763	333,1	18,1
20	+ 37°	$d_4^{37} = 0,778$ ; $d_4^{99} = 0,736$	6,7	0,765	369,3	17,9
21	+ 40°	$d_4^{40} = 0,778$ ; $d_4^{99} = 0,740$	6,5	0,765	387,2	18,4
22	+ 44°	$d_4^{44} = 0,778$ ; $d_4^{99} = 0,742$	6,5	0,765	405,6	18,5
23	+ 48°	$d_4^{48} = 0,778$	(6,4)	0,765	424,1	17,8
24	+ 51°	$d_4^{51} = 0,779$ ; $d_4^{99} = 0,748$	6,4	0,766	441,9	18,0
27	+ 59°	$d_4^{59} = 0,780$ ; $d_4^{99} = 0,754$	6,3	0,767	496,0	18,0
31	+ 68°	$d_4^{68} = 0,781$	(6,2)	0,768	567,9	18,4
35	+ 75°	$d_4^{75} = 0,782$ ; $d_4^{99} = 0,766$	6	0,770	641,3	

Bemerkungen zu den Tabellen 1—9.

1. Aliphatische Kohlenwasserstoffe (n-Paraffine). Schon *Krafft*<sup>1)</sup> hat die Dichte einer Reihe von höheren Paraffinen beim Schmelzpunkt bestimmt und ausgesagt, dass „gleiche Volumina geschmolzener n-Paraffine gleiches Gewicht haben“. Dieser Satz bezog sich auf von *Krafft* untersuchte 14—35-gliedrige Kohlenwasserstoffe, deren Dichte beim Schmelzpunkt ganz allmählich ansteigt von 0,7738 (beim 14-gliedrigen) bis 0,7816 (beim 35-gliedrigen). Dieser bei den höheren Gliedern

<sup>1)</sup> B. 15, 1687 (1882).

nur schwache asymptotische Anstieg macht sich deutlicher bemerkbar bei den niedrigen Gliedern der Reihe<sup>1)</sup> (vgl. Kurve 1 in der Figur A).

**Tabelle 2.**  
Cycl. Kohlenwasserstoffe (Polymethylene).

Gl.-Z.	F	Experim. Dichten	$\Delta d$ $\times 10^4$	$d_4^{F+20}$	K (760)	$d^{K-116}$	$MV^{F+20}$ $MV^{K-116}$	$\Delta MV$
4	< -80°	$d_4^5 = 0,720$			+ 12°	0,818	68,5	
5	< -80°	$d_4^{15} = 0,750$ ; $d_4^{20} = 0,745$	10		+ 51°	0,830	84,4	15,9
6	+ 8°	$d_4^0 = 0,797$ ; $d_4^{13} = 0,784$	9,2	0,771	+ 81°	0,829	101,4	17,0
7	- 13°	$d_4^0 = 0,827$ ; $d_4^{20} = 0,811$	8,4	0,822	+ 118°	0,826	118,8	17,4
8	+ 14°	$d_4^{20} = 0,830$ ; $d_4^{78} = 0,780$	8,6	0,818	+ 150°	0,818	137,0	18,2
10	+ 10°	$d_4^{20} = 0,858$	(7)	0,851	+ 201°	0,813	168,4	15,7
12	+ 61°	$d_4^{58} = 0,834$ ; $d_4^{75} = 0,822$	6,9	0,818			205,5	18,5
14	+ 53°	$d_4^{80} = 0,825$	(6,3)	0,820			239,1	16,6
15	+ 61°	$d_4^{78} = 0,824$ ; $d_4^{109} = 0,805$	6,2	0,822			255,7	17,7
16	+ 57°	$d_4^{79} = 0,819$	(6,0)	0,820			273,4	16,3
17	+ 65°	$d_4^{77} = 0,820$ ; $d_4^{108} = 0,802$	(5,8)	0,815			289,7	21,3
18	+ 72°	$d_4^{76} = 0,820$ ; $d_4^{80} = 0,818$	(6,0)	0,810			311,0	15,9
22	+ 46°	$d_4^{75} = 0,817$	(6,0)	0,823			374,7	17,1
23	+ 50°	$d_4^{55} = 0,830$ ; $d_4^{64} = 0,826$	5,1	0,823			391,8	17,2
26	+ 44°	$d_4^{58} = 0,825$ ; $d_4^{78} = 0,812$	6,7	0,821			443,6	18,0
28	+ 48°	$d_4^{58} = 0,824$ ; $d_4^{80} = 0,810$	6,3	0,818			479,7	14,5
29	+ 47°	$d_4^{33} = 0,843$ ; $d_4^{64} = 0,824$	6,0	0,822			494,2	19,4
30	+ 58°	$d_4^{73} = 0,822$ ; $d_4^{125} = 0,786$	6,6	0,819			513,6	16,7
32	+ 60°	$d_4^{70} = 0,826$	(6,0)	0,820			546,9	18,4
34	+ 66°	$d_4^{20} = 0,856$	(6,0)	0,816			583,6	

2. Cyclische Kohlenwasserstoffe. Das früher bei vergleichenden Betrachtungen berücksichtigte *Cyclo-tridecan* musste hier weggelassen werden, da das zur Bestimmung der Dichte benützte Präparat 1,2% Sauerstoff enthielt<sup>2)</sup>. Das *Cyclo-hexan* ( $d_4^{F+20} = 0,7709$ ) fiel vollständig aus der Reihe, da es infolge seines symmetrischen Baus im kubischen System kristallisiert. Da die Dichten des *Cyclo-octans* und *Cyclo-heptans* nicht aus der Reihe herausfallen, also als „normal“ zu betrachten sind, so konnte man hier mit Hilfe des Siedepunkts die „normale“ Dichte des *Cyclo-hexans* berechnen.

<sup>1)</sup> Der eine von uns (G. G.) hat schon vor einiger Zeit in einem Vortrage einen Vergleich der Dichte von aliphatischen homologen Reihen bei korrespondierenden Zuständen ausgeführt, vgl. *Chimica ed Industria* **17**, 189 (1935).

<sup>2)</sup> Vgl. *Helv.* **13**, 1170 (1930).

Beim Cyclo-octan liegt der Siedepunkt  $116^\circ$  höher als  $F + 20^\circ$ . Es wurden daher für die 4- bis 7-gliedrigen Kohlenwasserstoffe die Dichten für die Temperaturen  $K-116^\circ$  berechnet. Die erhaltenen Werte liegen entweder auf der mit der Abszissenachse parallelen Dichtekurve der höhergliedrigen cyclischen Kohlenwasserstoffe, oder weichen nur unbedeutend von derselben ab. Es sei weiter noch besonders das Cyclo-decan<sup>1)</sup> erwähnt, dessen  $d^{F+20} = 0,851$  stark aus der Reihe herausfällt, und zwar nicht wie die des Cyclo-hexans und Piperidins (vgl. Gruppe 9) zu tief, sondern viel zu hoch ist. Wir rechneten daher auch hier unter Benützung des Siedepunktes die Dichte aus, und fanden für  $d^{K-116} = 0,813$ , also einen Wert, der sich ziemlich gut dem allgemeinen Verlauf der Dichtekurve bei  $F + 20^\circ$  anpasst. Aus dieser Dichte würde sich der Schmelzpunkt des Cyclo-decans zu etwa  $65^\circ$  „zurückrechnen“ lassen. Es muss vorläufig offengelassen werden, was der Grund des abnormalen Verhaltens des Cyclo-decans ist.

Tabelle 3.

Aliphatische n-Aldehyde und n-Ketone.

Gl.-Z.	F	Experim. Dichte	$\Delta d \times 10^4$	$d^{F+20}$	$MV^{F+20}$	$\Delta MV$
2	- 123°	$d_4^0 = 0,805$ ; $d_4^{13} = 0,788$	12	0,929	47,4	
3a	- 81°	$d_4^0 = 0,838$	(11)	0,905	64,1	16,7
3b	- 94°	$d_4^{-59} = 0,879$ ; $d_4^0 = 0,812$	11	0,896	64,8	17,4
4	- 86°	$d_4^{16} = 0,809$ ; $d_4^{20} = 0,805$	8,2	0,875	82,3	17,5
5	- 83°	$d_4^0 = 0,826$ ; $d_4^{20} = 0,819$	8,0	0,879	97,8	15,5
7	- 42°	$d_4^{20} = 0,817$	(6)	0,842	135,3	18,7
11	+ 15°	$d_4^{17} = 0,829$	(6)	0,817	209,8	18,6
13	+ 28°	$d_4^{28} = 0,823$	(6)	0,810	244,6	17,4
15	+ 39°	$d_4^{39} = 0,818$	(6)	0,807	280,2	17,8
17	+ 48°	$d_4^{48} = 0,814$	(6)	0,802	317,0	18,4
19	+ 55°	$d_4^{55} = 0,811$	(6)	0,799	353,4	18,2
23	+ 69°	$d_4^{69} = 0,804$	(6)	0,792	427,4	18,5
27	+ 76°	$d_4^{76} = 0,801$	(6)	0,789	499,5	18,0
31	+ 83°	$d_4^{83} = 0,800$	(6)	0,788	571,8	18,1
35	+ 88°	$d_4^{88} = 0,798$	(6)	0,786	644,4	18,1

2 = Acetaldehyd, 3 = Propionaldehyd (a), Aceton (b), 4 = Methyl-äthylketon, 5 = Methyl-propylketon, 7 = Heptylaldehyd, 11 = Methyl-nonylketon, 13—35 = symmetrische Ketone.

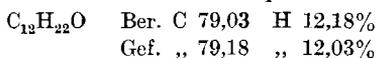
3. Aliphatische Ketone und Aldehyde. Nur die 5-gliedrige Verbindung fällt etwas aus der Reihe, was wohl auf irgend einem experimentellen Fehler beruhen dürfte.

<sup>1)</sup> Hückel, Gercke und Gross, B. 66, 563 (1933).

Tabelle 4.  
Cyclische Ketone.

Gl.-Z.	F	Experim. Dichten	$\Delta d$ $\times 10^4$	$d^{F+20}$	K 720	$d^{K-182}$	$MV^{F+20}$ $MV^{K-182}$	$\Delta MV$
5	$\langle -80^\circ$	$d_{\frac{1}{4}}^{20} = 0,941$	(10)		130°	1,013	83,0	16,2
6	$-45^\circ$	$d_{\frac{1}{4}}^{20} = 0,948; d_{\frac{1}{4}}^{45} = 0,926$	9	0,989	157°	0,989	99,2	16,3
7	$\rangle -80^\circ$	$d_{\frac{1}{4}}^{20} = 0,951$			181°	0,970	115,5	15,9
8	42°	$d_{\frac{1}{4}}^{34} = 0,948; d_{\frac{1}{4}}^{73} = 0,916$	8,2	0,925	202°	0,959	131,4	17,6
9	28°	$d_{\frac{1}{4}}^{34} = 0,950; d_{\frac{1}{4}}^{56} = 0,934$	7,4	0,940			149,0	15,7
10	29°	$d_{\frac{1}{4}}^{19} = 0,958$		0,935			164,7	14,7
11	10°	$d_{\frac{1}{4}}^{17} = 0,947$		0,937			179,4	21,9
12	60°	$d_{\frac{1}{4}}^{80} = 0,904$		0,904			201,3	13,4
13	32°	$d_{\frac{1}{4}}^{33} = 0,927$		0,913			214,7	19,3
14	53°	$d_{\frac{1}{4}}^{75} = 0,896$		0,898			234,0	19,4
15	63°	$d_{\frac{1}{4}}^{66} = 0,896; d_{\frac{1}{4}}^{72} = 0,892$	7	0,884			253,4	17,6
16	64°	$d_{\frac{1}{4}}^{75} = 0,884; d_{\frac{1}{4}}^{81} = 0,881$	6	0,879			271,0	17,2
17	63°	$d_{\frac{1}{4}}^{70} = 0,883; d_{\frac{1}{4}}^{111} = 0,857$	6,2	0,875			288,2	16,1
18	71°	$d_{\frac{1}{4}}^{74} = 0,885$		0,875			304,3	17,2
21	46°	$d_{\frac{1}{4}}^{52} = 0,875$		0,866			355,9	16,1
23	39°	$d_{\frac{1}{4}}^{43} = 0,876$		0,866			388,1	16,9
29	47°	$d_{\frac{1}{4}}^{31} = 0,880$		0,859			489,5	19,4
30	56°	$d_{\frac{1}{4}}^{70} = 0,857; d_{\frac{1}{4}}^{110} = 0,833$	6	0,854			508,9	17,7
34	64°	$d_{\frac{1}{4}}^{74} = 0,852$		0,846			579,7	

4. Cyclische Ketone. Die Dichten ( $d^{F+20}$ ) des Cyclo-octanons, des Cyclo-undecanons und des Cyclo-dodecanons fielen anfänglich aus der Reihe. Zur Kontrolle des ersteren Falles (Ursache der Unregelmässigkeit unbekannt) wurde die Berechnung mit Hilfe des Siedepunkts herangezogen. Ausgegangen wurde vom Cyclo-hexanon, wo  $F + 20 = K - 182$ . Es wurde daher die Dichte des 5-, 6-, 7 und 8-gliedrigen Ketons bei der Temperatur  $K - 182$  berechnet. Die so erhaltenen Werte passen sich ausgezeichnet der Dichtekurve an. Beim Cyclo-dodecanon<sup>1)</sup> war das früher benützte Originalpräparat wohl nicht ganz rein gewesen. Dasselbe wurde einer erneuten Reinigung unterzogen und war dann analysenrein. Smp. 60°,  $d_{\frac{1}{4}}^{84} = 0,9015$



Die für  $F + 20$  berechnete Dichte  $d_{\frac{1}{4}}^{80} = 0,9044$  liegt fast genau auf der Dichtekurve.

Die aus der Reihe fallende Dichte des Cyclo-undecanons beruht wohl auf einem experimentellen Fehler, da es sich um ein nur in sehr geringer Menge vorhanden gewesenes Präparat handelte.

<sup>1)</sup> Helv. 9, 256, 518 (1926).

**Tabelle 5.**  
Cyclische Diketone.

Gl.-Z.	F	Experim. Dichten	$\Delta d \times 10^4$	$d^{F+20}$	$MV^{F+20}$	$\Delta MV$
6	80°	$d_4^{91} = 1,086$ ; $d_4^{152} = 1,047$	6,4	1,080	103,7	16,5
10	101°	$d_4^{112} = 0,994$		0,989	169,7	16,7
16	84°	$d_4^{111} = 0,929$		0,933	270,3	16,5
20	51°	$d_4^{59} = 0,923$		0,916	336,5	18,0
22	56°	$d_4^{61} = 0,911$		0,902	372,6	19,0
24	65°	$d_4^{75} = 0,893$		0,887	410,7	20,4
26	69°	$d_4^{74} = 0,878$		0,869	454,5	14,9
28	73°	$d_4^{110} = 0,863$		0,874	481,4	17,2
30	76°	$d_4^{81} = 0,879$ ; $d_4^{91} = 0,873$	6,6	0,869	515,8	20,7
32	78°	$d_4^{83} = 0,864$ ; $d_4^{122} = 0,841$	6	0,855	557,3	15,9
34	84°	$d_4^{94} = 0,862$		0,856	589,2	

5. Cyclische Diketone. Das 26-gliedrige Diketon fällt etwas aus der Reihe. Es handelt sich um eine mit zu geringer Substanzmenge ausgeführte Bestimmung der Dichte<sup>1)</sup>.

6.—8. Gruppe, keine Bemerkungen (vgl. Tabelle 6—8).

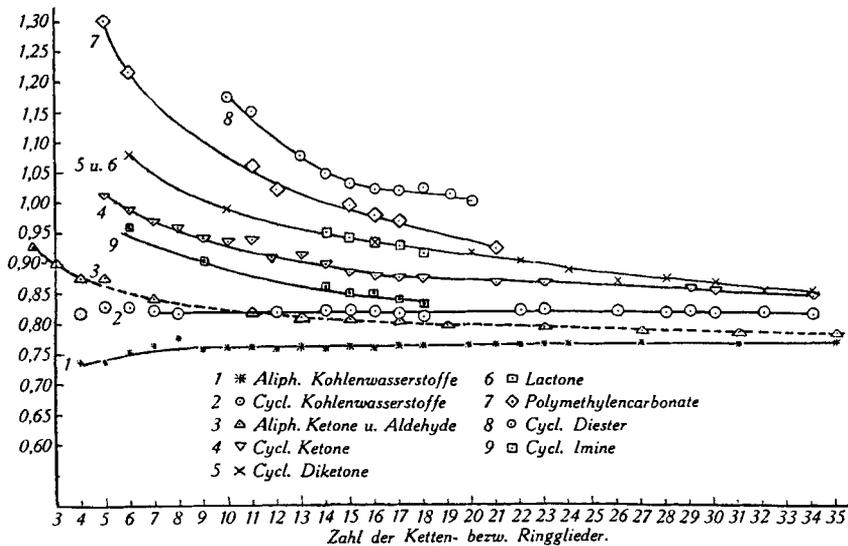


Fig. A.  
Dichtekurven bei F + 20°.

<sup>1)</sup> Helv. 13, 1179 (1930).

Die für  $F + 20^0$  berechneten Dichten wurden in der Figur A kurvenmässig dargestellt.

Man ersieht daraus, dass von den eingangs erwähnten drei Kurventypen der Dichten bei  $20^0$  hier die eine (Dichtemaximum bei mittleren Gliedern) völlig fehlt, und auch der Typus der kontinuierlich ansteigenden Dichte nur noch in einem Fall (aliphatische Kohlenwasserstoffe) auftritt, wobei aber die Steilheit der Kurve stark vermindert ist. Vorherrschend sind dagegen die von einem Maximum beim niedrigsten Glied ausgehenden und stetig fallenden Kurven. In einem Fall (cyclische Kohlenwasserstoffe) verläuft die Dichtekurve im allgemeinen fast parallel zur Abszissenachse.

Man kann den qualitativen Verlauf dieser Dichtekurven gut verstehen, wenn man annimmt, dass die Anordnung der Molekeln im flüssigen Zustande im wesentlichen durch zwei allgemeine Faktoren bestimmt wird, deren Resultante die Dichte vorstellt. Diese Faktoren sind: a) die Anzahl der Molekeln in der Raumeinheit, und b) die Wahrscheinlichkeit einer möglichst dichten Packung derselben. a. Bei gleichartiger Packung ist in der Raumeinheit einer

Tabelle 6.  
Lactone.

Gl.-Z.	F	Experim. Dichten	$\Delta d \times 10^4$	$d^{F+20}$	$MV^{F+20}$	$\Delta MV$
14	$26^0$	$d_4^{33} = 0,959$	(6,7)	0,950	223,3	16,6
15	$28^0$	$d_4^{33} = 0,953$		0,943	239,9	17,8
16	$32^0$	$d_4^{33} = 0,945$		0,932	257,7	16,9
17	$34^0$	$d_4^{33} = 0,940$		0,926	274,6	18,9
18	$41^0$	$d_4^{33} = 0,933$	(6,7)	0,914	293,5	

Tabelle 7.  
Polymethylen-carbonate.

Gl.-Z.	F	Experim. Dichten	$\Delta d \times 10^4$	$d^{F+20}$	$MV^{F+30}$	$\Delta MV$
5	$39^0$	$d_4^{50} = 1,308$	(6,7)	1,302	67,6	16,2
6	$48^0$	$d_4^{50} = 1,228$		1,216	83,8	15,9
11	$23^0$	$d_4^{20} = 1,073$		1,057	162,6	19,6
12	$35^0$	$d_4^{50} = 1,024$		1,021	182,2	15,6
15	$12^0$	$d_4^{20} = 1,004$		0,996	229,2	18,9
16	$25^0$	$d_4^{25} = 0,989$		0,976	248,1	16,8
17	$22^0$	$d_4^{20} = 0,982$		0,967	264,9	18,3
21	$37^0$	$d_4^{50} = 0,927$	(6,7)	0,923	338,3	

Tabelle 8.

Polymethylen-di-ester.

Gl.-Z.	Saure Komponente	F	Experim. Dichte	$\Delta d \times 10^4$	$d^{F+20}$	$MV^{F+20}$	$\Delta MV$
10	Bernsteins.	42°	$d_4^{60} = 1,173$	(6,7)	1,712	146,8	14,7
11	„	19°	$d_4^{60} = 1,137$		1,151	161,5	12,3
12	„	-15°	$d_4^{60} = 1,114$		1,151	173,8	25,0
13	„	49°	$d_4^{60} = 1,082$		1,076	198,8	—
13	Azelains.	52°	$d_4^{60} = 1,085$		1,077	198,7	19,2
14	Bernsteins.	71°	$d_4^{80} = 1,054$		1,047	217,9	—
14	Adipins.	70°	$d_4^{80} = 1,054$		1,047	217,9	17,4
15	Bernsteins.	71°	$d_4^{80} = 1,036$		1,028	235,3	15,7
16	„	58°	$d_4^{60} = 1,031$		1,020	251,0	13,7
17	Adipins.	37°	$d_4^{60} = 1,018$		1,020	264,7	12,6
18	Bernsteins.	12°	$d_4^{60} = 1,006$		1,025	277,3	16,8
19	„	13°	$d_4^{60} = 0,996$		1,014	294,1	17,9
20	„	11°	$d_4^{60} = 0,981$	(6,7)	1,000	312,0	—

Tabelle 9.

Cyclische Imine.

Gl.-Z.	F	Experim. Dichten	$\Delta d \times 10^4$	$d^{F+20}$	K 760 mm	$d^{K-187}$	$MV^{F+20}$ $MV^{K-187}$	$\Delta MV$
6	- 9°	$d_4^{25} = 0,856$ ; $d_4^{80} = 0,803$	9,5	0,869				
		$d_4^0 = 0,880$ ; $d_4^{20} = 0,861$	9,0		106°	0,952	89,4	17,0
9	- 19°	$d_4^{20} = 0,890$		0,904	188°	0,904	140,6	17,8
14	39°	$d_4^{80} = 0,846$		0,859			229,6	18,6
15	48°	$d_4^{60} = 0,856$ ; $d_4^{85} = 0,840$	6,4	0,851			248,2	15,9
16	51°	$d_4^{71} = 0,853$		0,853			264,1	20,7
17	59°	$d_4^{79} = 0,840$		0,840			284,8	18,5
18	66°	$d_4^{72} = 0,843$		0,835			303,3	—

9. Cyclische Imine. Die 14- bis 18-gliedrigen Imine ergeben ein Kurvenstück, auf dessen Verlängerung ungefähr auch die Dichte des 9-gliedrigen Imins ( $d_4^1 = 0,904$ ) liegt. Die Dichte des Piperidins ( $d^{F+20} = 0,869$ ) fällt dagegen ganz aus der Reihe. Beim Octamethylen-imin ist  $F + 20 = K - 187$  und die für  $K - 187$  berechnete Dichte des Piperidins passt gut in die Dichtekurve.

Flüssigkeit die Anzahl kleiner Molekeln einer homologen Reihe höher als die der grösseren Molekeln. Daher sind bei kleineren Molekeln die durch *van der Waals'sche* Abstände getrennten Atome zahlreicher und somit sollte auch die Dichte derselben geringer sein als die der grösseren homolog gebauten Molekeln. b. Umgekehrt ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Molekeln in der Flüssigkeit in ein wohlgeordnetes (und daher relativ dichtes) System einordnen bei den niederen Gliedern einer homologen Reihe grösser als bei den höheren Gliedern, was zu einer relativen Erhöhung der Dichte bei den kleinen Molekeln führen müsste. Bei den aliphatischen und noch mehr bei den cyclischen Kohlenwasserstoffen gleichen sich beide Faktoren annähernd aus, was zu den mit der Abszissenachse fast parallelen Kurven führt.

Bei den ein schwereres Atom (Sauerstoff, Stickstoff) enthaltenden Verbindungen macht sich neben den erwähnten zwei allgemeinen Faktoren selbstverständlicherweise noch ein spezieller dritter Faktor bemerkbar: das relativ hohe Gewicht des „Heteroatoms“ muss im Sinne einer Abnahme der Dichte mit zunehmendem Molekulargewicht wirken. Man sieht auch, dass die Steilheit der Kurven dem Sauerstoffgehalt proportional ist. Die Dichten der Verbindungen mit zwei Sauerstoffatomen (Lactone und Diketone) liegen auf der gleichen Kurve, trotz der verschiedenen Bindungsart der Sauerstoffatome, dann folgen die Verbindungen mit drei (Polymethylen-carbonate) und schliesslich die mit vier Sauerstoffatomen (Polymethylen-di-ester). Die cyclischen Imine liegen erwartungsgemäss zwischen den cyclischen Ketonen und Kohlenwasserstoffen.

**Tabelle 10.**

Partial-Mol.-Vol. der CH<sub>2</sub>-Gruppe.

Aliphat. Kohlenwasserstoffe . . . . .	18,2	> 1,1
Cyclische Kohlenwasserstoffe . . . . .	17,1	
Aliphat. Ketone und Aldehyde . . . . .	17,8	> 0,7
Cyclische Ketone . . . . .	17,1	
Cyclische Diketone . . . . .	17,6	
Lactone . . . . .	17,5	
Polymethylen-carbonate . . . . .	17,3	
Polymethylen-di-ester . . . . .	16,5	
Cyclische Imine . . . . .	17,8	

In der Tabelle 10 sind die Werte für das Partial-Molekularvolumen einer CH<sub>2</sub>-Gruppe in den verschiedenen homologen Reihen angegeben. Es handelt sich um die Durchschnittswerte der in den Tabellen 1—9 mitgeteilten Zahlen. Beim Vergleich der aliphatischen mit den cyclischen Kohlenwasserstoffen und Ketonen fällt auf, dass das aliphatische Methylen ein um etwa 0,7—1,1 grösseres Partial-Mol.-Vol. aufweist als das cyclische. Das geringere Mol.-Vol. bei den cyclischen Verbindungen dürfte hauptsächlich dadurch bedingt sein, dass die Abstände zwischen den gegenüberliegenden Teilen eines Ringes kleiner sind als die *van der Waals'schen* Abstände. Demzufolge sind bei den cyclischen Verbindungen die Methylen-

gruppen nur nach einer Seite durch *van der Waals'sche* Abstände getrennt, bei den aliphatischen Ketten dagegen beidseitig. Ferner ist wohl anzunehmen, dass die Beweglichkeit der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in den cyclischen Molekeln geringer ist als in den aliphatischen, was auch zur Verkleinerung des Molekularvolumens bei ersteren beitragen wird.

Aus dem gleichartigen Verlauf der Dichtekurven der aliphatischen und cyclischen Verbindungen bei korrespondierenden Zuständen ergibt sich als wahrscheinliches Modell der geradzahligen vielgliedrigen Ringe ein solches, bei welchem die zwei Hälften eines Sechsrings untereinander durch zwei annähernd parallele Ketten von  $\text{CH}_2$ -Gruppen verbunden sind. Das Modell der ungeradzahligen Ringe wird gebildet von den zwei „Hälften“ des Fünfringes, welche miteinander durch annähernd parallele Ketten verbunden sind. Der früher aus dem Dichtemaximum bei  $20^\circ$  abgeleitete Feinbau der vielgliedrigen Ringe weicht von dem jetzt gefolgerten Modell in einem Punkte grundlegend ab: es wurde damals das Bestehen der *van der Waals'schen* Abstände auch innerhalb der Molekel (zwischen den parallelen Teilen der vielgliedrigen Ringe) angenommen, wodurch bei den Ringen mittlerer Grösse eine Kompression und somit auch das Maximum der Dichte erklärt gewesen wäre.

Aus dem Vergleich der Dichtekurven bei korrespondierenden Zuständen folgt aber klar das Fehlen einer Kompression bei Ringen mittlerer Grösse.

Dass die Wahl eines korrespondierenden Zustandes für den Vergleich der Dichten eine zweckmässige ist, abgesehen davon, dass ein solches Vorgehen als das theoretisch richtigere betrachtet werden muss, folgt auch aus dem überraschenden Zusammenhang, der sich zwischen Dichte und Schmelzpunkt in einer homologen Reihe ergibt. Diese Beziehungen sind im allgemeinen so einfach, dass sich für ein Glied der homologen Reihe aus einer Dichtebestimmung bei einer beliebigen Temperatur und aus der Dichtekurve (bezogen auf den Schmelzpunkt, z. B. auf  $F + 20^\circ$ ) der Schmelzpunkt des betreffenden Gliedes durch eine einfache Rechnung ableiten lässt<sup>1)</sup>. Es ist dies um so bemerkenswerter, als die Schmelzpunktskurven nicht immer einen regelmässigen oder gar kontinuierlichen Verlauf aufweisen. So kommen z. B. in den Schmelzpunktskurven der cyclischen homologen Reihen bis etwa zu den 20-gliedrigen

<sup>1)</sup> In der Tabelle, Helv. 13, 1158 (1930), wurde z. B. infolge eines Abschreibefehlers der Schmelzpunkt des Cyclo-octans zu  $-11^\circ$  angegeben. Die Dichte des Cyclo-octans bei  $F + 20^\circ$  fiel danach völlig aus der Reihe. Nach der allgemeinen Dichtekurve der cyclischen Kohlenwasserstoffe berechnet sich der Schmelzpunkt des Cyclo-octans zu etwa  $14^\circ$ , welcher Wert tatsächlich von *Willstätter* und *Waser*, B. 43, 1181 (1910) experimentell ermittelt worden ist.

Verbindungen<sup>1)</sup> nicht nur Oszillationen, wie sie auch in gewissen aliphatischen homologen Reihen auftreten, sondern noch sonstige verwirrende Unregelmässigkeiten vor. Um diese Verhältnisse bei einer homologen cyclischen Reihe näher zu kennzeichnen, wurde in Fig. B beispielsweise die Schmelzpunktskurve (mit „F“ bezeichnet) der cyclischen Kohlenwasserstoffe dargestellt<sup>2)</sup>. Die Unregelmässigkeit solcher Schmelzpunktskurven hatte uns früher leider davon abgehalten, die Dichten auf den Schmelzpunkt als korrespondierenden Zustand für Vergleichszwecke umzurechnen.

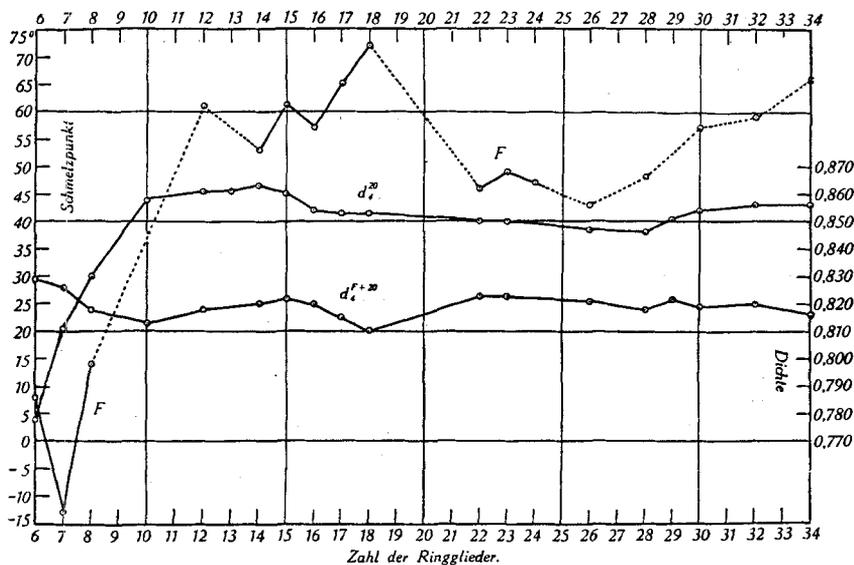


Fig. B<sup>3)</sup>.

Vergleich von Dichte und Schmelzpunkt bei den cyclischen Kohlenwasserstoffen.

Es sei noch betont, dass das Maximum in den Dichtekurven bei 20<sup>o</sup> der cyclischen Kohlenwasserstoffe und Ketone gerade in derjenigen Gegend der homologen Reihe auftritt, wo die stärksten Unregelmässigkeiten der Schmelzpunktskurve liegen. Zur raschen Übersicht wurde in Fig. B auch noch die Dichtekurve der cyclischen Kohlenwasserstoffe bei 20<sup>o</sup> eingezeichnet. Diese Kurve ( $d_4^{20}$ ) folgt in grossen Zügen dem Verlauf der Schmelzpunktskurve ( $F$ ), woraus sich ohne weiteres ergibt, dass das Maximum der Dichtekurve bei 20<sup>o</sup> wesentlich durch den Schmelzpunkt bedingt ist.

<sup>1)</sup> Vgl. die graphische Darstellung in Helv. 13, 1155 (1930), sowie in Chemistry and Industry, 54, 7 (1935).

<sup>2)</sup> An den Stellen, wo einzelne Glieder der homologen Reihe fehlen, wurde die Kurve durch eine punktierte Linie angedeutet. In Wirklichkeit wird wohl auch an solchen Stellen Oszillation vorkommen können.

<sup>3)</sup> Die linke Ordinate gibt die Schmelzpunkte und die rechte die Dichten an.

In der Fig. B wurde weiter auch noch die Dichtekurve bei  $F + 20^{\circ}$  der cyclischen Kohlenwasserstoffe eingetragen. Man sieht deutlich, dass die Abweichungen von einer geraden Linie bei beiden Dichtekurven, oberhalb etwa des 10-gliedrigen Kohlenwasserstoffs, von gleicher Grössenordnung sind. Der wesentliche Unterschied besteht im Verlauf der beiden Dichtekurven für die weniger als 10-gliedrigen Kohlenwasserstoffe.

Es sei hier nur auf 2 Punkte der Dichtekurve bei  $F + 20^{\circ}$  etwas näher eingegangen, die ein scheinbares Minimum vorstellen. Der eine Punkt betrifft den 10-Ring, der aber durch eine so komplizierte Umrechnung ermittelt wurde (vgl. oben), dass er nicht zu Schlüssen besonderer Art ermächtigt. Der zweite Punkt betrifft den 18-gliedrigen Kohlenwasserstoff<sup>1)</sup>, dessen tiefe Dichte bei  $F + 20^{\circ}$  deshalb als auffallend bezeichnet werden kann, weil dem Cyclo-octadecan das vorläufige<sup>2)</sup> Schmelzpunktsmaximum zukommt. Man muss hier auch auf die Frage nach der experimentellen Zuverlässigkeit dieser Dichtekurven eingehen, da davon auch die Berechtigung von Schlussfolgerungen aus „Unregelmässigkeiten“ der Kurven abhängt. Zur Vermeidung von Missverständnissen muss vor allen Dingen hervorgehoben werden, dass den einzelnen Punkten der Dichtekurve bis  $20^{\circ}$  eine beträchtlich höhere Sicherheit zukommt als der auf  $F + 20^{\circ}$  bezogenen. Bei der Verwendung von sogen. analysenreinen Verbindungen ist im ersten Falle nur die Genauigkeit der Dichtebestimmung für die Zuverlässigkeit des Dichtewertes massgebend. Im zweiten Falle ist man ausserdem auch vom Krystallsystem und dem Schmelzpunkt abhängig, der bekanntlich gerade bei vielgliedrigen Ringsystemen sehr durch geringe Mengen von Verunreinigungen erniedrigt werden kann. Man kann mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit die Abweichungen von einer mit der Abszissenachse ungefähr parallelen Kurve, wie sie z. B. in der Dichtekurve bei  $F + 20^{\circ}$  zwischen dem 8- und 34-gliedrigen Kohlenwasserstoff vorkommen, als innerhalb der Fehlergrenzen des oben beschriebenen Ermittlungsverfahrens liegend bezeichnen. Worauf die besonders starke Abweichung des 18-gliedrigen Kohlenwasserstoffs beruht, kann erst eine eingehende Untersuchung, z. B. des Krystallsystems, aufdecken.

Auf die weiteren Konsequenzen dieser Untersuchung wird der eine von uns (G. G.) noch später zurückkommen. Ebenso wird er auch die Umrechnung von anderen temperaturabhängigen „Konstanten“ organischer Verbindungen, wie z. B. der Molekularrefraktion u. a., auf eine korrespondierende Temperatur vornehmen.

Der eine von uns (G. G.) dankt Herrn Prof. Dr. N. Parravano für die Vermittlung eines Stipendiums aus dem *Morselli*-Fond.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule.

---

<sup>1)</sup> Sowohl Dichte wie Schmelzpunkt des Cyclo-octadecans wurden nochmals genau kontrolliert und in Übereinstimmung mit früher zu Smp.  $72^{\circ}$  und  $d_4^{20} = 0,810$  gefunden.

<sup>2)</sup> Es könnte sein, dass im unbekanntem Teil der Schmelzpunktskurve oberhalb des 18-Ringes noch ein weiterer Anstieg enthalten wäre.