

möglich, dass unter ähnlichen Umständen sich ein Perchlorphenylnaphthalin bilden kann. Alle diese Fragen werde ich bald untersuchen.

Zürich, Universitätslaboratorium.

540. J. W. Brühl: Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Constitution.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 12. November.)

Seit ungefähr anderthalb Jahren beschäftige ich mich mit Untersuchungen über den Zusammenhang der chemischen Constitution organischer Verbindungen mit ihren physikalischen Eigenschaften. Ich habe der chemischen Section der die jährigen Naturforscherversammlung in Baden-Baden über die bisher erzielten Ergebnisse eine kurze Mittheilung gemacht. In Liebig's Annalen erscheint demnächst eine diesen Gegenstand betreffende ausführliche Abhandlung und es wird der Chemischen Gesellschaft vielleicht nicht unerwünscht sein, wenn ich den Inhalt jener Publication hier im Auszuge mittheile.

Meine Arbeiten beschränken sich bisher auf die Vergleichung des spezifischen Gewichts, der Brechungsexponenten und des aus diesen Constanten ermittelten Lichtsprechungs- und Zerstreuungsvermögens flüssiger Körper.

Von den physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen ist das molekulare Brechungsvermögen, auch Refractionsäquivalent genannt, schon eingehend studirt worden, vorzugsweise durch H. Landolt und J. H. Gladstone, und es haben sich bereits manche interessante Beziehungen zwischen dieser physikalischen und den chemischen Eigenschaften der Substanzen ergeben.

Auf Veranlassung von Professor Landolt entschloss ich mich daher zunächst dieses Gebiet einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. Ich theile hier nur diejenigen Resultate mit, welche ich bei dem Vergleich des molekularen Brechungsvermögens erhalten habe. Die Ergebnisse der Vergleichung der übrigen Constanten wird man in den Annalen finden.

Die lichtbrechende Kraft ist eine Eigenschaft des Stoffes, welche abhängig ist von dessen chemischer Zusammensetzung — der Qualität und dem Mischungsverhältniss der Elemente — aber sie wird zunächst auch bedingt durch dessen Dichtigkeit, so zwar, dass die dichteren Körper in der Regel die stärker brechenden sind und sie wird ferner beeinflusst durch die Temperatur. — Wir sind nun bei flüssigen (und

festen) Körpern nicht im Stande den Einfluss der Temperatur auf die brechende Kraft getrennt zu untersuchen von demjenigen der Dichte, da Erwärmung und Dilatation correlative Vorgänge sind und die Ausdehnung einer im Glasprisma eingeschlossenen Flüssigkeit nicht wohl zu verhindern ist. — Es kann daher zur Vergleichung der lichtbrechenden Kraft dieser Körper, in Beziehung zu ihrer chemischen Beschaffenheit, nur ein solches Maass benutzt werden, welches von dem Einfluss der Temperatur befreit und auf gleiche Dichte bezogen ist. Durch zahlreiche Untersuchungen, von Gladstone und Dale, Landolt, Wöllner u. A., ist nachgewiesen worden, dass der um die Einheit verminderte Brechungsindex, dividirt durch die Dichte:

$$\frac{n-1}{d}$$

für jede Substanz einen von der Temperatur unabhängigen Zahlenwerth darstellt. Derselbe ist wie für flüssige und feste, so auch für gasförmige Körper constant, so dass er als ein allen drei Aggregatzuständen gemeinsames Maass der relativen lichtbrechenden Kraft oder des specifischen Brechungsvermögens zu bezeichnen ist.

Bei schwach brechenden Mitteln kann in die obige Formel an Stelle von n der Brechungsindex für Licht irgend einer Wellenlänge (Farbe) eingeführt werden, z. B. für den rothen Strahl des Wasserstofflichtes, H_{α} , welcher mit der Frauenhofer'scher Sonnenlinie C coincidirt. Bei stärker brechenden Körpern ist dagegen keine der beobachteten Indices direct zu benutzen, um die Substanzen in Hinsicht ihrer lichtbrechenden Kraft zu vergleichen, weil sie alle durch die Dispersion beeinflusst sind. Ein von der Dispersion freier Brechungsindex ist ein solcher für einen Strahl von unendlich grosser Wellenlänge.

Bezeichnet μ_{λ_1} den beobachteten Index für Licht von der Wellenlänge λ_1 und μ_{λ_2} für solches der Wellenlänge λ_2 , so kann man bekanntlich, bei nicht zu stark brechenden Substanzen, nach Cauchy setzen:

$$\mu_{\lambda_1} = A + \frac{B}{\lambda_1^2}$$

$$\mu_{\lambda_2} = A + \frac{B}{\lambda_2^2}$$

und hieraus ergiebt sich:

$$B = \frac{\mu_{\lambda_2} - \mu_{\lambda_1}}{\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}}$$

$$A = \mu_{\lambda_1} - \frac{B}{\lambda_1^2}$$

wo B den Dispersionscoefficienten und A den gesuchten Index für einen Strahl von unendlich grosser Wellenlänge darstellt.

Dieser Werth A kann nun in die Formel $\frac{n-1}{d}$, als der reine, von der Dispersion unabhängige, Refractionscoefficient an Stelle des rohen Brechungsindex n eingeführt werden. Für ein und denselben Körper ist dann

$$\frac{A-1}{d} = \text{Constant},$$

nur durch die chemische Beschaffenheit der Substanzen bedingt und sowohl von dem Einfluss ihrer verschiedenen Dichte und Dispersion befreit, als auch von der Temperatur unabhängig. Dieser Ausdruck kann daher als das wahre Maass der lichtbrechenden Kraft der Körper bezeichnet werden.

Multiplicirt man diese Constante der Verbindungen mit dem Molekulargewicht P, so ist

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right)$$

das auf chemisch vergleichbare Quantitäten bezogene, also das molekulare Brechungsvermögen, oder, wie ich es in der Folge nennen werde, die Molekularrefraction.

Die Bestimmung der Dichte und der Brechungsindices wurde bei meinen Versuchen stets genau bei 20° ausgeführt. Die Dichte wurde mit vollkommener Sicherheit auf vier Decimalen ermittelt. Bezogen auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum reducirt, bezeichne ich diesen Werth mit

$$d^{\frac{20}{4}}$$

Die Brechungsindices bestimmte ich für Natriumlicht und für die drei hellen Streifen des Wasserstoffspectrums nach der Methode der kleinsten Ablenkung.

Die Messungen geschahen mit Hülfe eines vorzüglichen Spectrometers von Meyerstein in Göttingen, welches die Indices auf vier Decimalen genau, in der fünften um einige Einheiten schwankend, zu ermitteln gestattete. In das vorher angewärme Prisma tauchte während der Beobachtungen ein feines Thermometer, welches die Temperatur auf 0.1° genau zu bestimmen gestattete.

Der Refractionscoefficient A wurde in der Regel aus den Indices für die rothe Wasserstofflinie H_{α} und die violette H_{γ} ermittelt.

Die Präparate stellte ich mir theils selbst dar, theils wurden dieselben aus dem Etablissement von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Die in der Folge genannten Propargylabkömmlinge verdanke ich der Gefälligkeit des Hrn. Louis Henry in Löven.

Auf die Reinheit des Untersuchungsmaterials wurde die grösste Sorgfalt verwandt und stets durch die Analyse geprüft.

Durch zahlreiche Untersuchungen verschiedener Forscher, namentlich aber durch Landolt's reiches und mit vollendetem Sorgfalt bearbeitetes Beobachtungsmaterial war nachgewiesen worden, dass isomere Körper bei der Fortpflanzung des Lichtes sich gleichartig verhalten; dass nur das Mischungsverhältniss der Elemente, nicht aber die Art der Atomgruppierung, auf die Molekularrefraction der Substanzen von Einfluss sei. — Hieraus ergiebt sich unmittelbar, dass die Atome in allen Verbindungen dasselbe specifische Brechungsvermögen besitzen, gleichgültig in welcher Weise dieselben mit einander verkettet sind. Landolt benutzte diese Erkenntniß, um aus der beobachteten Molekularrefraction der zusammengesetzten Körper das Brechungsvermögen der Atome zu ermitteln.

Es wurden Substanzen verglichen, welche sich von einander durch eine Zusammensetzungsdifferenz von 1 Kohlenstoff, 2 Wasserstoff, oder 1 Sauerstoffatom unterscheiden und es ergab daher die Differenz des molekularen Brechungsvermögens direct die Atomrefraction der einzelnen Elemente. Auf diese Weise erhielt Landolt, bezogen auf den Brechungsindex eines Strahls von unendlich grosser Wellenlänge, folgende Mittelwerthe:

	Atomrefraction r_A
C	4.86
H	1.29
O	2.90.

Mit Hülfe dieser Constanten lässt sich nun die Molekularrefraction kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Substanzen $C_xH_yO_z$ berechnen, indem man setzt:

$$R_A = 4.86 \cdot x + 1.29 \cdot y + 2.90 \cdot z.$$

Es zeigte sich, dass in der That die auf solche Weise berechnete Molekularrefraction der Körper mit der beobachteten in der Regel sehr nahe übereinstimmt.

Die Resultate dieser schönen Arbeiten Landolt's wurden später von Gladstone bestätigt und, indem er die Untersuchung auf anorganische Substanzen ausdehnte, nachwiesen, dass auch bei diesen das molekulare Brechungsvermögen der Verbindungen die Summe der Atomrefractionen sei.

Spätere Untersuchungen Gladstone's ergaben indessen, dass dieses Gesetz seine Ausnahmen habe und es zeigte sich, dass grade bei den organischen Körpern die Zahl dieser Ausnahmen eine sehr beträchtliche sei.

Eine Reihe verschiedenen Klassen zugehöriger Verbindungen, so die Benzolderivate, die Terpene, viele Alkaloide, ätherische Oele und

andere kohlenstoffreiche Substanzen besitzen, wie Gladstone nachwies, ein exceptionelles optisches Verhalten. Die beobachtete Molekularrefraction dieser Körper ist grösser, als sich aus der Summe der vorhandenen Atome berechnet.

Eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung ist bis dahin nicht gegeben, ebensowenig der Nachweis eines Zusammenhangs zwischen der chemischen Beschaffenheit jener Verbindungen und ihren scheinbar abnormen optischen Wirkungen versucht worden, welche verschieden sind für jede Klasse jener Körper.

Es ist mir gelungen einen solchen Zusammenhang aufzufinden. Aus meinen Untersuchungen geht hervor, dass unter bestimmten Bedingungen die Atomgruppierung von wesentlichem Einfluss auf die Molekularrefraction der Substanzen ist und dass die Beziehungen zwischen dieser physikalischen Eigenschaft und der chemischen Constitution sich genau verfolgen und in einfachen Zahlen ausdrücken lassen.

Aus Gründen, deren Darlegung nicht hier stattfinden soll, gelangte ich zu der Anschauung, dass in den sog. ungesättigten Substanzen solche Atome, welche mit einander mehrfach und unmittelbar verbunden sind, eine grössere Einwirkung auf die Fortpflanzung des Lichtes ausüben müssen, als Atome, welche mit jeder Valenz an ein anderes gekettet sind.

Wenn hiernach beispielsweise einem gesättigten Kohlenwasserstoff Wasserstoffatome entzogen werden, so dass der Austritt eines jeden Atompaars je eine Doppelbindung benachbarter Kohlenstoffatome bewirkt, so würde die Molekularrefraction des Produktes grösser sein als sich aus dessen prozentischer Zusammensetzung berechnet.

Bezeichnet R_A das aus der empirischen Formel ermittelte Refractionsäquivalent eines solchen ungesättigten Kohlenwasserstoffs, a den Einfluss einer doppelten Bindung auf die Molekularrefraction desselben und x die Zahl der entzogenen Wasserstoffatome — also in diesem Falle auch die Zahl der Doppelbindungen — so sollte, jener Anschauung gemäss, die Molekularrefraction eines derartigen Körpers von der allgemeinen Formel

$$(C_n H_{2n} + 2) - x H_2$$

sein:

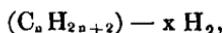
$$P \left(\frac{A - 1}{d} \right) = R_A + x \cdot a.$$

Nach dieser Hypothese wird ferner in ungesättigten Körpern, in welchen keine mehrfachen Anziehungen benachbarter Kohlenstoffatome vorkommen, sondern wo der Austritt von Bestandtheilen aus der gesättigten Substanz, eine Verkettung vorher nicht unmittelbar mit einander verbundener Kohlenstoffatome bewirkte, die Constitution von keinem besonderen Einfluss auf das optische Verhalten der Körper

sein; ihre Molekularrefraction wird der empirischen Zusammensetzung entsprechen:

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right) = R_A .$$

Substanzen der Formel



in welchen sowohl mehrfache Bindungen benachbarter, als auch Anziehungen nicht benachbarter Kohlenstoffatome vorkommen, werden demnach, wenn y die Anzahl der Wasserstoffatome paare bezeichnet, deren Austritt zur ringförmigen Verkettung benutzt wurde und also keinen besondern Einfluss auf das optische Verhalten der Körper haben soll, die Molekularfraction:

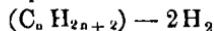
$$P \left(\frac{A-1}{d} \right) = R_A + (x-y) \cdot a$$

besitzen.

So ist z. B. im Hexylen [in den Olefinen der Reihe $(C_n H_{2n+2}) - H_2$ überhaupt] ein Kohlenstoffpaar doppelt verbunden. Die Molekularrefraction dieses Körpers sollte demnach sein:

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right) = R_A + a.$$

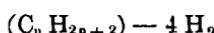
Im Diallyl, einem Körper der Formel



sind zwei Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden, die Molekularrefraction wäre demnach:

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right) = R_A + 2a.$$

Dagegen wird in dem Benzol und dessen Abkömmlingen von der Formel



eine ringförmige Verkettung der Atome angenommen und nur drei Doppelbindungen; in diesen Körpern ist daher

$$x - y = 4 - 1 = 3$$

und nach der vorher erwähnten Anschauung sollte die Molekularrefraction dieser Körper daher sein:

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right) = R_A + 3a.$$

Diese Hypothese ist nun durch das Experiment allgemein bestätigt worden. Es hat sich gezeigt, dass das Brechungsvermögen der Atome, deren Affinität voll verbraucht wird, constant bleibt, gleichgültig wie dieselben sonst verbunden sind, dass dagegen durch unvollkommene Beanspruchung der Valenz die Atomrefraction geändert wird.

In dieser Mittheilung soll nur der Einfluss der mehrfachen Bin-

dung zwischen Kohlenstoffatomen erörtert werden, das Verhalten des Sauerstoffs wird den Gegenstand eines nächsten Aufsatzes bilden.

In der folgenden Tabelle sind unter der Ueberschrift „Körper mit 1 Kohlenstoffdoppelbindung“ eine Anzahl verschiedenen Reihen zugehöriger Substanzen dieser bezeichneten Art zusammengestellt.

Körper mit 1. Kohlenstoffdoppelbindung.

I	II	III $P \left(\frac{A-1}{d^{2.0}} \right)$	IV R_A	V Diff.
Perchloräthylen	$C_2 Cl_4$	49.7	47.8	+ 1.9
Allylalkohol	$C_3 H_6 O$	27.1	25.2	1.9
Acrolein	$C_3 H_4 O$	25.3	22.6	2.7
Allyläthyläther	$C_5 H_{10} O$	42.2	40.1	2.1
Allylacetat	$C_5 H_8 O_2$	42.2	40.4	1.8
Allylchlorid	$C_3 H_5 Cl$	32.6	30.6	2.0
Methacrylsäure	$C_4 H_6 O_2$	35.1	33.0	2.1
Amylen 34–35°	$C_5 H_{10}$	39.3	37.2	2.1

Mittel : + 2.1

Columne III enthält die gefundene Molekularrefraction, IV die, durch Summirung des specifischen Brechungsvermögens der Atome, berechnete.

Bei diesen Berechnungen von R_A wurden als Atomrefraction der Elemente folgende Werthe zu Grunde gelegt:

	Atomrefraction r_A
C	4.86
H	1.29
O	2.90
Cl	9.53
Br	14.75
N	5.35,

von denen diejenigen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff von Landolt, für Chlor und Brom von Haagen, für Stickstoff von mir ermittelt wurden.

Die Columne V der Tabelle enthält die Differenz zwischen der beobachteten Molekularrefraction und der berechneten:

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right) - R_A.$$

Man sieht hier, dass diese Differenzen immer positiv sind und dass sie im allgemeinen von dem Mittel ± 2.1 nur wenig abweichen¹⁾. Aus diesen Zahlen ergiebt sich daher das Resultat:

Die Molekularrefraction der Körper, welche eine Kohlenstoffdoppelbindung enthalten, ist um ca. 2 grösser, als sich aus der Summe des specifischen Brechungsvermögens der Atome berechnet:

$$M_A = P \left(\frac{A-1}{d_4^{2.0}} \right) = R_A + 2.$$

Die nächste Tafel zerfällt in zwei Abtheilungen. In der oberen sind „Körper mit 2 Kohlenstoffdoppelbindungen“ verzeichnet, die untere enthält eine Anzahl „Körper mit 3 Kohlenstoffdoppelbindungen“, sämmtlich Benzolabkömmlinge. Die Einrichtung dieser Tabelle entspricht im übrigen der vorhergehenden.

Körper mit 2 Kohlenstoffdoppelbindungen.

I	II	III $P \left(\frac{A-1}{d_4^{2.0}} \right)$	IV R_A	V Diff.
Valerylen	$C_5 H_8$	38.7	34.6	+ 4.1
Diallyl	$C_6 H_{10}$	46.0	42.1	3.9
Mittel: + 4,0				

Körper mit 3 Kohlenstoffdoppelbindungen.

Benzol	$C_6 H_6$	42.2	36.9	+ 5.3
Chlorbenzol	$C_6 H_5 Cl$	50.7	45.1	5.6
Brombenzol	$C_6 H_5 Br$	55.8	50.4	5.4
Anilin	$C_6 H_7 N$	49.8	43.5	6.3
Nitrobenzol	$C_6 H_5 NO_2$	52.6	46.8	5.8
Toluol	$C_7 H_8$	50.1	44.3	5.8
o-Toluidin	$C_7 H_9 N$	57.6	51.0	6.6
Benzylalkohol	$C_7 H_8 O$	53.2	47.2	6.0
Mesitylen	$C_9 H_{12}$	65.8	59.2	6.6
Phenylprophylalkohol . . .	$C_9 H_{12} O$	68.8	62.1	6.7
Hydrozimmtsäureester . .	$C_{11} H_{14} O_2$	83.3	77.3	6.0
Mittel: + 6.0				

¹⁾ Die einzige erhebliche Abweichung findet bei dem Acrolein statt, einem Körper, welcher bekanntlich sehr schwer rein zu erhalten ist.

Wie man sieht ist die Molekularrefraction des Valerylens und des Diallyls um ca. 4 Einheiten grösser als die Summe der Atomrefractionen R_A , das heisst:

Bei Körpern, in welchen zwei Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten sind, ist der Ueberschuss der wirklichen Molekularrefraction über die theoretische doppelt so gross, als bei Substanzen, in denen nur ein Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome vorkommt:

$$M_A = P \left(\frac{A - 1}{d^{20}_4} \right) = R_A + 4.$$

In der zweiten Abtheilung dieser Tafel finden wir die Differenz zwischen der beobachteten und der berechneten Molekularfraction im Mittel zu + 6. Die Abweichungen vom Mittelwerth sind hier indessen etwas erheblicher als bei den Körpern mit einer und zwei Kohlenstoffdoppelbindungen und grösser als durch Versuchsfehler veranlasst werden kann. Es röhrt diese bedeutendere Abweichung daher, dass die Benzolabkömmlinge ein sehr hohes Zerstreuungsvermögen besitzen. Die einfache Cauchy'sche Formel mit zwei Constanten, welche bei nicht zu stark brechenden Mitteln noch ausreicht, vermag hier nicht mehr die Dispersion vollständig auszudrücken und es kann daher mit Hilfe dieser Formel der Brechungsindex A für Licht unendlich grosser Wellenlänge bei den aromatischen Verbindungen nicht mehr mit vollendeter Genauigkeit ermittelt werden. Indessen erreichen auch hier die Abweichungen der Differenzen von dem Mittelwerth keinen solchen Betrag, dass die bisher gefundene Gesetzmässigkeit dadurch verdeckt werden könnte. Es folgt vielmehr aus dem Verhalten der Benzolderivate, dass

Die Körper, in denen drei Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden sind, einen Ueberschuss der thatsächlichen Molekularrefraction über die berechnete aufweisen, welcher das Dreifache des Einflusses einer solchen Doppelbindung beträgt:

$$M_A = P \left(\frac{A - 1}{d^{20}_4} \right) = R_A + 6.$$

Ich habe mich bereits davon überzeugt, dass durch eine weitere Anhäufung der Gruppe $C = C$ in den Körpern die Molekularrefraction immer mehr und mehr wächst. Dies ist z. B. bei den Zimmtsäurederivaten, dem Methyldiphenylamin etc. der Fall. Indessen ist die Dispersion dieser Substanzen und aller sehr stark brechenden eine so erhebliche, dass hier die Cauchy'sche Formel mit zwei Constanten zur Ermittlung des von der Wellenlänge unabhängigen Brechungsindex A durchaus nicht mehr hinreicht. Ich werde daher dieses Material nicht eher anführen können, bis die ziemlich umfangreichen

Rechnungen mit einer den Beobachtungen sich besser anpassenden Dispersionsformel durchgeführt sind. — Es kann indessen schon jetzt kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Regel, welche sich bis dahin ausnahmslos bewährt hat, sich ganz allgemein bestätigt finden wird, nämlich diese:

Die Molekularrefraction der Körper, in welchen Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten sind, ist grösser, als der aus der Summe der Atome berechnete Werth und zwar ist der Ueberschuss proportional der Anzahl solcher mehrfachen Anziehungen, er beträgt 2 Einheiten für eine und 2 . z für z Doppelbindungen:

$$M_A = P \left(\frac{A - 1}{d_{4}^{2.0}} \right) = R_A + 2 \cdot z.$$

Wir haben in den vorhergehenden Erörterungen die Thatsache kennen gelernt, dass die Molekularrefraction der Körper durch eine jede Doppelbindung der Koblenstoffatome um 2 Einheiten zunimmt. — Die Atomrefraction des Kohlenstoffs in den gesättigten Substanzen ist 4.86, daher ist das Refractionsaequivalent der Gruppe

$$C = C = 2 \cdot 4.86 + 2 = 11.72.$$

Da die Anziehung der Atome gegenseitig ist, so betheiligen sich an der Erhöhung der Molekularrefraction beide Kohlenstoffatome jener Gruppe in gleichem Maasse, es ist demnach die Atomrefraction Eines doppelt gebundenen Kohlenstoffatoms

$$C = \frac{11.72}{2} = 5.86.$$

Die Atomrefraction des Kohlenstoffs wächst demnach durch die doppelte Bindung von 4.86 bis 5.86, oder um ca. 20 pCt. ihres ursprünglichen Werthes.

Aus den hier mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich, dass die Atomrefraction des Kohlenstoffs keine unveränderliche ist, sondern dass sie variirt, je nach der Beanspruchung seiner Valenz. Dasselbe ist bereits für den Sauerstoff nachgewiesen und es gilt höchst wahrscheinlich für alle polyvalenten Grundstoffe. — Die Atomrefraction der einwertigen Elemente, deren Verbindungsvermögen immer voll in Anspruch genommen wird, muss daher eine constante sein, gleichgültig mit welchen Atomen dieselben verbunden sind.

Dieses Resultat wird noch weiter durch die Erscheinung bestätigt, dass in den s. g. gesättigten Körpern, in welchen also alle disponibile Affinität verbraucht wird, die Molekularrefraction unabhängig ist von

der Gruppierung der Atome und nur durch das Mischungsverhältniss der Elemente bedingt wird.

Die chemische Constitution ist also nur unter ganz bestimmten Bedingungen auf das optische Verhalten der Körper von wesentlichem Einfluss, nämlich nur dann, wenn die disponibile Verwandtschaftskraft der Atome einer Verbindung nicht vollkommen verbraucht zu sein scheint. Das molekulare Brechungsvermögen solcher Körper lässt sich indessen a priori bestimmen, wenn die Anordnung der Atome bekannt ist.

Die Molekularrefraction ist dann die Summe der Atomrefractionen, unter Einführung des jedem Atom, je nach seiner Bindungsweise, eigenthümlichen specifischen Brechungsvermögens.

Bezeichnet man mit C' die einfach verketteten Kohlenstoffatome und mit C'' die mit einander doppelt verbundenen, so ergiebt sich die Molekularrefraction einer aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Substanz

$$C'x \ C''y \ Hw$$

durch die Summe:

$$M_A = P \left(\frac{A-1}{d_4^{20}} \right) = 4.86 \cdot x + 5.86 \cdot y + 1.29 \cdot w.$$

Dieses Gesetz lässt sich auch auf andere und für die practische Verwendung bei Berechnungen vielleicht bequemere Weise ausdrücken, nämlich:

Die Molekularrefraction der gesättigten Verbindungen ist unabhängig von der Gruppierung der Atome, sie ist die Summe der Atomrefractionen:

$$M_A = P \left(\frac{A-1}{d_4^{20}} \right) = 4.86 C_x + 1.29 H_w = R_A.$$

Die Molekularrefraction der ungesättigten Körper ist grösser als der aus der Summe der Atome berechnete Werth, wenn in solchen Substanzen doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome vorkommen und zwar beträgt der Ueberschuss 2 Einheiten für eine und $2 \cdot z$ für z Doppelbindungen:

$$M_A = P \left(\frac{A-1}{d_4^{20}} \right) = R_A + 2 \cdot z.$$

Als die Beziehung aufgefunden war, welche die scheinbar abnorm hohe Molekularrefraction der sogenannten ungesättigten Körper zurückführt auf den optischen Einfluss der mehrfachen Bindung polyvalenter und namentlich der Kohlenstoffatome, da lag es nahe zu vermutthen, dass sich Substanzen, in denen die Acetylengruppe enthalten ist, ähn-

lich verhalten würden wie die übrigen ungesättigen Körper, dass demnach durch den Austritt der beiden Wasserstoffatome in der Gruppe
 $\cdots \text{CH} \cdots \text{CH} \cdots$

der Allylabkömmlinge die Molekularrefraction der Produkte abermals wachsen würde. — Meine Uebersaschung war daher keine geringe, als ich durch die experimentelle Prüfung belehrt wurde, dass hier die Entziehung des Wasserstoffs eine ganz andre optische Wirkung hervorruft.

Die bekannten Abkömmlinge des Acetylens sind leider weder sehr zahlreich, noch auch, wegen der besonderen Geneigtheit dieser Körper zur Polymerisation, ganz leicht rein und in grösserer Menge darzustellen. Ich muss mich daher vor der Hand auf die Mittheilung derjenigen Resultate beschränken, welche die Untersuchung der Propargylderivate ergeben hat. — Hr. Louis Henry welcher mich bei meinen Arbeiten auf das liebenswürdigste hat unterstützen wollen, war so freundlich mir drei Repräsentanten dieser merkwürdigen Klasse von Körpern zur Verfügung zu stellen. In der nachstehenden kleinen Tabelle sind die Ergebnisse der Beobachtungen an diesen drei Substanzen zusammengestellt.

I	II	III $P \left(\frac{A-1}{d^{2.0}} \right)$	IV R_A	V Diff.
Propargylalkohol	$C_3 H_4 O$	24.0	22.6	+ 1.4
Propargyläthyläther	$C_5 H_8 O$	39.5	37.5	2.0
Propargylacetat	$C_5 H_6 O_2$	39.7	37.8	1.9
Mittel : + 1.8				

Wie aus Columne V ersichtlich, erreicht die Differenz zwischen der thatsächlichen und der theoretischen Molekularrefraction nur in einem Falle den im vorhergehenden für das Refractionsäquivalent der doppelten Kohlenstoffbindung gefundenen Mittelwerth.

Der Ueberschuss der beobachteten Molekularrefraction über die theoretische beträgt bei den Propargyl-abkömmlingen im Mittel 1.8:

$$M_A = P \left(\frac{A-1}{d^{2.0}} \right) = R_A + 1.8.$$

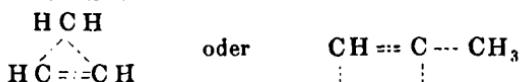
Dieser Ausdruck kann wegen des wenig zahlreichen Untersuchungsmaterials keinen Anspruch auf vollkommene Genauigkeit machen und ist daher vorläufig nur als ein der Wahrheit ziemlich nahe kommender zu bezeichnen.

Die Molekularrefraction der Propargylderivate ist also ebenfalls grösser als sich aus ihrer empirischen Formel berechnet, indessen übt die Entziehung von 4 Wasserstoffatomen aus den entsprechenden gesättigten Körpern in diesem Falle merkwürdiger Weise keinen grösseren optischen Einfluss aus als eine doppelte Kohlenstoffbindung.

Es muss vor der Hand, und so lange ein reicheres Beobachtungsmaterial noch nicht vorliegt, dahingestellt bleiben, ob eine dreifache Bindung der Kohlenstoffatome überhaupt möglich ist. Das optische Verhalten der Propargylderivate spricht zunächst gegen das Vorhandensein einer solchen Bindung in diesen Körpern. Die Molekularrefraction derselben

$$M_A = R_A + 1.8$$

würde mit der Annahme einer ringförmigen Anordnung der Atome, oder vielleicht auch freier Valenzen, besser zu vereinbaren sein, so dass dem Propargylwasserstoff oder Allylen eine der folgenden Constitutionsformeln zukommen würde:



Offenbar ist gerade das Studium der physikalischen Eigenschaften dazu geeignet, derartige Fragen über die Anordnung der Atome zu lösen.

In einem Kohlenwasserstoff von der Formel:

$$(C_n H_{2n+2}) - 4H$$

kann z. B. die chemische Constitution zunächst in sofern verschieden sein, als in einem solchen Körper vorkommen können:

- 1) zwei ringförmige Bindungen,
- 2) eine ringförmige und eine doppelte,
- 3) zwei doppelte.

Die Molekularrefraction giebt uns darüber Auskunft, welche der verschiedenen Constitutionsformen vorliegt, denn in jedem Falle ist die optische Wirkung eine andere und zwar würde sich die Molekularrefraction ergeben:

- 1) $M_A = R_A$
- 2) $M_A = R_A + 2$
- 3) $M_A = R_A + 4$.

In einer späteren Abhandlung werde ich Gelegenheit nehmen zu zeigen, wie in der That die Molekularrefraction zur Ermittelung der Atomgruppierung, in Körpern, wo dieselbe bisher zweifelhaft oder ganz unbekannt war, benutzt werden konnte.

Bei den gesättigten Verbindungen, bei welchen die Molekularrefraction keinen Aufschluss über die Anordnung der Atome zu geben vermag, können andere physikalische Constanten hierzu verwerthet

werden und der Nachweis dieser Beziehungen wird den Gegenstand einer der nächsten Mittheilungen bilden.

Aachen, im November 1879.

Chem. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule.

Correspondenzen.

541. A. Kopp, aus Paris, den 1. October 1879.

Bulletin de la société chimique No. 1.

(5. Juli 1879.)

Ueber das Diamylbenzol von Hrn. A. Austin. Man mischt 750 ccm Benzol mit 50 g Aluminiumchlorid und setzt nach und nach 250 ccm actives Amylchlorür, dessen Ablenkung für 100 mm $\alpha_D = -0.11$ ist, zu der Mischung hinzu. Nach mehrtägiger Behandlung bei 85° wird das Produkt mit Wasser gewaschen und der Destillation unterworfen, welche bei 190° Amylbenzol, bei 265° Diamylbenzol liefert. Nimmt man statt des Benzols Amylbenzol zur Reaction, so entsteht ausschliesslich Diamylbenzol, welches in Form eines flüssigen, farblosen Kohlenwasserstoffs von schwach aromatischem Geruch gewonnen wird. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether und besitzt die Dichte 0.8868.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin von HH. Grimaux und Adam. Die über diesen Gegenstand von den HH. Carius, Claus und Wolf veröffentlichten Arbeiten stimmen nicht überein. Die HH. Grimaux und Adam bestätigen nun die Claus'schen Resultate, dass nämlich bei der Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin sich hauptsächlich das Dibromdichlorketon,



bilde. Die beste Ausbeute konnte beim Arbeiten nach der Vorschrift von Hrn. Wolf erhalten werden. Ein Gemisch von einem Molekül Dichlorhydrin und einem Molekül Brom wurde 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, das erhaltene Produkt der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen, und die verschiedenen Fractionen mit eiskaltem Wasser versetzt und in Eis mehrere Stunden stehen gelassen. Der zwischen 60 und 100° übergegangene Anteil scheidet keine Krystalle aus, siedet bei gewöhnlichem Luftdruck bei 170—180° und besteht aus Dichlorhydrin. Die zwischen 140 und 160° aufgefangene Fraction wird vollkommen fest, und werden die erhaltenen Krystalle durch Abpressen und Krystallisiren aus Alkohol gereinigt Sie verlieren an trockner Luft ihr Krystallwasser und verwandelt