

deutlich auf. Wir halten deshalb das Krystallalban mit unserem Zimmtsäureester für identisch.

In der Guttapercha von Payena Leerii — von mir selbst auf Java von cultivirten Bäumen gesammelt — fand ich ebenfalls eine bei 234° schmelzende Verbindung, die aber keinen Zimmtsäureester darstellt. Mischt man dieselbe mit dem bei 237.5° schmelzenden Ester aus Handelsguttapercha, so wird der Schmelzpunkt etwa 20° erniedrigt.

Die Guttapercha von Palaquium Treubii lieferte mir bei der Behandlung mit alkoholischem Kali auch Zimmtsäure, die von Payena Leerii aber keine Spur.

Die Firma Weise & Co. in Rotterdam hatte die Güte, mir vor wenigen Tagen eine reiche Sammlung Guttapercha-Proben zur Verfügung zu stellen. In mehreren Proben konnte ich schon die Anwesenheit von Zimmtsäureestern constatiren.

Weitere Untersuchungen werden hoffentlich zeigen, welchen Einfluss die Anwesenheit dieser Ester auf die Eigenschaften der Guttapercha hat.

Utrecht. Organ.-chem. Laborat. der Universität.

**530. Rudolf Schenck und E. Ellenberger:  
Ueber eine Methode zum Nachweis der Tautomerie an flüssigen  
Substanzen.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 13. August 1904.)

Unter tautomeren Stoffen versteht man solche, welche nach zwei verschiedenen Structurformeln zu reagiren im Stande sind. Man nimmt an, dass derartige Stoffe wirklich in zwei verschiedenen Formen auftreten können, dass aber ein Uebergang aus der einen in die andere ausserordentlich leicht von statten geht. Bei einer ganzen Anzahl von Stoffen hat man die beiden Formen rein darstellen können. Diese Möglichkeit ist aber nur vorhanden, wenn es gelingt, die Körper zur Krystallisation zu bringen.

Befinden sich die tautomeren Substanzen im flüssigen Zustande, so ist die Möglichkeit, die beiden Formen im reinen Zustande zu erhalten, eine beschränkte. Im allgemeinen werden sich, da wir es mit einem homogenen System zu thun haben, beide Formen in der Flüssigkeit neben einander vorfinden, und es wird zur Ausbildung eines

Gleichgewichtes zwischen beiden kommen. Da die Umwandlung der beiden Formen in einander meist mit einer Wärmetönung verknüpft ist, so muss sich das Gleichgewicht mit der Temperatur verschieben, das Mischungsverhältniss der beiden Formen sich mit der Temperatur ändern. Die Verschiebung kann nun so weit gehen, dass oberhalb einer bestimmten Temperatur praktisch nur noch eine Form vorhanden ist, dass andererseits eine tiefe Temperaturgrenze existirt, unterhalb deren die Flüssigkeit nur aus der anderen Form besteht. Wir haben also drei Temperaturintervalle zu unterscheiden: 1. Form A rein, 2. Mischung von Form A und Form B, 3. Form B rein.

Die Lage dieser Intervalle wird nun für die verschiedenen Substanzen eine sehr verschiedene sein, ihre Kenntniss ist aber von grossem Interesse für den Chemiker.

Es ist uns nun gelungen, eine Methode aufzufinden, welche bei tautomeren Flüssigkeiten eine gute Uebersicht über diese Verhältnisse gestattet.

Die Methode ist eine Weiterführung der Studien von Eötvös bezw. Ramsay<sup>1)</sup>, Shields und Miss Aston über die molekulare Oberflächenenergie der Flüssigkeiten. Bekanntlich hat Ramsay die molekulare Oberflächenenergie bezw. ihren Temperaturcoefficienten für die Bestimmung des Molekulargewichtes im flüssigen Zustande verworther. Unter der molekularen Oberflächenenergie versteht man das Product  $\gamma \cdot (M \cdot v)^{\frac{2}{3}} = \gamma \cdot \left(\frac{M}{s}\right)^{\frac{2}{3}}$ , wobei  $\gamma$  die Oberflächenspannung, M das Molekulargewicht, v das specifische Volumen, s die Dichte der Flüssigkeit bedeuten.

Diese Grösse ist für alle normalen Flüssigkeiten, d. h. alle Flüssigkeiten, deren Molekulargewicht mit dem aus der Formel berechneten identisch ist, bei denen also Associationen von einfachen Molekülen nicht vorkommen, gleich, wenn sie um die gleiche Anzahl von Temperaturgraden von ihrem kritischen Punkt entfernt sind. Bei der kritischen Temperatur wird die molekulare Oberflächenenergie gleich Null. Es hat sich ferner gezeigt, dass sie bei allen normalen Flüssigkeiten, wenn die Temperatur um einen Grad gesteigert wird, um ca. 2.12 Erg abnimmt.

Bei associirten Flüssigkeiten ist dieser Temperaturcoefficient kleiner, und man kann aus seiner Abweichung von dem Normalwerthe auf den Grad der Association Rückschlüsse machen.

Man kann die molekulare Oberflächenenergie für eine bestimmte Temperatur berechnen, wenn man, abgesehen vom Molekulargewicht, die Dichte der Flüssigkeit und ihre Oberflächenspannung kennt. Die

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 433 [1893]: 15, 89, 99 [1894].

praktische Bestimmung letzterer Grösse mit Hilfe der capillaren Steighöhen ist in der citirten Arbeit von Ramsay und Shields, eine etwas modificirte Methode in den »Untersuchungen über die krystalinischen Flüssigkeiten« des Einen<sup>1)</sup> von uns beschrieben und ohne Schwierigkeit auszuführen.

Die Kenntniss der molekularen Oberflächenenergie in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur gewährt uns also einen Einblick in die molekulare Beschaffenheit flüssiger Stoffe. Sie gestattet aber auch weiter, wie wir gleich sehen werden, eine Uebersicht über die Gleichgewichtsverhältnisse bei tautomeren Flüssigkeiten zu gewinnen. Die Methode dürfte sich als ein wichtiges Hilfsmittel für das Studium der tautomeren Substanzen erweisen, von denen eine grosse Zahl uns ja eben nur im flüssigen Zustande bekannt ist.

Wir wollen eine tautomere Flüssigkeit betrachten, welche aus den Formen *A* und *B* besteht und wollen der Einfachheit halber annehmen, dass Complicationen durch Bildung associirter Moleküle nicht auftreten sollen. Man kann sich die Formen *A* und *B* jede für sich im reinen Zustande vorstellen. Die Thatsache, dass an verschiedenen Substanzen thermische Nachwirkungen, Aenderungen der Dichte und andere physikalische Eigenschaften nach Eintritt der Temperaturconstanz beobachtet worden sind, deutet darauf hin, dass die physikalischen Eigenschaften der beiden Formen im allgemeinen verschiedene sein werden. Es ist das auch zu erwarten von der kritischen Temperatur und der von ihr abhängigen, molekularen Oberflächenenergie.

Wenn wir uns nun die Abhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie von der Temperatur graphisch zur Darstellung bringen, so liefert die Beziehung

$$\gamma \cdot (M v)^{\frac{2}{3}} = k \cdot (\tau - t - d),$$

— es bedeutet  $\tau$  die kritische,  $t$  die Beobachtungs-Temperatur,  $d$  ein Correctionsglied von ungefähr  $5^{\circ}$ ,  $k$  den Temperaturcoefficienten der molekularen Oberflächenenergie —, wenn wir die Werthe von  $\gamma \cdot (M v)^{\frac{2}{3}}$  als Ordinaten, die Temperaturen als Abscissen verwenden, das Bild einer geraden Linie. Diese Beziehung gilt für alle normalen Flüssigkeiten; diese unterscheiden sich nur durch die Werthe ihrer kritischen Temperaturen  $\tau$ . Die Werthe von  $k$  sind einander nahezu gleich, die geraden Linien der verschiedenen normalen Flüssigkeiten also nahezu parallel.

Diese Beziehung gilt natürlich auch für die beiden reinen Formen *A* und *B* der tautomeren Flüssigkeit. Ihre Oberflächenenergien in

<sup>1)</sup> R. Schöneck, Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 345 [1898]; vergl. auch Ann. d. Chem. 316, 16 [1901].

der Abhängigkeit von der Temperatur werden durch zwei parallele Gerade zur Darstellung gebracht (vergl. Fig. 1).

Wir haben oben drei verschiedene Temperaturintervalle unterschieden, ein unteres, in dem praktisch nur Form A, ein oberes, in dem praktisch nur Form B

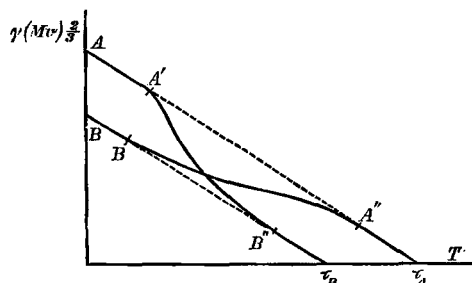


Fig. 1.

vorliegt und ein mittleres, in dem die Flüssigkeit aus einer Mischung der beiden Formen besteht. Messen wir nun in dem unteren und in dem oberen Intervall die Oberflächenenergien, so sehen wir, dass die unteren Werthe der einen, die oberen der anderen Parallele angehören. Die Tem-

peraturcoefficienten sind natürlich, da es sich um parallele Gerade handelt, unten und oben die gleichen.

Anders liegen die Verhältnisse im Mittelstück, dem Mischungsgebiet; es kommt dort nicht allein die thermische, sondern auch die durch die Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes mit steigender Temperatur bedingte chemische Aenderung des Systems in Betracht. Beide Einflüsse werden sich superponiren, und man muss erwarten, dass in diesem Gebiet der Temperaturcoefficient Abweichungen von dem normalen zeigt.

Am besten macht man sich die Verhältnisse durch Betrachtung der graphischen Darstellung klar. Wir nennen die Form mit dem höhergelegenen kritischen Punkte A, die mit dem niederen B. Es sind dann zwei Fälle denkbar, entweder geht bei steigender Temperatur Form B in Form A über oder umgekehrt Form A in Form B. Im letzteren Falle gehören im unteren Intervall die beobachteten Oberflächenenergien der Geraden A A', im oberen Intervall der Geraden B'' τ<sub>B</sub> an. Im ersteren Falle kehren sich die Verhältnisse um.

In dem mittleren, dem Mischungs-Intervall durchläuft nun die Oberflächenenergie Werthe, welche zwischen den beiden Parallelen liegen. Ihre Bahn verbindet die beiden Parallelen mit einander. Im Fall 1 haben wir etwa die Verbindungslinie B' A'', im Fall 2 etwa A' B''. Ueber die Form dieser Verbindungslinie lässt sich von vornherein gar nichts aussagen, es ist ja nach den Untersuchungen von Ramsay und Miss Aston zweifelhaft, ob die Oberflächenenergie der Mischung sich additiv aus den Oberflächenenergien der Componenten zusammensetzen lässt. Wenn sich nun auch über die Oberflächenenergien selbst in diesem Intervall nichts sagen lässt, so lassen sich

für ihre Temperaturcoefficienten aus der graphischen Darstellung direct einige wichtige Schlüsse ableiten.

Die Verbindungslinien sind im allgemeinen gekrümmte Curven, welche sich asymptotisch den beiden Parallelen nähern. Wir denken uns nun in den verschiedenen Punkten der Curven die Tangenten construirt, welche uns die Neigung der Curve gegen die Abscissenachse erkennen lassen. Diese Neigung ist nichts anderes als die Aenderung, welche die Oberflächenenergie mit steigender Temperatur zeigt, der Temperaturcoefficient der molekularen Oberflächenenergie, dessen Grösse bei tautomeren Flüssigkeiten uns interessirt. Unsere beiden Fälle zeigen hier Verschiedenheiten.

#### Fall 1. Uebergang von A in B:

Die Neigung der Tangenten unterscheidet sich zunächst nur wenig von der Neigung der Parallelen, dann wächst sie, um schliesslich sich der zweiten Parallelen zu nähern.

Der Temperaturcoefficient geht vom normalen Werthe 2.12 aus, wächst, erreicht ein Maximum, um von da aus allmählich wieder dem normalen Werthe nahezukommen.

#### Fall 2. Uebergang von B in A:

Die Neigung der Tangenten ist stets geringer als die der Parallelen.

Der Temperaturcoefficient geht vom normalen Werthe aus, sinkt und nähert sich nach Durchgang durch ein Minimum dem normalen Werthe wieder.

Der Temperaturcoefficient kann dabei sogar eine Umkehrung des Vorzeichens erfahren, bei sehr kurzen Mischungsintervallen kann die Oberflächenenergie mit steigender Temperatur zunehmen.

Daraus folgt zunächst, dass Werthe des Temperaturcoefficienten, welche kleiner sind als der Normalwerth, ein Zeichen für molekulare Association nicht zu sein brauchen; sie können ebensogut ein Zeichen für Tautomerie sein. Um zu entscheiden, auf welche Ursache die Verminderung im gegebenen Falle zurückzuführen ist, muss man ein möglichst grosses Temperaturdiagramm aufnehmen, man muss zusehen, ob bei tiefen Temperaturen der Werth eine immer weitergehende Verkleinerung erfährt (Association), oder ob er mit Abnahme der Temperatur wieder wächst und sich dem normalen nähert (Tautomerie).

Es geht aus diesen Betrachtungen weiter hervor, dass es Fälle giebt, in denen die Temperaturcoefficienten weit grösser sind als bei den normalen Flüssigkeiten, in denen tautomere Umwandlungen nicht stattfinden.

Die molekulare Oberflächenenergie setzt uns also in den Stand, Tautomerie an Flüssigkeiten nachzuweisen und das Temperaturintervall zu bestimmen, innerhalb dessen die beiden Formen in Mischung vorliegen. In ihm weichen die Temperaturcoefficienten von dem normalen Werth ab, sie sind entweder kleiner oder grösser. Die beste Uebersicht über die Lage dieses Intervalles giebt die graphische Darstellung der Beobachtungsergebnisse.

Man kann weiter aus den Beobachtungen entnehmen, ob die Form mit der höheren kritischen Temperatur in die mit der niederen bei Temperaturzunahme übergeht, oder ob die Umwandlung im umgekehrten Sinne erfolgt. Im ersten Falle sind die Werthe für den Temperaturcoefficienten im Mischungsintervall grösser, im zweiten Falle kleiner als der Normalwerth.

Es ist aber nicht ohne weiteres gestattet, das Mischungsverhältniss der beiden Formen innerhalb des Mischungsintervalles aus der beobachteten Oberflächenenergie zu entnehmen, denn es ist nach den Untersuchungen von Ramsay und Miss Aston die Oberflächenenergie einer Mischung nicht in allen Fällen aus den Oberflächenenergien des Componenten berechenbar.

Wir haben nun einige tautomere Flüssigkeiten untersucht, um an ihnen die Richtigkeit unserer Schlüsse zu prüfen, und wir haben sie bestätigt gefunden. Als Untersuchungsobjecte dienten uns das Dibenzoylaceton, das Acetylaceton und der Acetessigester.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung  $\gamma$  bedienten wir uns der in der oben erwähnten Abhandlung beschriebenen Versuchsanordnung. Sie berechnet sich aus der beobachteten capillaren Steighöhe nach der Formel:

$$\gamma = \frac{1}{2} g \cdot r \cdot h \cdot s;$$

in dieser bedeutet  $g$  die Beschleunigung der Erdschwere 980.6,  $r$  den Radius der Capillare, welcher durch mehrmaliges Auswägen mit Quecksilber ermittelt wurde,  $h$  die beobachtete capillare Steighöhe,  $s$  die Dichte, mit Hülfe des Dilatometers bestimmt.

Zur Erzeugung der nöthigen constanten Temperaturen benutzten wir folgende siedende Flüssigkeiten:

Aether . . . . .	Sdp. 34.0°	Toluol . . . . .	Sdp. 109.5°
Chloroform . . . . .	» 60.2°	Xylol . . . . .	» 139.5°
Alkohol . . . . .	» 77.7°	Anisol . . . . .	» 155.1°
Benzol . . . . .	» 79.3°	Phenetol . . . . .	» 169.7°

## Dibenzoylacetone (Mol.-Gew. = 266.0).

Das Dibenzoylacetone wurde nach der Vorschrift von Claisen<sup>1)</sup> hergestellt und wiederholt aus 96-procentigem Alkohol mit nachherigem Zusatz von Aether umkrystallisirt. Die feste Substanz, und zwar die  $\beta$ -Form, wurde in das graduirte Rohr gebracht, die Capillare eingesetzt, die Substanz vorsichtig im Paraffinbade geschmolzen und die Luft mittelst der Quecksilberluftpumpe entfernt. Nach dem Evacuiren haben wir dann das Rohr zugeschmolzen.

Bei den höheren Temperaturen 155° und 169° färbt sich der Schmelzfluss, welcher bei 110° nur ganz schwach gelblich gefärbt ist, intensiver gelb; die Färbung schien jedoch beim Abkühlen wieder etwas zurückzugehen. Die Einstellung der Steighöhen nach der Verfärbung blieb aber die gleiche wie vorher, sodass eine weitgehende Zersetzung wohl nicht in Betracht kommt.

Wir haben verschiedene Präparate und verschiedene Capillaren verwendet; die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es sei noch bemerkt, dass die angegebenen Dichten Mittelwerthe aus je zwei Messungsreihen, die mit verschiedenen Dilatometern ausgeführt wurden, sind. Die Abweichungen der beobachteten Werthe vom Mittelwerth überschreiten die Grenze  $\pm 0.001$  nicht.

Präparat	Temperatur	r in cm	h in cm	s	$\gamma$ Dynen	$\gamma \cdot \left(\frac{M}{s}\right)^{\frac{2}{3}}$ Erg.	Temperatur- coefficient k
No. 1	109.5°	0.025025	2.48	1.107	33.68	1302.0	2.39
	139.5	0.025025	2.36	1.084	31.39	1230.3	4.63
	155.1	0.025025	2.23	1.071	29.30	1158.0	2.10
	169.7	0.025025	2.18	1.058	28.30	1127.0	
No. 2	109.5	0.025025	2.48	1.107	33.68	1302.0	2.04
	139.5	0.025025	2.38	1.084	31.65	1240.9	4.38
	155.1	0.025025	2.27	1.071	29.70	1172.6	3.09
	169.7	0.025025	2.18	1.058	28.30	1127.4	
No. 3	109.5	0.020568	3.07 <sup>5</sup>	1.107	34.33	1326.7	2.72
	121.2	0.020568	3.01	1.097 <sup>2)</sup>	33.30	1294.8	2.58
	139.3	0.020568	2.91 <sup>5</sup>	1.084	31.87	1249.0	3.29
	155.1	0.020568	2.80 <sup>5</sup>	1.071	30.29	1197.0	2.23
	169.7	0.020568	2.74	1.058	29.23	1164.5	

Vom Dibenzoylacetone sind die beiden Formen, die  $\beta$ -(Keto)form, Schmp. 106—110°, und die  $\alpha$ -(Enol)form, Schmp. etwa 80°, im festen Zustand bekannt, und es ist auch von Claisen bereits der Nachweis

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 291, 60 [1896].

<sup>2)</sup> Graphisch interpolirt.

geliefert worden, dass der Schmelzfluss der Ketoform eine grosse Menge von der Enolform enthält. Aus diesem Grunde ist es als Prüfungsobject besonders geeignet.

Unsere Messungen zeigen nun, dass der Werth des Temperaturcoefficienten durch ein Maximum hindurchgeht, dass also der erste Fall, Uebergang von der Form mit dem höher gelegenen kritischen Punkt zu der Form mit dem niederen kritischen Punkt, vorliegt. Das Mischungsintervall dürfte durch die Temperaturen  $100^{\circ}$  und  $170^{\circ}$  ungefähr begrenzt werden. Aus der graphischen Darstellung ist der Gang der Oberflächenenergie aus der einen in die andere Parallele deutlich zu erkennen.

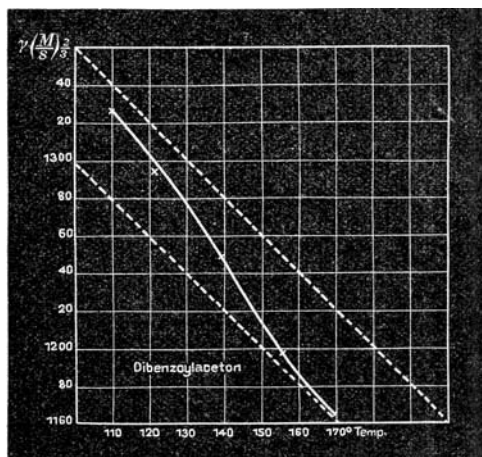


Fig. 2.

Die Werthe für  $h$  weichen in den einzelnen Messungsreihen von einander ab; es ist das wohl darauf zurückzuführen, dass die Gleichgewichte bei den verschiedenen Präparaten sich nicht ganz gleichmässig schnell eingestellt haben. Die Geschwindigkeit der Einstellung ist häufig von kleinen Verunreinigungen abhängig, welche einen grossen Einfluss auf die Reactionsgeschwindigkeit gewinnen können. Es ist das ein Punkt, der noch besonderer Untersuchungen bedarf.

#### Acetylaceton (Mol.-Gew. 110).

Verwendet wurde ein Kahlbaum'sches Präparat, welches vor der Benutzung einer fractionirten Destillation unterworfen wurde. Die zur Beobachtung gebrauchte Fraction zeigte den Sdp.  $138.5-139^{\circ}$ .

Die Beobachtungsreihe ist zwei Mal durchgemessen worden, jede Steighöhe drei bis vier Mal frisch eingestellt und dann abgelesen. Die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Werthe sind die Mittel aus sämtlichen Beobachtungen.

Die Flüssigkeit zeigte nach der Benutzung eine kaum merkliche Gelbfärbung.



Temperatur	r cm	h cm	s	$\gamma$ Dyner	$\gamma \cdot \left(\frac{M}{s}\right)^{\frac{2}{3}}$ Erg.	Temperatur- coëfficient k
0.0°	0.01314	5.05	0.999	32.50	700.7	1.95
17.0	0.01314	4.84	0.981	30.59	667.5	1.83
34.0	0.01314	4.64	0.965	28.85	636.4	1.85
60.2	0.01314	4.32 <sup>5</sup>	0.939	26.16 <sup>5</sup>	587.8	} 1.64
77.7	0.01314	4.12 <sup>5</sup>	0.922	24.50	557.3	
79.3	0.01314	4.12	0.921	24.45	556.4	
109.5	0.01314	3.76	0.891	21.53	502.2	1.79
139.5	0.01314	3.39	0.862	18.83	447.8	1.81

Aus den Werthen für k, welche ein Minimum besitzen, geht hervor, dass das Acetylaceton ein Beispiel für den zweiten Fall bietet. Uebergang aus der Form mit dem niedrigeren kritischen Punkt in die mit dem höhergelegenen (vergl. Fig. 3).

Es scheint so, als sei hier das Mischungsintervall sehr gross; es dürfte sich durch das ganze Beobachtungsgebiet erstrecken. Die obere Grenze für den k-Werth ist noch nicht erreicht; die Beobachtungen auf höhere Temperaturen auszudehnen, haben wir unterlassen, da wir Zersetzungen befürchteten.

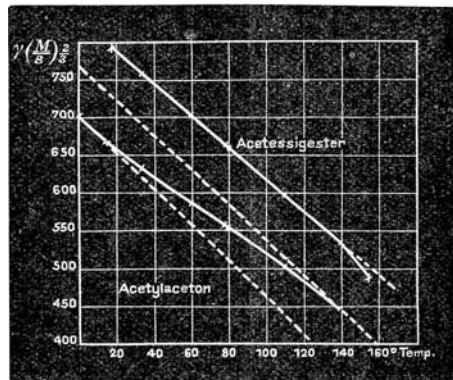


Fig. 3.

#### Acetessigester (Mol.-Gew. 130).

Wir haben auch den Acetessigester in den Kreis unserer Beobachtungen hineingezogen.

Zur Verwendung gelangte ein aus der Bisulfitverbindung dargestelltes Präparat, welches vor dem Gebrauch zweimal im Vacuum rectificirt war. Die verwendete Fraction zeigte bei 15—15.5 mm Druck den Sdp. 69—70°, bei 16—16.5 mm Druck den Sdp. 71—72° (Präparat 1).

Die Messungen sind in derselben Weise wie beim Acetylaceton öfter wiederholt worden. Die in der Tabelle verzeichneten Steighöhen sind Mittelwerthe, die von den Beobachtungen aber höchstens um  $\pm 0.01$  cm abweichen.

Die Dichten sind doppelt bestimmt worden.

Ausser diesem gereinigten Präparat kam noch das undestillirte Ausgangsmaterial, welches lange gestanden hatte und sicher kleine Mengen Feuchtigkeit enthielt, zur Verwendung (Präparat 2).

Beide Präparate färbten sich bei 139° und darüber schwach gelblich, No. 1 weniger als No. 2.

Die Ergebnisse der Beobachtung zeigt die Tabelle und die graphische Darstellung, Fig. 3.

Präparat	Temperatur	r cm	h cm	s	$\gamma$ Dyner	$\gamma \cdot \left(\frac{M}{s}\right)^{\frac{2}{3}}$ Erg.	Temperaturcoefficient k
No. 1	18.0°	0.01314	4.76	1.033	31.68	795.6	2.15
	34.0	0.01314	4.58	1.016	29.98	761.2	2.21
	60.2	0.01314	4.27	0.989	27.21	703.4	2.11
	78.0	0.01314	4.07	0.963	25.41	665.9	2.14
	79.7	0.01314	4.03 <sup>b</sup>	0.968	25.16	657.9	2.14
	109.5	0.01314	3.70	0.936	22.31	598.4	2.13
	139.5	0.01314	3.35	0.903	19.05	534.5	3.01
	155.1	0.01314	3.07	0.886	17.52	487.5	
No. 2	16.0	0.01314	4.82	1.035	32.14	806.1	2.49
	34.0	0.01314	4.58	1.016	29.98	761.2	2.03
	60.0	0.01314	4.30	0.989	27.46	708.3	1.96
	79.3	0.01314	4.10	0.968	25.57	670.5	2.12
	109.5	0.01314	3.75	0.936	22.61	606.5	2.16
	139.5	0.01314	3.39	0.903	19.72	541.7	2.61
	155.1	0.01314	3.15 <sup>b</sup>	0.886	18.01	501.0	

Auch von Ramsay liegen Beobachtungen der molekularen Oberflächenenergie vor. Er fand bei 14.8° 817.0 Erg., bei 46.4° 748.0 Erg. Daraus berechnet sich h zu 2.183. Diese Werthe sind etwas höher als unsere. Die Differenz erklärt sich aber durch kleine Verschiedenheiten in den Präparaten. Der Temperaturcoefficient kommt unserem sehr nahe.

Es ergibt sich aus unseren Messungen das merkwürdige Resultat, dass bis gegen 140° der Acetessigeste wesentliche Beimengungen einer zweiten Form nicht enthält. Das eigentliche Mischungsintervall scheint erst oberhalb dieser Temperatur zu liegen. Dort zeigen beide Reihen übereinstimmend ein Ansteigen des Temperaturcoefficienten über den normalen Werth.

Natürlich ist nicht ausgeschlossen, dass kleine Mengen einer zweiten Form anwesend sind; man muss eingedenk sein, dass unsere Methode immer nur auf relativ grosse Aenderungen in der chemischen Natur der Flüssigkeit anspricht. Dass diese Beimengungen der Enolform zur Ketoform unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen wirk-

lich nur kleine<sup>1)</sup> sind, geht aus der Kleinheit der chemischen Nachwirkungen, die in Dichteänderungen zum Ausdruck kommen, deutlich hervor und ebenso aus der Molekularrefraction. Namentlich die Letztere zeigt, dass der Acetessigester im wesentlichen aus der Ketoform besteht.

Die Ergebnisse unserer Messungen stehen also im besten Einklange mit den auf anderem Wege gewonnenen Erfahrungen.

Wir haben bisher nur einige Beispiele gegeben, welche die Brauchbarkeit der Methode darthun sollen. Der Eine von uns wird die Methode zur Untersuchung anderer tautomerer Substanzen verwenden, und es ist zu hoffen, dass es gelingen wird, die Tautomerie an Substanzen nachzuweisen, bei denen man sie vermuthet, bei denen uns aber jede Möglichkeit fehlte, den experimentellen Beweis zu erbringen, z. B. bei der Blausäure.

Wir haben unsere Betrachtungen zunächst auf den Fall beschränkt, dass die Componenten des tautomeren Systems Associationen ihrer Moleküle nicht zeigen. Sind nun solche bei der einen oder der anderen Form vorhanden, so complicirt sich das Problem. Auf die Besprechung derartiger Fälle werden wir vielleicht später, wenn mehr experimentelles Material vorliegt, zurückkommen.

### 531. Rudolf Schenck und J. Litzendorff: Ueber die Spaltung des Dijodacetylene.

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

(Eingegangen am 13. August 1904.)

Die Reaktionskinetik heterogener chemischer Systeme ist in der letzten Zeit des öfteren studirt worden. Es ist die wichtige Frage aufgeworfen worden, ob es zulässig sei, aus der hier beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit bezw. der daraus berechneten Reaktionsordnung auf den Reaktionsmechanismus zu schliessen. Man hat die Frage dahin beantwortet, dass dies nicht angängig sei, weil vor allen Dingen Diffusionsvorgänge als entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen chemischen Systemen angesehen werden.

Auf alle Fälle ist es wünschenswerth, das Beobachtungsmaterial zu dieser Frage zu vermehren.

<sup>1)</sup> Vergl. K. Schaum, diese Berichte 31, 1966 [1898]. — I. Traube, diese Berichte 29, 1721 [1896].