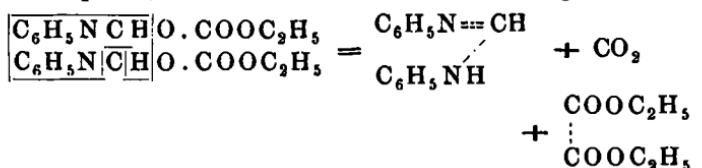


	Berechnet	Gefunden
C ₁₃	79.59	69.52 pCt.
H ₁₃	6.12	6.37 -
N ₃	14.29	14.44 -

Dass beim ersten Versuche nur salzsaurer Anilin erhalten wurde, hat seinen Grund in der Zersetzung der Salze des Methenyl-diphenylamidins.

Vielleicht ging die Umsetzung in der Weise vor sich, dass zuerst das gewünschte Urethan

$C_6H_5NH \cdot CHO + ClCOOC_2H_5 = C_6H_5NCHO \cdot COOC_2H_5 + HCl$ entstand. Dieses scheint jedoch ganz unbeständig zu sein und sich weiter zu spalten, indem zwei Moleküle in Umsetzung treten:



Die entstandene Basis verbindet sich dabei mit einem Theil der gebildeten Salzsäure.

Auf den Mechanismus dieser Umsetzung gedenke ich später zurückzukommen.

466. H. Schröder: Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molekularrefraktion von der chemischen Constitution der Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. Meine Untersuchungen beziehen sich zunächst auf die nach der Formel $Mr = P \frac{A-1}{d}$ berechnete Molekularrefraktion der flüssigen chemischen Verbindungen, worin P das Molekulargewicht, A den aus Beobachtungen berechneten, für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge gültigen Brechungsexponenten, und d die Dichtigkeit bezeichnet.

Der Ausdruck $\frac{A-1}{d}$ ist bekanntlich nach den eminenten Untersuchungen von Landolt, Gladstone, Wüllner und Anderen ein von der Temperatur nahe unabhängiger und zugleich von dem Einfluss der Dispersion befreiter Werth.

Es ist mir nun gelungen, eine Reihe sehr einfacher und schöner Gesetze über die Abhängigkeit der Molekularrefraktion von der che-

mischen Constitution aufzufinden und ausser Zweifel zu stellen; und ich habe dieselben in einer der Kgl Akademie der Wissenschaften zu München vorgelegten und in den Berichten der physikalisch-mathematischen Klasse derselben noch im Laufe dieses Jahres erscheinenden Abhandlung ausführlich bewiesen.

§ 2. Zunächst lege ich in dieser Abhandlung dar, dass die Atomrefraktion der Elemente nicht ein constanter Werth ist, sondern ein in engen Grenzen mit der Natur der Verbindungen veränderlicher, und in allen Gruppen mit dem Atomgewicht wachsender. Das Refraktionsmaass wächst mit dem Atomgewicht.

Nimmt man darauf die gebührende Rücksicht, so stellt sich ganz unzweifelhaft heraus, dass die Atomrefraktionen der einwärthig verkettenen Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in jeder einzelnen Verbindung einander völlig gleich sind, und Eine Refraktionstere betragen. Das zweiwärthig an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom des Carbonyls = CO trägt jedoch zwei Refraktionssteren bei.

Da sich für die Volumconstitution das nämliche Gesetz ergeben hat, (diese Berichte XIII, 1560—1570 und XIV, 15—21 und ausführlich nachgewiesen in einer demnächst in Wiedemann's Annalen erscheinenden Abhandlung), so ist hiernach die Refraktionsconstitution und die Volumconstitution der sogenannten gesättigten Verbindungen vollkommen identisch, und durch die nämlichen Formeln ausgedrückt.

Ich schreibe die Atomzahl rechts unten, die Sterenzahl rechts oben neben das Zeichen eines Elementes. Hiernach ist z. B.:

{ Molekularvolumen Propionsäure = $C_3^3 H_6^6 O_3^3$ = 86.0; Kopp = 12×7.00 beim Kochpunkt.
 { Molekularrefraktion Propionsäure = $C_3^3 H_6^6 O_3^3$ = 28.00; Landolt = 12×2.33 für A.

Die Stere des Molekularvolums beim Kochpunkt ist 7.00; die von der Temperatur nahe unabhängige Refraktionstere für den Strahl A ist 2.33.

{ Molekularvolumen Buttersäure = $C_4^4 H_8^8 O_3^3$ = 108.0; Pierre = 15×7.20 beim Kochpunkt.
 { Molekularrefraktion Buttersäure = $C_4^4 H_8^8 O_3^3$ = 35.50; Landolt = 15×2.37 für A.

Die Steren sowohl der Raumerfüllung als der Refraktion wachsen mit dem Atomgewicht.

Die Steren der Raumerfüllung beim Kochpunkt schwanken in engen Grenzen um den Werth 7.00; die Refraktionssteren für

A sind 2.3 bis 2.4; nur für die Anfangsglieder jeder Reihe etwas kleiner als 2.3; und nur für Verbindungen von hohem Atomgewicht grösser als 2.4, ohne den Werth 2.5 zu überschreiten.

§ 3. Diese Uebereinstimmung der Volumconstitution und der Refraktionsconstitution findet nicht mehr vollständig statt bei den ungesättigten Verbindungen.

Ein Paar doppelt verketteter Kohlenstoffatome, wie im Allyl, hat die Refraktionsconstitution C_2^4 , während ihm die Volumconstitution C_3^3 zukommt. So hat man z. B. für das Isomylen:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Molekularvolumen Amylen} = C_5^6 H_{10}^{10} = 111.4; \text{ Buff} = 16 \times 6.96 \\ \quad \text{beim Kochpunkt.} \\ \text{Molekularrefraktion Amylen} = C_5^7 H_{10}^{10} = 39.29; \text{ Brühl} \\ \quad = 17 \times 2.31 \text{ für A.} \end{array} \right.$$

§ 4. In den aromatischen Verbindungen, welche den Benzolkern enthalten, haben die sechs in besonderer Art mehrfach verketteten Kohlenstoffatome des Phenyls die Refraktionsconstitution C_6^{12} , während denselben die Volumconstitution C_6^8 eigen ist. Hiernach hat man z. B.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Molekularvolum Toluol} = C_6^8 H_5^5 \cdot C_1^1 H_3^3 = 120.5; \text{ Ramsay} \\ \quad = 17 \times 7.09 \text{ beim Kochpunkt.} \\ \text{Molekularrefraktion Toluol} = C_6^{12} H_5^5 \cdot C_1^1 H_3^3 = 50.06; \text{ Brühl} \\ \quad = 21 \times 2.38 \text{ für A.} \end{array} \right.$$

§ 5. Wendet man die nämliche Untersuchungsmethode, wie ich sie für die Molekularrefraktion des Strahls A von unendlicher Wellenlänge l. c. angewendet habe, in ganz gleicher Weise auf die einzelnen wirklich beobachteten Strahlen, z. B. auf den rothen Strahl μ_α oder den grünen Strahl μ_β des Wasserstoffs an, so gelangt man für diese einzelnen Strahlen Schritt für Schritt ganz zu den nämlichen Resultaten, wie für den Strahl A. Nur die Grösse der Refraktionssteren ändert sich gesetzmässig mit der grösseren Brechbarkeit der Strahlen, nicht ihre Anzahl. Es stellen sich dabei sehr bestimmte Thatsachen in Bezug auf die Dispersion heraus, worauf ich an anderer Stelle zurückkommen werde.

§ 6. Ich begnüge mich hier mit diesen Beispielen, und muss in Bezug auf die Begründung und die Bestätigung der erwähnten einfachen Volumgesetze und Refraktionsgesetze durch alle bis jetzt, einerseits auf ihre Ausdehnung durch die Wärme, andererseits auf ihre Molekularrefraktion untersuchten Verbindungen auf die betreffenden Abhandlungen in Wiedemann's Annalen und in den Berichten der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München verweisen.

Die Resultate meiner Untersuchungen über Verbindungen, welche ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente enthalten, habe ich mir vorerst für fernere Mittheilungen vorbehalten.

Karlsruhe, den 7. November 1881.

467. H. Schröder: Ermittelung der Volumconstitution fester Verbindungen, wenn diejenige der nämlichen Körper im flüssigen Zustande bekannt ist.

[Mittheilung aus dem Chem. Laborat. der Polytechn. Hochschule zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 9. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. Der Freundlichkeit des Herrn Professor Engler verdanke ich die folgenden festen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, nebst dem Thymol, deren Dichtigkeit ich bestimmt habe. Meine Beobachtungen sind:

1) Diphenyl = $C_{12}H_{10} \cdot m = 154$. In klaren, blättrigen Krystallen von Prof. Engler rein dargestellt. Die Substanz wird gewogen in mit Weingeist nur so weit versetztem Wasser, dass die gepulverte Substanz darin benetzt wird. Sie ist darin nur sehr wenig löslich. Ich erhielt

$$\begin{aligned} s &= 1.169; v = 131.7 \\ s &= 1.160; v = 132.8 \end{aligned} \} \text{ im Mittel } s = 1.165; v = 132.2.$$

2) Triphenylbenzol = $C_{24}H_{18} \cdot m = 306$. Bekanntlich von Prof. Engler zuerst aus Acetophenon und Salzsäure erhalten, und von ihm in grossen, klaren Krystallen rein dargestellt. Wird ebenfalls in sehr verdünntem Weingeist, worin es fast absolut unlöslich ist, gewogen. Ich erhielt für die gepulverte Substanz:

$$\begin{aligned} s &= 1.206; v = 253.8 \\ s &= 1.205; v = 253.9. \end{aligned}$$

3) Tetraphenyläthan = $C_{26}H_{22} \cdot m = 334$. Von Prof. Engler aus Benzhydrol rein dargestellt. Ebenfalls in sehr verdünntem Alkohol gewogen. Ich erhielt

$$\begin{aligned} s &= 1.184; v = 282.1 \\ s &= 1.179; v = 283.4 \end{aligned} \} \text{ im Mittel } s = 1.182; v = 282.8.$$

4) Thymol = $C_{10}H_{14}O \cdot m = 150$. In grossen, klaren und anscheinend völlig dichten Krystallen aus der Fabrik von Schimmel und Comp. in Leipzig. Ein grosser Krystall, in mit Weingeist bis zur Benetzung versetztem Wasser, worin er aber doch schon löslich ist, an einem Haar hängend rasch gewogen, ergab:

$$s = 1.029: v = 145.8.$$