

**ÜBER DIE HYDRATATION DER TERPENE DES
TERPENTINÖLS ZU TERPINHYDRAT DURCH
EINWIRKUNG VON MINERALSÄUREN**

VON

A. PARIS

TARTU (DORPAT) 1929

C. Mattiesen, Tartu (Dorpat).

Einleitung.

Es ist bekannt, dass Pinen unter Einwirkung von verschiedenen Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. a., sich zu Terpinhydrat bzw. Terpeneol hydratisiert, je nach der Konzentration der Säure und der Temperatur des Reaktionsgemisches. Hinsichtlich der Beschaffenheit des Reaktionssystems können wir sprechen von homogener oder von heterogener Hydratationsreaktion des Pinens. Da Pinen in Wasser und in verdünnten Säuren praktisch unlöslich ist, so können wir ein homogenes Reaktionssystem nur bei Anwendung von entsprechenden Lösungsmitteln, wie Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton u. a., bilden.

Die homogene Hydratationsreaktion des Pinens ist in der chemischen Literatur mehrfach behandelt worden. Es sei hier hingewiesen auf die Arbeiten von Voget¹⁾, Dumas²⁾, Péligot³⁾, Berthelot⁴⁾ und Flawitzky⁵⁾. Was aber die heterogene Hydratationsreaktion des Pinens betrifft, so wissen wir über diese noch sehr wenig. Es ist die technische Darstellungsmethode des Terpinhydrats beschrieben worden, welche darin besteht, dass Terpentinöl und verdünnte Schwefelsäure durch Sägespäne homogenisiert werden und das auf diese Weise erhaltene heterogene Reaktionsgemisch in entsprechenden verbleiten Reaktionskasten auf eine bestimmte Zeit stehen gelassen wird. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Reaktionsprodukt zentrifugiert, um die Säure und den unreaktierten Teil des Terpentinöls von Terpinhydrat und Sägespänen zu trennen. Die so erhaltene Masse wird gewaschen, das Terpinhydrat durch Auflösen in Wasser oder Alkohol von den Sägespänen getrennt und umkristallisiert⁶⁾.

Ausser dieser technischen Methode finden wir in der Literatur noch die Arbeit von Aschan⁷⁾ und einige Patente wie z. B. das englische Patent von Marchand, nach welchem das Homogenisieren des Reaktionsgemisches durch Schütteln des Terpentinöls bzw. des Pinens mit entsprechender Säure durchgeführt wird.

Alle obengenannten Arbeiten beschäftigen sich hauptsächlich mit der synthetischen Seite dieser Reaktion, während die physikalisch-chemische Seite, wie z. B. die reaktionskinetische Behandlung, nicht nur bei der heterogenen Reaktion, sondern auch eigentlich bei der homogenen Reaktion unberücksichtigt bleibt. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist, die Kinetik der heterogenen Hydratationsreaktion des Pinens, oder, allgemeiner gesagt, der Terpene des Terpentinöls, etwas näher zu betrachten.

1. Über die bei der vorliegenden Arbeit angewandten Ausgangsstoffe.

Überall in der Literatur, wo es sich um die Darstellung des Terpeneols und Terpinhydrats handelt, wird als Ausgangsstoff das Pinen genannt, und darum kann der Umstand vielleicht etwas sonderbar erscheinen, dass in dieser Arbeit, wie das der Titel vermuten lässt, nicht nur von der Hydratation des Pinens gesprochen wird, sondern im allgemeinen von der Hydratation der Terpene des Terpentinöls. Und wenn wir später sehen, dass bei dieser Untersuchung die einzelnen Terpene des Terpentinöls im isolierten Zustande nicht in Frage kommen und die Hydratationsversuche überall mit Terpentinöl durchgeführt worden sind, so taucht von selbst die Frage auf, warum hier nicht reines Pinen angewandt wurde: es sollte diese Hydratationsreaktion hier ja vom Standpunkte der Reaktionskinetik untersucht werden, und bei einer solchen Untersuchung ist es doch sehr wichtig, reine Substanzen als Ausgangsstoffe zur Hand zu haben.

Gegen solche Einwände ist zu bemerken, dass durch fraktioniertes Destillieren des Terpentinöls kaum ein einheitlicher Stoff zu erhalten ist. Die sogenannte „Pinenfraktion“ scheint uns ein Gemisch verschiedener Isomeren von Pinen zu sein, die, frisch hergestellt, kein stabiles System bildet. Ausserdem muss man sagen, dass nicht nur die Pinenfraktion, sondern auch andere Fraktionen des Terpentinöls bei der Hydratation Terpinhydrat ergeben; merkwürdig ist es hierbei, dass die Hydratationsgeschwindigkeit der einander naheliegenden Fraktionen im allgemeinen dieselbe ist. Einige Versuchsergebnisse mögen das Gesagte illustrieren.

Das französische Terpentinöl von E. Merck (spez. G_w. 0.869 bei 15° C, N_D = 1.4718 bei 18° C) wurde fraktioniert und folgende Fraktionen hergestellt:

I : 156°—157° C; III : 158—159° C;
II : 157°—158° C; IV : 159—164° C.

Alle diese Fraktionen wurden in Bezug auf die Hydratation untersucht. In den folgenden Tabellen sind die durch die Hydratation sich bildenden Mengen von Terpinhydrat in Prozenten aus verschiedenen Fraktionen nach 7-, 14- und 25-tägiger Einwirkung von 3 mol. HNO₃ bei 25° C aufgeführt.

Tabelle I.

Hydratationsergebnisse mit frisch hergestellten Fraktionen bei 25° C und 3 mol. HNO₃.

Zeit in Tagen	Hydratisierte Menge der betreff. Fraktion in %			
	Fraktion I	Fr. II	Fr. III	Fr. IV
7	47.2	47.0	46.5	42.8
14	66.6	66.4	66.2	63.7
25	69.4	68.7	67.2	64.6

Tabelle II.

Hydratationsergebnisse mit 6 Monate alten Terpentinölfractionen. 25° C; 3 mol. HNO₃.

Zeit in Tagen	Hydratisierte Menge der betr. Fraktionen in %			
	Fr. I	Fr. II	Fr. III	Fr. IV
7	31.7	28.4	27.9	21.4
14	52.4	48.6	46.3	34.5
25	57.7	55.1	54.4	41.2

Es kann ja möglich sein, dass die bei sorgfältiger und vorsichtiger Destillation des Terpentinöls erhaltenen Fraktionen beim Aufbewahren im Dunklen unter einem indifferenten Gas Resultate ergeben, die von denen der Tabelle II ein wenig abweichen; aber immerhin weisen diese Versuchsergebnisse darauf hin, dass die einzelnen Fraktionen beim Stehen sich ändern, und dass der Hydratation nicht nur die reine Pinenfraktion, sondern auch

höher siedende Fraktionen unterliegen können. Ausser diesen Ergebnissen seien noch einige Hydratationsversuchsergebnisse mit l-Pinen von E. Merck und mit franz. Terpentinöl angeführt.

Tabelle III.
25° C; 3 mol. HNO₃.

Zeit in Tagen	Hydratisierte Menge	
	l-Pinen	franz. Terpentinöl
7	38.5%	33.4%
14	60.4%	55.1%
25	61.7%	63.4%

Wenn wir jetzt alle oben angeführten Versuchsergebnisse miteinander vergleichen, so sehen wir, dass die gealterten Terpentinölfractionen keine besseren Resultate ergeben als das franz. Terpentinöl, und andererseits ist auch mit reinem l-Pinen nicht viel zu gewinnen: die Ausbeute an Terpinhydrat ist nach 25-tägigem Einwirken von 3 mol. HNO₃ sogar noch kleiner, als bei den Versuchen mit franz. Terpentinöl. Die vorliegende Untersuchung ist deshalb mit franz. Terpentinöl durchgeführt worden. Da aber die Hydratation nicht nur bei der Pinenfraction, sondern auch bei höher siedenden Fraktionen vor sich geht, so ist diese Arbeit „Hydratation der Terpene des Terpentinöls“ betitelt.

Was endlich die Säuren betrifft, die hier angewandt wurden, so waren diese alle chemisch rein und von Kahlbaum bezogen.

2. Die Arbeitsmethodik.

Die Reaktionskomponenten Pinen bzw. Terpentinöl und die wässrige Phase der betreffenden Säure lassen sich nicht durch blosses Schütteln emulgieren oder homogenisieren. Die technische Methode, welche im Einzelnen von Knoll beschrieben ist, bedient sich der Sägespäne als Homogenisierungsmittel. Man kann aber anstatt der Sägespäne auch andere Stoffe anwenden; man kann hier auch mit gutem Erfolg das Terpinhydrat selbst als Homogenisator für das Reaktionsgemisch benutzen.

Die Hydratationsversuche wurden in Glasfläschchen mit ca 45 ccm Inhalt ausgeführt. Es wurden in ein solches Fläschchen 15 ccm Terpentinöl und 10 ccm der betreffenden Säure einpi-

pettiert, zu diesem Gemisch 7.5 g pulverisiertes Terpinhydrat hinzugesetzt, das Fläschchen mit einem gewöhnlichen Korken verschlossen, binnen 5 Min. geschüttelt und in einen Thermostat eingestellt. Nach einer bestimmten Zeit wurde das Reaktionsgefäß geöffnet, die Reaktionsmasse abgenutscht, die auf der Nutsche verbliebene Masse zuerst mit Wasser, dann mit sehr verdünnter NH_4OH -Lösung, zuletzt mit Äther ausgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und das Terpinhydrat durch Wägen bestimmt. Natürlich wird beim Waschen eine gewisse Menge Terpinhydrat aufgelöst. Da bei allen Versuchen immer eine und dieselbe Menge Wasser, verd. Ammoniaklösung und Äther benutzt wurde, so lässt sich die aufgelöste Menge des Terpinhydrats bei diesem Waschprozess ungefähr bestimmen. Kontrollversuche, ausgeführt mit 15 ccm Terpentinöl, 10 ccm Wasser und 7.5 g Terpinhydrat, zeigten, dass beim Waschen mit 10 ccm 10% NH_4OH -Lösung, 100 ccm Wasser und 200 ccm Äther die aufgelöste Menge des Terpinhydrats:

- I 0.49 g
 II 0.52 g
 III 0.47 g
 IV 0.51 g, im Mittel 0.497 g betrug.

Als mittlerer Fehler ergibt sich

$$mF = \sqrt{\frac{\sum(F^2)}{n-1}} = \pm 0.02.$$

Was nun die Menge des Terpinhydrats betrifft, die für das Homogenisieren des Reaktionsgemisches genommen wurde, so hat es sich herausgestellt, dass die oben erwähnte Menge — 7.5 g — vollkommen genügend war. Es seien hier einige Hydratationsversuche angeführt, die das beweisen.

Tabelle IV.

15 ccm Terpentinöl; 10 ccm 3 mol. HNO_3 ;

$t = 25^\circ \text{C}$.

Menge des Terpinhydrats für das Homogenisieren des Reaktionsgemisches	Ausbeute an Terpinhydrat	
	nach 5 Tagen	nach 7 Tagen
2.5 g	3.73 g	5.71 g
5.0 g	5.12 g	6.78 g
7.5 g	5.22 g	7.24 g
10.0 g	5.20 g	7.26 g

Über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuche können wir aus folgenden Ergebnissen, die in der Tabelle V aufgeführt sind, schliessen.

Tabelle V.

15 ccm Terpentinöl; 10 ccm der betr. Säure; 7.5 g Terpinhydrat;
t = 25° C.

Versuchs- Nr.	Ausbeute an Terpinhydrat				
	1 mol. HCl τ: 30 Tage	3 mol. HCl τ: 50 T.	0.5 mol. H ₂ SO ₄ τ: 50 T.	2 m. H ₂ SO ₄ τ: 15 T.	5 m. HNO ₃ τ: 3 T.
1	2.63	9.09	1.42	4.91	9.88
2	2.60	8.98	1.38	4.98	9.84
3	2.65	9.04	1.41	4.96	9.80

Wenn wir aus diesen einzelnen Versuchsergebnissen den mittleren Fehler berechnen, so sehen wir, dass dieser in den meisten Fällen von ± 0.02 bis ± 0.04 und für die Hydratationsversuche mit 3 mol. HCl sogar ± 0.06 beträgt. Es ist noch zu bemerken, dass der mittlere Fehler am Anfang der Reaktion gewöhnlich ± 0.02 beträgt und dass er im Verlauf der Reaktion etwas steigt.

3. Allgemeines über das Reaktionssystem.

Die vorher beschriebene Versuchsanordnung liefert uns ein dreiphasiges Reaktionssystem, bestehend aus 2 flüssigen Phasen — Terpentinöl und Säure — und aus einer festen Phase — Terpinhydrat. Es lässt sich mittels des Farbstoffs Sudan sehr leicht beweisen, dass von den hier erwähnten flüssigen Phasen das Terpentinöl als Dispersionsmittel und die Säure als disperse Phase zu betrachten ist: es ist unter dem Mikroskop deutlich zu sehen, wie die ungefärbte wässrige Säurephase im Terpentinöl kugelförmig dispergiert ist. Die zwei flüssigen Phasen — Terpentinöl und Säure — bilden eine Makroemulsion, wo das Terpinhydrat in Pulverform die Rolle eines Stabilisators spielt, analog den Erscheinungen, die schon von S. U. Pickering⁸⁾ beobachtet und näher beschrieben worden sind.

Die Menge der wässrigen Phase, welche wir in einer ge-

wissen Menge des Terpentinsöls dispergieren können, hängt von der Menge des als Stabilisator angewandten Terpinhydrats ab. Die Rolle des Terpinhydrats als Stabilisator mögen die in der Tabelle VI zusammengefassten Versuchsergebnisse illustrieren. Die betreffenden Versuche wurden in einem graduierten Zylinder mit 20 ccm Terpentinsöl und 60 ccm Wasser ausgeführt, wobei die Menge des hinzugefügten Terpinhydrats in den einzelnen Versuchen verschieden war. Die genannten Stoffe wurden eine bestimmte Zeit geschüttelt (5 Min.), dann stehen gelassen und das Volum der verschiedenen Phasen bestimmt.

Tabelle VI.

Terpinhydrat in Pulverform g	Ausgeschiedenes Terpentinsöl ccm	Emulsion ccm	Wasser ccm
2.50	14.5	19.3	48.5
5.00	11.5	29.0	44.0
7.50	9.5	41.5	35.5
10.00	6.0	52.0	31.0
15.00	2.5	67.0	23.5
20.00	1.0	79.0	18.0

Aus diesen Versuchen ist die Abhängigkeit des Emulsionsvolumens von der Menge des Terpinhydrats deutlich zu ersehen.

Die schützende und emulsionstabilisierende Wirkung des Terpinhydrats besteht darin, dass das Terpinhydratpulver um die Tropfen herum eine gewissermassen hydrophobe Schicht bildet, die das Zusammenfließen der Tröpfchen der wässrigen Phase hindert. Das Terpinhydratpulver wird an der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen teils vom Terpentinsöl, teils von der wässrigen Phase benetzt. Ziemlich eingehend hat F. B. Hofmann⁹⁾ solche Erscheinungen untersucht. Es ist vermutet worden, dass in analogen Fällen zwischen beiden Flüssigkeiten unter Bildung eines Randwinkels ein Gleichgewicht bestehen muss. In unserem Falle scheint das Terpinhydrat mehr vom Terpentinsöl als von der wässrigen Phase benetzt zu werden. Das äussert sich auch bei dem kapillaren Aufstieg beider Flüssigkeiten in mit Terpinhydrat imprägnierten Filtrierpapierstreifen, wo ein deutlicher Unterschied wahrzunehmen ist.

Es wurden aus gehärteten Filtern von Carl Schleicher und Schüll Nr. 575 Streifen, 1.2 cm breit und 10 cm lang, geschnitten. Das eine Mal wurde die Aufstiegsgeschwindigkeit des Terpentins und Wassers in reinem Filterpapier bestimmt, das andere Mal wurden solche Papierstreifen mit Terpinhydrat imprägniert, was durch Tränken genannter Papierstreifen mit gesättigter alkoholischer Lösung von Terpinhydrat und nachheriges Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur geschah, und dann wurde die Aufstiegsgeschwindigkeit der beiden Flüssigkeiten in diesen Papierstreifen gemessen. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle VII.

Zeit in Min.	Aufstieg des Wassers		Aufstieg des Terpentins	
	Rein. Filterpapier cm	Impr. Filterp. cm	Rein. Filterp. cm	Impr. Filterp. cm
1	1.4	0.7	1.1	1.7
2	1.8	1.0	1.6	2.2
3	2.1	1.3	1.9	2.7
4	2.4	1.5	2.2	3.0
5	2.6	1.7	2.5	3.3
6	2.8	1.85	2.8	3.6
7	3.0	2.0	3.0	3.9
8	3.2	2.15	3.2	4.1
9	3.4	2.3	3.4	4.3
10	3.5	2.4	3.6	4.5

4. Die Hauptergebnisse der Versuche.

Die Hydratationsversuche wurden ausgeführt mit Schwefel-, Salz- und Salpetersäure von verschiedener Konzentration und bei den Temperaturen von 25°, 35° und 45° C. Das Reaktionsgemisch bestand, wie schon oben erwähnt, aus 15 ccm Terpinöl, 10 ccm Säure und 7.5 g Terpinhydratpulver als Stabilisator des Reaktionsgemisches.

In den nachstehenden Tabellen bedeutet:

τ — die Zeit in Tagen

A — die Ausbeute an Terpinhydrat in g

P — die Menge des in der Zeit τ hydratisierten Terpinöls als Pinen in Prozenten berechnet.

Tabelle VIII.

0,5 mol. H₂SO₄.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
5	—	—	0.32	1.74	0.94	5.12
10	0.23	1.25	0.71	3.87	2.12	11.55
15	—	—	1.18	6.43	3.47	18.74
20	0.46	2.51	1.66	9.05	4.82	26.26
25	0.60	3.27	2.17	11.83	6.29	34.27
30	0.76	4.14	2.74	14.94	7.86	42.83

Tabelle IX.

1 mol. H₂SO₄.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
3	—	—	—	—	1.92	10.47
5	0.30	1.64	1.19	6.49	3.01	16.41
7	—	—	—	—	4.11	22.41
10	0.64	3.49	2.41	13.14	5.83	31.79
15	1.06	5.78	3.71	20.22	8.12	44.27
20	1.52	8.28	5.18	28.23	9.65	52.60
25	2.11	11.50	6.55	35.71	9.53	51.92
30	2.74	14.94	7.96	43.39	9.44	51.46

Tabelle X.

1.5 mol. H₂SO₄.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
2	—	—	—	—	2.62	14.29
3	—	—	—	—	3.61	19.68
5	0.65	3.54	2.70	14.72	5.48	29.87
10	1.48	8.07	5.54	30.20	8.82	48.08
15	2.39	13.03	7.91	43.12	8.63	47.04
20	3.46	18.87	9.96	54.30	7.92	43.17
25	4.50	24.53	10.70	58.32	—	—
30	5.51	30.04	10.83	59.03	—	—

Tabelle XI.

2 mol. H_2SO_4 .

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
2	0.58	3.16	1.88	10.25	3.03	16.51
5	1.35	7.36	4.77	26.00	7.70	41.98
7	1.98	10.79	7.12	38.82	7.68	41.87
10	3.09	16.85	9.82	53.53	7.11	38.77
15	4.87	26.55	10.68	58.22	5.52	30.09
20	6.74	36.75	10.80	58.87	3.76	20.49
25	8.20	44.70	10.71	58.38	—	—
30	9.56	52.12	10.39	56.63	—	—

Tabelle XII.

2.5 mol. H_2SO_4 .

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	0.46	2.51	1.61	8.78	1.67	9.10
2	0.93	5.07	3.07	16.73	3.48	18.96
3	1.46	7.96	4.38	23.88	5.56	30.30
5	2.61	14.22	6.77	36.91	5.75	31.33
9	—	—	10.24	55.82	—	—
10	5.72	31.18	10.31	56.20	4.11	22.40
15	8.90	48.52	9.64	52.56	0.68	3.71
20	10.69	58.26	9.10	49.61	—	—
25	10.92	59.50	8.60	46.88	—	—
30	11.30	61.57	8.12	44.27	—	—

Tabelle XIII.

3 mol. H_2SO_4 .

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	0.70	3.82	2.08	11.35	1.69	9.21
2	1.62	8.83	4.49	24.47	2.62	14.28
3	2.42	13.19	6.00	32.71	3.17	17.27
5	4.36	23.71	9.04	49.10	1.31	7.14
10	7.88	42.95	7.43	40.51	0.03	0.16
15	10.37	56.51	6.20	33.80	—	—
20	10.52	57.32	5.06	27.58	—	—
25	10.72	58.41	4.01	21.86	—	—
30	10.51	57.27	3.42	18.64	—	—

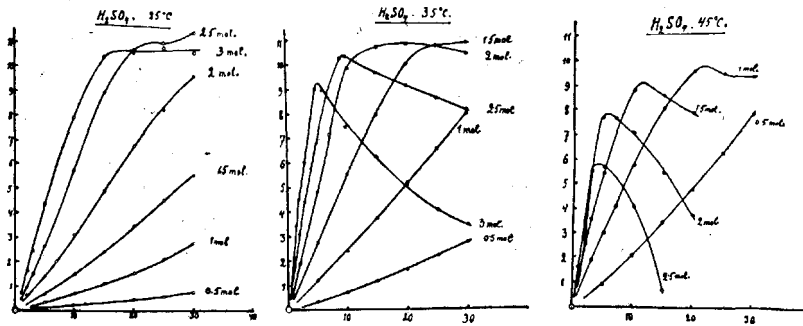


Fig. 1.

Tabelle XIV.

1 mol. HNO_3 .

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
3	—	—	—	—	2.12	11.55
5	0.33	1.80	1.31	7.14	3.46	18.87
10	0.71	3.87	2.75	14.99	6.68	36.42
15	1.15	6.27	4.30	23.44	9.48	51.68
20	1.60	8.72	5.81	31.67	9.09	49.56 ^c
25	2.12	11.55	7.23	39.41	8.63	47.04
30	2.66	14.49	8.41	45.84	—	—

Tabelle XV.

2 mol. HNO_3 .

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
2	—	—	1.75	9.54	3.96	21.59
3	—	—	—	—	5.48	29.87
5	1.66	9.05	5.61	30.59	8.34	45.46
6	—	—	—	—	8.16	44.48
7	—	—	8.03	43.77	—	—
10	3.81	20.77	10.24	55.82	7.75	42.25
15	5.97	32.55	10.82	58.98	7.06	38.49
20	8.04	43.83	10.77	58.60	6.30	34.34
25	9.64	52.55	10.68	58.22	5.14	28.02
30	11.05	60.24	10.49	57.19	—	—

Tabelle XVI.

3 mol. HNO_3 .

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	—	—	2.32	12.65	4.16	22.68
2	1.81	9.87	5.48	29.87	5.58	30.42
3	2.83	15.43	7.93	43.23	6.11	33.31
5	5.22	28.45	9.91	54.03	6.23	33.96
6	—	—	10.16	55.39	5.84	31.84
10	10.15	55.34	9.91	54.03	4.15	22.62
12	10.91	59.41	—	—	3.52	19.19
15	11.24	61.28	9.52	51.89	2.65	14.44
20	11.35	61.87	9.15	49.87	—	—
25	11.64	63.45	8.74	47.64	—	—
30	11.60	63.24	8.40	45.80	—	—

Tabelle XVII.

4 mol. HNO_3 .

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	2.12	11.55	4.46	24.31	4.92	26.82
2	4.22	23.00	8.68	47.32	4.16	22.68
3	6.68	36.42	8.72	47.53	3.26	17.77
5	10.07	54.89	8.55	46.61	1.95	10.63
7	10.54	57.45	8.23	44.86	0.37	2.02
10	10.62	57.84	7.77	42.36	—	—
15	10.88	59.30	6.96	37.94	—	—
20	10.91	59.47	6.16	33.58	—	—
25	10.69	58.28	5.37	29.27	—	—
30	10.46	57.02	4.58	24.97	—	—

Tabelle XVIII.

5 mol. HNO_3 .

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	4.52	24.63	8.31	45.30	2.23	12.15
2	7.58	40.85	7.61	41.49	0.86	4.69
3	9.84	53.64	—	—	—	—
4	10.22	55.71	—	—	—	—
5	10.49	57.19	6.37	34.72	—	—
6	10.68	58.22	—	—	—	—
10	9.73	53.04	4.65	25.35	—	—
15	9.33	50.87	3.25	17.72	—	—
20	8.97	48.90	1.86	10.14	—	—
25	8.61	46.93	0.78	4.25	—	—
30	8.36	45.57	0.09	0.49	—	—

Tabelle XIX.

6 mol. HNO_3 .

τ	25° C		35° C	
	A	P	A	P
1	6.00	32.71	6.38	34.77
2	8.72	47.53	5.77	31.46
3	8.96	48.84	4.67	25.46
4	8.81	48.03	—	—
5	8.48	46.23	3.20	17.44
10	7.34	40.01	0.48	2.62
15	6.47	35.27	—	—
20	6.37	34.72	—	—
25	5.81	31.67	—	—
30	5.38	29.33	—	—

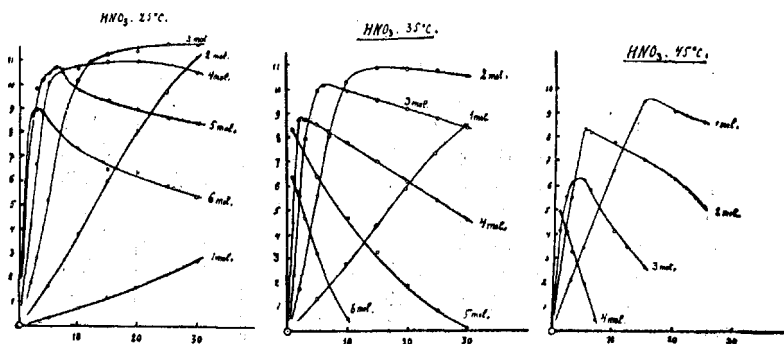


Fig. 2.

Tabelle XX.

1 mol. HCl.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
5	0.29	1.58	0.76	4.14	2.36	12.86
10	0.58	3.16	1.65	8.99	4.48	24.42
15	0.89	4.85	2.55	13.90	6.59	35.92
20	1.19	5.49	3.51	19.14	8.54	46.56
25	1.46	7.96	4.48	24.42	9.51	51.84
30	1.76	9.59	5.51	30.04	9.72	52.99
45	2.88	15.70	—	—	—	—

Tabelle XXI.

2 mol. HCl.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
2	—	—	—	—	2.37	12.92
5	1.18	6.43	2.89	15.75	5.38	29.33
10	2.32	12.65	5.63	30.69	7.44	40.56
15	3.37	18.37	7.38	40.24	7.38	40.24
20	4.39	23.93	8.64	47.10	6.73	36.68
25	5.60	30.53	9.61	52.38	5.82	31.73
30	6.07	33.09	9.82	53.53	4.51	24.59
45	7.77	42.36	—	—	—	—

Tabelle XXII.

3 mol. HCl.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	—	—	1.51	8.23	2.32	12.65
2	1.01	5.50	2.79	15.21	4.10	22.36
3	1.49	8.12	3.97	21.64	5.69	31.01
5	2.46	13.41	5.72	31.18	5.58	30.42
7	3.32	18.09	6.81	37.12	5.27	28.73
10	4.48	24.42	8.12	44.27	4.36	23.77
15	6.50	35.43	8.87	48.35	2.35	12.81
20	7.71	42.04	9.10	49.61	0.40	2.11
25	8.40	45.80	8.73	47.58	—	—
30	9.03	49.22	8.51	46.38	—	—
45	9.46	51.57	—	—	—	—

Tabelle XXIII.

4 mol. HCl.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	—	—	2.32	12.65	2.60	14.18
2	2.17	11.83	4.22	23.00	3.66	19.95
3	3.19	17.39	5.31	28.95	3.91	21.31
5	4.67	25.46	6.69	36.47	2.35	12.81
7	5.78	31.51	7.71	42.04	0.26	1.42
10	6.58	35.87	7.73	42.14	—	—
15	7.67	41.81	7.41	40.39	—	—
20	8.53	46.49	6.76	36.84	—	—
25	8.69	47.37	6.22	33.90	—	—
30	8.92	48.63	5.71	31.13	—	—
40	9.08	49.50	—	—	—	—

Tabelle XXIV.

5 mol. HCl.

τ	25° C		35° C	
	A	P	A	P
1	2.52	13.74	2.41	13.14
2	4.12	22.46	3.80	20.71
5	5.43	29.60	5.03	27.43
7	6.11	33.31	5.51	30.04
10	6.55	35.71	5.64	30.75
15	7.34	40.01	5.13	27.97
20	7.95	43.34	3.48	18.97
25	7.76	42.31	2.67	14.55
30	7.67	41.81	1.58	8.61

Tabelle XXV.

6 mol. HCl.

τ	25° C		35° C	
	A	P	A	P
1	—	—	0.86	4.69
2	4.20	22.90	0.68	3.71
3	5.22	28.45	—	—
5	5.97	32.55	0.03	0.02
7	6.67	36.36	—	—
10	7.12	38.82	—	—
12	7.01	38.21	—	—
15	6.70	36.53	—	—
20	4.31	23.50	—	—
25	3.83	20.87	—	—
30	2.71	14.78	—	—

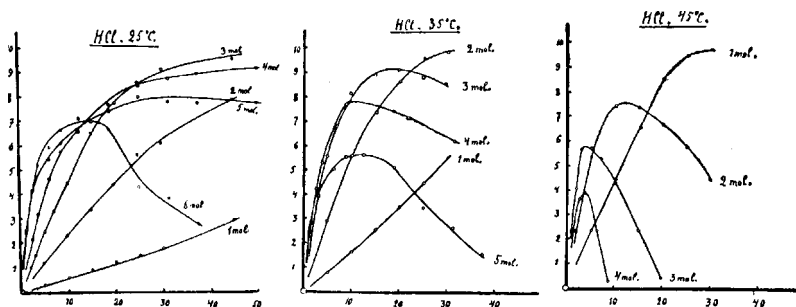


Fig. 3.

Wenn wir die Hauptergebnisse unserer Versuche etwas näher betrachten, so sehen wir, dass in dem Verlauf der Hydratation zwei Zeitabschnitte zu unterscheiden sind: erstens der Abschnitt, wo die Hydratation verhältnismässig rasch vor sich geht, und zweitens derjenige, wo dieselbe langsam einem Stillstand zustrebt oder sogar zurückzugehen beginnt. Wenn wir jetzt nach den Bedingungen fragen, denen das Langsamwerden der Reaktion zugeschrieben werden kann, so müssen wir folgendes in Betracht ziehen.

1. Es ist schon von Knoll darauf hingewiesen worden, dass das aus dem Reaktionsgemisch gewonnene unreactierte Öl, wenn wir es zu neuen Versuchen verwenden, unter Bildung von Terpinhydrat weiter reagieren kann.

2. Das reine l-Pinen gibt keine bessere Ausbeute als das Terpentinöl.

Auf Grund dieser Tatsachen ist kaum anzunehmen, dass die Reaktion aus Mangel an Pinen zum Stillstand kommt, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach ändert sich die Beschaffenheit des Systems so, dass die Hydratation gehemmt wird. Es liegt sehr nahe, zu vermuten, dass die Verzögerung und endlich der Stillstand der Hydratationsreaktion durch Bildung eines festen Häutchens aus Terpinhydrat rings um die Tröpfchen der wässrigen Phase hervorgerufen wird, welches den Zutritt des Pinens und der anderen hydratisierbaren Terpene zur Oberfläche der wässrigen Phase, wo die Hydratationsreaktion sich abspielt, hindert. Die Ausbildung dieses festen Terpinhydrathäutchens wird durch die Phasengrenzflächenverhältnisse bestimmt. Da diese Verhältnisse mit der Natur der Säure, mit der Konzentration und Temperatur variieren, so ist kaum zu erwarten, dass wir bei allen Versuchen einen und denselben Maximalwert der Ausbeute erhalten.

Ausser der Zusammensetzung des Reaktionssystems hängt die maximale Ausbeute noch von der Grösse der Phasengrenzfläche (Terpentinöl/wässrige Phase) und von der Dicke des Terpinhydrathäutchens ab, welches sich rings um die wässrige Phase bildet. Leider haben wir keine sicheren experimentellen Anhaltspunkte, um über die Dicke des festen Terpinhydrathäutchens etwas Näheres sagen zu können. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass der Benetzungsgrad der in der Grenzfläche befindlichen Terpinhydratkristallchen auch eine Rolle spielt. Als Mass für die Benetzbarkeit gaben Valentiner¹⁰⁾ und H. Schranz¹¹⁾ die Grösse des sogenannten Randwinkels an. Dieser Randwinkel ist aber durch in der Flüssigkeit vorhandene geringe Mengen verschiedener fremder Stoffe stark beeinflussbar. Mit der Änderung der Konzentration dieser Stoffe ändert sich auch die Grösse des Randwinkels, und, im Zusammenhang mit diesem, der Benetzungsgrad der festen Phase. Letzterer Umstand muss nach unserer Meinung auch auf die Dicke des sich bildenden Terpinhydrathäutchens Einfluss haben.

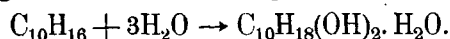
Wir haben oben auf einige physikalisch-chemische Faktoren hingewiesen, von denen die maximale Ausbeute und die Kinetik unserer Reaktion abhängt. Wir müssen noch betonen, dass bei dieser Reaktion ausser den erwähnten Faktoren auch verschiedene rein chemische Vorgänge, und zwar verschiedene Nebenreaktionen,

eine wichtige Rolle spielen. Zunächst ist zu bemerken, dass die Bildung des Terpinhydrats sich über gewisse Zwischenprodukte vollzieht, und wir es in unserem Falle mit keinem primären Vorgang zu tun haben. Nach Wallach¹²⁾ soll zuerst das Pinenhydrat entstehen, welches ein Molekül Wasser verliert und ein Pinenisomer mit einem quaternär gebundenen Kohlenstoffatom liefert. Dieses gibt mit Wasser α -Terpineol, dann Terpin und zuletzt das Terpinhydrat. Von diesen verschiedenen Zwischenprodukten können ja manche im Reaktionssystem selbständig auftreten, ohne gleich weiter reagieren zu müssen, wie z. B. das Terpeneol. Es ist nicht schwer, das Vorhandensein des Terpeneols im Terpentinöl einige Zeit nach dem Beginn der Reaktion mit Hilfe von Phenylisocyanat nachzuweisen. — Bei höheren Säurekonzentrationen und höherer Temperatur werden die Verhältnisse im Reaktionssystem noch verwickelter. Zur Hydratationsreaktion kommen immer mehr und mehr Dehydratationsreaktionen hinzu, und infolgedessen wird die Ausbeute an Terpinhydrat vermindert durch Bildung verschiedener Dehydratationsprodukte, wie Dipenten, Terpinen, Terpinolen, Cineol u. a. (Wallach). Noch komplizierter ist das Verhalten der Salzsäure in dem Reaktionssystem: es können hierbei verschiedene Additionsprodukte entstehen, wie das von Wallach und von Boedeker¹³⁾ gezeigt worden ist. Der Halogenwasserstoff kann z. B. α -Terpineol in Dipentenbis-hydrohalogenide überführen. Dieser Umstand erklärt auch einigermaßen, warum bei Versuchen mit Salzsäure eine kleinere Ausbeute als bei anderen Säuren zu beobachten ist.

5. Die reaktionskinetische Bearbeitung der Versuchsergebnisse.

Zur Aufklärung der Kinetik unserer heterogenen Reaktion ist von hervorragender Wichtigkeit die Frage nach der Reaktionsordnung. Wenn wir in dieser Hinsicht die physikalische Beschaffenheit unseres Reaktionssystems im Zusammenhang mit den Versuchsergebnissen näher betrachten, so ist es nicht schwer, zu dem Schluss zu kommen, dass wir es aller Wahrscheinlichkeit nach mit einer Reaktion nullter Ordnung zu tun haben. In der Tat, wir haben ja ein System vor uns, das als eine Makroemulsion betrachtet werden kann. Die reagierenden Terpene mit Doppelbindung besitzen gemäss den Anschauungen von Langmuir und Har-

kins eine gewisse Oberflächen- bzw. Grenzflächenaktivität, die darin besteht, dass die Moleküle sich in die Oberflächen- bzw. Phasengrenzflächenschicht in gewisser Weise einordnen. Die Phasengrenzfläche in unserem System ist verhältnismässig gering, da wir es hier mit einer Makroemulsion zu tun haben, und es ist die Annahme sehr plausibel, dass die Phasengrenzfläche als mit Pinen und dessen Isomeren gesättigt anzusehen ist. Dieser an Pinen und dessen Isomeren gesättigte Zustand der Phasengrenzfläche bleibt bei der Reaktion während einer bestimmten Zeit aufrecht erhalten, da die Konzentration der genannten Stoffe im Terpentinöl genügend hoch ist. Dies alles in Betracht ziehend, können wir sagen, dass bei gegebener Temperatur und bei gleicher physikalischer Beschaffenheit des Systems die Kinetik dieser Hydratationsreaktion nur von der Konzentration der betreffenden Säure abhängig ist. Was aber die Konzentration der Säure während des Verlaufes der Reaktion betrifft, so ist dieselbe nicht als konstant zu betrachten, weil bei der Hydratation Wasser aufgenommen wird, gemäss der Gleichung



Dieser Umstand hat eine stetige Konzentrationserhöhung der Säure während der Reaktion zur Folge, und das erklärt uns den autokatalytischen Charakter dieser Reaktion bei manchen Versuchsserien.

Eine mehr oder weniger ausgesprochene Hydratationsaktivität bei gegebener Reaktion weisen die sogenannten starken Säuren auf, wie z. B. die Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure. Es hat sich weiter herausgestellt, dass die Hydratationsgeschwindigkeit mit gewisser Annäherung dem Quadrat der Säure-Konzentration proportional ist:

$$\frac{dx}{d\tau} = Kc^2 \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten:

dx — die pro Zeitabschnitt $d\tau$ reagierte Menge des Terpentinöls als Pinen berechnet und auf 1 g des Pinens bezogen

c — die Konzentration der betreffenden Säure

K — die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Es ist einleuchtend, dass die oben angeführte Formel für die Kinetik unserer Reaktion, streng genommen, nur bei idealen Lösungen gültig ist. Unter einer idealen Lösung ist, wie üblich, eine

solche Lösung zu verstehen, bei der die physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie die freie Energie oder überhaupt die innere Energie, und also auch die Aktivität, als eindeutige lineare Funktionen der Molekülzahlen betrachtet werden können.

In der Wirklichkeit haben wir es nicht mit idealen Lösungen zu tun. Unsere realen Lösungen zeigen mehr oder weniger Abweichungen von den Gesetzen der idealen Lösungen. Es ist ja z. B. sehr gut bekannt, dass die Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure keine lineare Konzentrationsabhängigkeit zeigen, und deshalb ist es kaum zu erwarten, dass wir bei Anwendung von Gleichung (1) in allen Fällen eine befriedigende Konstante erhalten. Es kann ja sogar sein, dass wir nicht von einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sprechen dürfen, sondern nur von einem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten. Je mehr es uns aber gelingen wird, die Abhängigkeit dieses Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von der Aktivität der Säure aufzudecken, desto mehr werden wir berechtigt sein, der angeführten reaktionskinetischen Gleichung eine allgemeinere Gültigkeit für das betreffende System zuzuschreiben.

Betrachten wir die Kinetik unserer Reaktion als Funktion der Aktivitäten der Säure, so erhält man für die Kinetik folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{d\tau} = K_a a^2 \quad (2)$$

wo

a — die Aktivität der betreffenden Säure,

K_a — die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

bedeutet.

Wir haben uns bei der kinetischen Auswertung der Versuchsergebnisse einer mittleren Säurekonzentration bzw. Aktivität bedient. Zur Bestimmung dieser mittleren Säurekonzentration bzw. Aktivität haben wir einfach das arithmetische Mittel der Anfangs- und Endkonzentration bzw. -aktivität für den betreffenden Zeitabschnitt genommen. Diese mittleren Säurekonzentrationen bzw. Aktivitäten sind in den unten abgedruckten Tabellen mit \bar{c} bzw. \bar{a} bezeichnet. Als Aktivitätskoeffizienten γ wurden die von Lewis und Randall¹⁴⁾ angegebenen benutzt, die auf den γ -Wert der 1 mol. Säure bezogen sind.

In den nachstehenden Tabellen sind die Werte für K und K_a aufgeführt, die nach den Gleichungen (1) und (2) ausgewertet sind.

Tabelle XXVI.

 H_2SO_4 ; $t = 25^\circ \text{C}$.

\bar{c}	τ	A	x	$dx/d\tau$	K
0.501	10	0.23	0.0125	0.00125	0.0050
1.009	10	0.64	0.0349	0.00349	0.0034
1.533	10	1.48	0.0807	0.00807	0.0034
2.039	5	1.35	0.0736	0.01472	0.0035
2.533	2	0.93	0.0507	0.02535	0.0039
3.072	2	1.62	0.0883	0.04415	0.0047

Tabelle XXVII.

 H_2SO_4 ; $t = 25^\circ \text{C}$.

\bar{c}	$\bar{\gamma}$	\bar{a}	$dx/d\tau$	K_a
0.501	1.211	0.607	0.00125	0.0034
1.009	1.014	1.022	0.00349	0.0033
1.533	0.973	1.491	0.00807	0.0036
2.039	1.007	2.053	0.01472	0.0035
2.533	1.061	2.687	0.02535	0.0035
3.072	1.143	3.511	0.04415	0.0036

Bei näherer Betrachtung der Tabellen XXVI und XXVII ist die befriedigende Übereinstimmung der Werte von K_a deutlich zu sehen.

Da die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten für die in der vorliegenden Arbeit in Betracht kommenden Säuren nicht mit Sicherheit bekannt ist, so sind wir nicht imstande die K_a -Werte für die Versuchsergebnisse bei höherer Temperatur als 25°C auszuwerten, und wir geben in diesen Fällen nur die K-Werte wieder.

Tabelle XXVIII.

 H_2SO_4 ; $t = 35^\circ \text{C}$.

\bar{c}	τ	A	x	$dx/d\tau$	K
0.503	5	0.32	0.0174	0.00349	0.014
1.018	5	1.19	0.0649	0.01297	0.013
1.563	5	2.70	0.1472	0.02944	0.012
2.057	2	1.88	0.1025	0.05125	0.012
2.560	1	1.61	0.0878	0.08776	0.013
3.094	1	2.08	0.1135	0.11350	0.012

Tabelle XXIX.

 H_2SO_4 ; $t = 45^\circ \text{C}$.

\bar{c}	τ	A	x	$dx/d\tau$	K
0.507	5	0.94	0.0512	0.01024	0.040
1.029	3	1.92	0.1047	0.03490	0.033
1.046	5	3.01	0.1641	0.03282	0.030
1.561	2	2.62	0.1429	0.07145	0.029

Die K-Werte für die Versuchsergebnisse bei 35°C für Schwefelsäure zeigen eine ziemlich befriedigende Konstanz. Bei höherer Temperatur, nämlich bei 45°C , sind die Reaktionsverhältnisse verwickelter, da neben der Hydratationsreaktion auch die Dehydratationsreaktion des Terpinhydrats hervortreten beginnt, welcher Umstand auf die K-Werte verkleinernd wirkt.

Tabelle XXX.

 HNO_3 ; $t = 25^\circ \text{C}$.

\bar{c}	τ	A	x	$dx/d\tau$	K
1.005	5	0.33	0.0180	0.00360	0.0036
1.011	10	0.71	0.0387	0.00387	0.0038
2.050	5	1.66	0.0905	0.0181	0.0043
3.081	2	1.81	0.0987	0.0493	0.0052
4.128	1	2.12	0.1155	0.1155	0.0068
5.368	1	4.52	0.2463	0.2463	0.0085

Tabelle XXXI.

HNO₃; t = 25° C.

\bar{c}	\bar{y}	\bar{a}	dx/dτ	K _a
1.005	1.000	1.005	0.0036	0.0036
1.011	1.001	1.012	0.0039	0.0038
2.050	1.086	2.227	0.0181	0.0036
3.081	1.179	3.629	0.0493	0.0037
4.128	1.270	5.242	0.1155	0.0042
5.368	1.359	7.295	0.2463	0.0046

Aus der Tabelle XXXI ist zu sehen, dass K_a keinen so befriedigenden Wert zeigt, wie dies bei Schwefelsäure der Fall war. Es ist aber zu bemerken, dass die berechnete mittlere Säurekonzentration (\bar{c}) nicht den wirklichen Wert der Säurekonzentration in der Grenzfläche darzustellen braucht. Es scheint uns sogar, dass die wirkliche Salpetersäurekonzentration in der Grenzfläche einen grösseren Wert haben kann, da bekanntlich die Salpetersäure eine grössere Kapillaraktivität besitzt als die Schwefelsäure.

Tabelle XXXII.

HNO₃; t = 35° C.

\bar{c}	τ	A	x	dx/dτ	K
1.020	5	1.31	0.0714	0.01428	0.014
1.043	10	2.75	0.1499	0.01499	0.014
2.042	2	1.75	0.0954	0.04769	0.012
3.106	1	2.32	0.1265	0.1265	0.013
3.277	2	5.48	0.2987	0.1494	0.014

Tabelle XXXIII.

HCl; t = 25° C.

\bar{c}	τ	A	x	dx/dτ	K
1.004	5	0.29	0.0158	0.00316	0.0031
2.034	5	1.18	0.0643	0.01287	0.0031
3.049	2	1.01	0.0551	0.02752	0.0030
4.132	2	2.17	0.1183	0.05915	0.0035
5.194	1	2.52	0.1374	0.13740	0.0051

Tabelle XXXIV.

HCl; $t = 35^{\circ}\text{C}$.

\bar{c}	τ	A	x	dx/d τ	K
1.011	5	0.76	0.0414	0.00829	0.0081
2.089	5	2.89	0.1575	0.03150	0.0072
3.067	1	1.51	0.0823	0.08231	0.0087
4.142	1	2.32	0.1265	0.1265	0.0074

Die K-Werte für die Hydratationsversuche mit Salzsäure sind nicht so befriedigend wie diejenigen für Schwefelsäure und Salpetersäure. Auch die Verwertung der Aktivitäten ergab keine besseren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Trotzdem können wir auf Grund des oben Angeführten sagen, dass im allgemeinen die Kinetik unserer Reaktion durch die angegebenen reaktionskinetischen Gleichungen (1) und (2) befriedigend wiedergegeben werden kann.

Was zuletzt noch den Temperaturkoeffizienten dieser Reaktion betrifft, so ergibt sich dieser wie folgt:

$$\text{für } \text{H}_2\text{SO}_4 : \frac{K_{a(35^{\circ})}}{K_{a(25^{\circ})}} = \frac{0.012}{0.0035} = 3.4$$

$$\text{für } \text{HNO}_3 : \frac{K_{(35^{\circ})}}{K_{(25^{\circ})}} = \frac{0.014}{0.0037} = 3.8.$$

Wir sehen also, dass diese Reaktion einen ziemlich grossen Temperaturkoeffizienten aufweist.

Zusammenfassung.

1. Es ist die heterogene Hydratationsreaktion der Terpene des Terpentins zu Terpinhydrat bei Einwirkung von Schwefel-Salpeter- und Salzsäure bei 25°, 35° und 45° C untersucht worden.

2. Bei der heterogenen Hydratation der Terpene bzw. des Pinens ist Terpinhydratpulver für das Homogenisieren des Reaktionsgemisches sehr geeignet.

3. Für die optimale Ausbeute an Terpinhydrat ist eine gewisse Säurekonzentration und Temperatur sehr wichtig.

4. Es wird nachgewiesen, dass die Kinetik der Pinenhydratation von dem Quadrat der Säurekonzentration bzw. der Säureaktivitäten abhängig ist.

5. Der Temperaturkoeffizient der vorliegenden heterogenen Reaktion zeigt einen ziemlich hohen Wert (3.4—3.8).

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Jahre 1922 im anorg.-analytischen Laboratorium der Universität Tartu begonnen und im Jahre 1924 im anorg.-technologischen Laboratorium beendet. Dem Leiter des anorg.-analytischen Laboratoriums Herrn Prof. G. Landesen und dem ehemaligen Leiter des anorg.-technologischen Laboratoriums Herrn Prof. Y. Kauko spreche ich für ihr freundliches Entgegenkommen während der Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aus.

Tartu (Dorpat),
Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Universität.

Literaturverzeichnis.

1. Voget, Brandes' Archiv d. Apoth.-Ver. für d. Pharm. 25, 195 (1827).
 2. Dumas, Handb. d. angew. Chemie V, 666 (1837).
 3. Dumas u. Péligot, Ann. der Pharm. 14, 75 (1835).
" " Ann. de chim. et de phys. 57, 334 (1834).
 4. Berthelot, Ann. der Chemie u. Pharm. 83, 104 (1852).
 5. Flawitzky, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, 1022, 1406, 2354 (1879).
" " " " " 20, 1956 (1887).
" " " " " " О некоторых свойствах терпеновъ и ихъ взаимныхъ
отношеніяхъ (1880).
 6. Knoll, Synth. und isol. Riechstoffe, 46—50.
 7. Aschan, Bidrag till kännedom af Finlands natur och folk (1918), № 1, 77.
 8. S. U. Pickering, Journ. of the Chem. Soc. (1907), 2001.
" Koll.-Zeitschr. 7, 11 (1910).
 9. F. B. Hofmann, Zeitschr. f. physik. Ch. 83, 385 (1913).
 10. Valentiner, Metall u. Erz 11, 455 (1914).
 11. Schranz, Metall u. Erz 11, 462 (1914).
 12. Wallach, Terpene u. Campher (1909).
" Ann. d. Chem. 227, 286 (1885); 230, 247 (1885); 281, 127 (1894).
" Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 26, 3072 (1893).
 13. Wallach n. Boedecker, Ann. d. Chem. 350, 157 (1906).
 14. Lewis and Randall, Thermodynamics (1923).
-