

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

(IV. Mittheilung.)

(Eingegangen am 14. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber den Zusammenhang zwischen den optischen und den thermischen Aeusserungen der flüssigen Kohlenstoffverbindungen.

Im Folgenden erlaube ich mir der Gesellschaft die Hauptresultate einer in der Sitzung vom 13. Oktober laufenden Jahres der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegten und auch demnächst in Liebigs Annalen erscheinenden Arbeit mitzutheilen, welche die vierte Fortsetzung meiner chemisch-physikalischen Untersuchungen enthält. Es ist an diesem Orte nicht thunlich, Zahlenbelege für die nachstehend angeführten Beobachtungsergebnisse zu bringen. Ich stelle daher hier nur diese selbst kurz zusammen und muss betreffs des Beweismaterials auf die erwähnten ausführlichen Abhandlungen verweisen.

Meine bisher publicirten Untersuchungen (1.) hatten ergeben, dass zwischen der Atomgruppierung und dem Lichtbrechungsvermögen der flüssigen Kohlenstoffverbindungen ein einfacher Zusammenhang besteht, welcher es unter bestimmten Bedingungen gestattet die chemische Constitution der Substanzen festzustellen und namentlich zu entscheiden, ob, wie viele und welcher Art von mehrfachen Bindungen der Atome in einem Körper enthalten sind. Es hat sich ferner nachweisen lassen, dass zwischen der Atomanordnung der organischen Körper einerseits, und ihrer Dichte, dem Brechungsexponenten, dem Siedepunkt, der Transpirationszeit und wahrscheinlich auch dem specifischen Volumen andererseits, Beziehungen bestehen, welche gleichfalls zur Ermittlung der chemischen Struktur der Körper dienen können und dies grade in denjenigen Fällen, in welchen das molekulare Lichtbrechungsvermögen — die Constante $P \left(\frac{A-1}{d} \right)$ — hierzu nicht benutzt werden kann.

Diese Correlation der verschiedenartigen physikalischen Aeusserungen organischer Verbindungen veranlasste mich auch die thermischen und die optischen Eigenschaften derselben mit einander zu vergleichen und führte mich zur Auffindung eines höchst einfachen Zusammenhangs zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme dieser Körper.

(1.) Annalen der Chemie Bd. 200, S. 189; Bd. 203, S. 1, 255 u. 363; diese Berichte XII, 2135; XIII, 1119 u. 1520.

I. Es wurde zunächst gefunden, dass die schrittweise Oxydation der Substanzen auf ihre optischen Eigenschaften von gleichem Einfluss wie auf die thermischen ist. Das Lichtbrechungsvermögen $\frac{A-1}{d}$ eines Körpers nimmt bei allmählicher Vereinigung desselben mit Sauerstoff stetig ab, es wird um so kleiner, je mehr Sauerstoffatome in die Verbindung eintreten, ebenso wie dies betrifft die Verbrennungswärme der Fall ist. Ganz entsprechend wirkt eine Entziehung von Wasserstoff, oder eine Vertretung desselben durch Sauerstoff, so dass sowohl das Lichtbrechungsvermögen als auch die Verbrennungswärme bei den Kohlenwasserstoffen grösser ist als bei gleichen Gewichtsmengen aller derjenigen Körper, welche durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe entstanden sind, also der zugehörigen Alkohole, Aldehyde, Säuren, Oxysäuren etc. Die Differenzen der Constanten benachbarter Glieder einer Oxydationsreihe nehmen bei analoger chemischer Structur der Körper in allen Fällen, sowohl in thermischer wie in optischer Beziehung, mit wachsendem Molekulargewicht ab. So sind beispielsweise diese Differenzen zwischen Propylalkohol und Propylaldehyd kleiner als zwischen Aethylalkohol und Acetaldehyd u. s. w.

II. Der Einfluss der Halogenisation ist demjenigen der Oxydation sowohl in optischer, wie in thermischer Beziehung vollkommen analog. Das spezifische Lichtbrechungsvermögen und die spezifische Verbrennungswärme — d. i. die gleicher Gewichtsmengen der Körper — werden um so kleiner, je mehr Chloratome eintreten. Beide Constanten sind bei den Bromverbindungen kleiner als bei den Chlorsubstitutionsprodukten und sie sind am kleinsten bei den Jodverbindungen.

III. In den homologen Reihen der Alkohole, Säuren und Ester nimmt sowohl das Lichtbrechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen Substanz mit steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stetig zu, während die Differenzen für das Increment CH_2 bei beiden Constanten mit wachsendem Molekulargewicht abnehmen.

IV. Ich hatte bereits früher nachgewiesen, dass das Lichtbrechungsvermögen isomerer Körper gleichen Sättigungsgrades gleich und also von ihrer Atomgruppierung unabhängig sei. Substanzen ein und derselben Klasse und derselben Molekularformel, wie z. B. isomere Alkohole, Aldehyde, Säuren u. s. w. sind demnach in optischer Beziehung identisch. Die neuesten Untersuchungen von Louguinine, Berthelot u. A. ergaben nun, dass solche Isomeren analogen, chemischen Charakters bei der Verbrennung auch gleiche Wärmemengen entwickeln.

V. Die Wechselbeziehung zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme erstreckt sich auch auf die polymeren

Verbindungen. Die Constanten der Polymerisationsprodukte sind in beiden Fällen kleiner als diejenigen der Muttersubstanzen, und zwar nimmt sowohl das specifische Brechungsvermögen, als auch die specifische Verbrennungswärme um so stärker ab, je grösser die Zahl der Molekeln ist, welche sich zu einem polymeren Körper vereinigen, also je höher das Molekulargewicht der Verbindungen ist.

VI. Isomeren Körpern von ungleichem Sättigungsgrade entspricht, wie ich vor zwei Jahren gezeigt habe, auch ein ungleiches Brechungsvermögen. Ich wies nach, dass Substanzen, welche Doppelbindungen von Atomen enthalten, ein grösseres Lichtbrechungsvermögen zukommt als Isomeren, in denen diese Bindungen fehlen. Es ergab sich ferner, dass das Brechungsvermögen solcher Körper, in denen doppelte Bindung zwischen Kohlenstoffatomen stattfindet, grösser ist, als wenn Sauerstoff und Kohlenstoff zweifach verkettet sind. — Die allgemeine Correlation in dem optischen und thermischen Verhalten der Körper liess von vornherein erwarten, dass der Einfluss der doppelten Bindung der Atome sich in gleicher Weise auch auf die Verbrennungswärme der Substanzen erstrecken wird. Diese Annahme findet nun durch die jüngsten Beobachtungen Louguinine's ihre vollste Bestätigung.

Dieselben ergaben zunächst, dass die Verbrennungswärme von Körpern, in welchen doppelt gebundene Kohlenstoffatome vorkommen, grösser ist als die Verbrennungswärme von Isomeren, in denen diese Art von Bindung nicht vorhanden, sondern durch zweifache Verkettung von Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen ersetzt ist.

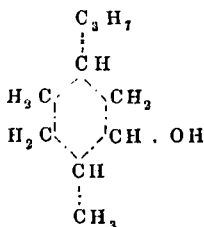
So entwickeln die ungesättigten Alkohole eine grössere Wärmemenge als die isomeren Aldehyde oder Ketone, was dem Verhalten dieser Verbindungen in optischer Beziehung vollkommen entspricht. Es zeigt z. B. der Allylalkohol, dessen Lichtbrechungsvermögen grösser ist als dasjenige des Propylaldehyds und des Acetons, auch eine grössere Verbrennungswärme als diese Substanzen.

Einen besonders interessanten Fall solcher Correlation im optischen und thermischen Verhalten bietet auch das Allyldipropylcarbinol und das Menthol, zwei Isomere von der Formel $C_{10}H_{20}O$. Der erstgenannte Körper besitzt, nach ganz kürzlich von Hrn. Kannonikow publicirten Messungen¹⁾, eine um 2 Einheiten grössere Molekularrefraktion als die Rechnung nach der empirischen Zusammensetzung ergibt, und er enthält daher, nach dem von mir aufgefundenen Gesetze, eine Doppelbindung von Kohlenstoffatomen, was auch aus der Synthese dieser Substanz hervorgeht. Das Menthol dagegen zeigt, nach demselben Beobachter, eine normale Molekularrefraktion und

¹⁾ Diese Berichte XV, 1697.

besitzt demnach keine Doppelbindung. Es ist nun nach dem Vorstehenden zu erwarten, dass die Verbrennungswärme des Allyldipropylcarbinols ebenfalls grösser sein wird, als die des Menthols. Dies wird nun in der That durch Louguinine's Messungen der Verbrennungswärme genannter zwei Körper¹⁾ auf das Vollkommenste bestätigt. Somit ist sowohl durch das optische, als auch durch das thermische Verhalten des Menthols nachgewiesen, dass in diesem Körper keine doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen vorkommt. Da nun in dem Menthol' auch keine doppelte Bindung des vorhandenen Sauerstoffs oder eine einfache Verkettung desselben mit zwei Kohlenstoffatomen, vielmehr eine Hydroxylgruppe anzunehmen ist, so muss in dieser Substanz, welche 2 Wasserstoffatome weniger enthält, als der Sättigungscapazität ihrer mehrwerthigen Atome entspricht, eine ringförmig geschlossene Kette von Kohlenstoffatomen angenommen werden.

Das Menthol oder Menthacampher ist ein dem Borneocampher in seinem chemischen Verhalten sehr nahe stehender Körper, welcher sich als ein Reduktionsprodukt jener Verbindung auffassen lässt. Es dürfte ihm daher, entsprechend seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften, etwa folgende Constitutionsformel zukommen:



Durch die Correlation der thermischen und optischen Constanten des Menthols und Allyldipropylcarbinols ist nicht allein der experimentelle Nachweis dafür erbracht, dass ein ungesättigter Körper, welcher keine doppelte Bindung, aber eine ringförmige Gruppierung der Atome enthält, eine kleinere Verbrennungswärme besitzt als ein Isomerer, in dem eine Doppelbindung vorhanden ist, sondern es ist nun auch meine gleichartige Annahme betreffs des Einflusses der Bindungsweise der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der ungesättigten Substanzen durch direkte Beobachtung bestätigt worden.

Ich habe eine dahin gehende Ansicht vor zwei Jahren geäußert und auf Grund des optischen Verhaltens des Benzols und seiner Derivate — deren Molekularrefraktion nur durch die drei doppelten Bindungen, nicht aber durch die ringförmige Verkettung der Kohlenstoffatome erhöht zu werden scheint — den Satz aufgestellt, dass das Lichtbrechungsvermögen der ungesättigten Körper nur durch die mehr-

¹⁾ Compt. rend. 92, 455.

fache Bindung benachbarter, nicht aber durch ringförmige Verkettung der Atome erhöht werde. Diese Hypothese stützte sich ferner auf den Umstand, dass Substanzen gleichen Sättigungsgrades stets identische Molekularrefraktion zeigen, — so z. B. Säuren und Ester gleicher Molekularformel, oder isomere Alkohole u. s. w. — daher angenommen werden darf, dass die Atomrefraktion ihrer Bestandtheile nur von dem Sättigungsgrade, nicht aber von ihrer Anordnung in den Körpern abhängig ist. Es geht dies auch aus der Atomrefraktion der einwerthigen Elemente, welche nicht variabel ist, als sehr wahrscheinlich hervor. Der damals ausgesprochene Satz, welcher als die logische Consequenz der eben genannten Erscheinungen hingestellt wurde, hat nun ebensowohl durch die im Vorhergehenden angeführten optischen, als auch durch die correlativen thermischen Beobachtungen eine glänzende Bestätigung gefunden.

Aus den hier erwähnten Thatsachen ergibt sich eine einfache Wechselbeziehung des Lichtbrechungsvermögens und der Verbrennungswärme der flüssigen organischen Verbindungen, welche Constanten gleichen Gesetzen gehorchen und von der Molekularstruktur der Körper in analogem Sinne beeinflusst werden.

Die Bestimmung der chemischen Constitution mit Hülfe beider Constanten erhält durch die gegenseitige Controlle dieser verschiedenartigen physikalischen Aeusserungen der Beschaffenheit der Körper eine erhöhte Sicherheit.

VII. Die Erscheinung, dass die doppelte Bindung der Atome, welche das Lichtbrechungsvermögen der Körper vermehrt, auch ihre Verbrennungswärme erhöht, lässt nun auch in das Wesen dieser Art von Atomverkettung einen näheren Einblick gewinnen.

Wenn zwei Substanzen gleicher Molekularformel bei der Verbrennung ungleiche Wärmemengen entwickeln, so kann die Ursache in nichts Anderem liegen, als in der verschiedenen Energie dieser Verbindungen. Wir werden somit durch die vorstehenden Ergebnisse zu dem Schlusse geführt, dass die Energie der Substanzen, in welchen doppelte Bindungen von Atomen vorkommen, grösser ist als die Energie von Isomeren, denen solche Doppelbindungen fehlen.

Die Energie eines Körpers besteht aus der lebendigen Kraft der bewegten Bestandtheile und aus dem sogenannten Werkinhalt. Die letztere Grösse stellt diejenige Menge von Energie dar, welche bei der Erwärmung eines Körpers nicht zur Erhöhung seiner Temperatur, also zur Vermehrung der lebendigen Kraft der Bewegung dient, sondern dazu, Kräfte zwischen seinen Bestandtheilen zu überwinden, eine Lockerung des Zusammenhanges der Atome zu bewirken, oder kurz, die sogenannte Disgregation zu vermehren.

Nach der mechanischen Theorie der Wärme ist die lebendige Kraft der Atome nur von der Temperatur, nicht aber von der Anordnung dieser Atome in den Molekeln abhängig. Da aber isomere Körper gleiche Zahl und Art von Atomen enthalten, so ist die lebendige Kraft solcher Körper derselben Temperatur gleich. Die Ursache des verschiedenen Wärmewerthes der Energie isomerer Verbindungen, welche sich in der verschiedenen Verbrennungswärme documentirt, ist demnach in dem verschiedenen Werkinhalt, in der verschiedenen Disgregation zu suchen, so dass der grösseren Energie eine weiter fortgeschrittene Lockerung des Zusammenhanges der Atome entspricht.

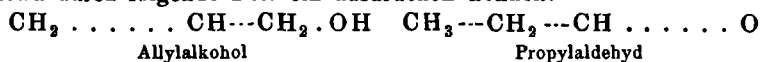
Da nun die Körper mit doppelter Bindung von Atomen eine grössere Verbrennungswärme, also auch eine grössere Energie und Disgregation besitzen als jene Isomeren, in denen solche Doppelbindungen fehlen, so folgt aus der obigen Darlegung, dass die sogenannte Doppelbindung der Atome keine innigere, sondern im Gegentheil eine schwächere Anziehung als die einfache Verkettung derselben darstellt. Die Annahme einer stärkeren oder dichteren Vereinigung der Atome, einer doppelten Bindung derselben, in den ungesättigten Körpern, steht demnach in directem Widerspruch mit den That- sachen.

Dieses Resultat findet auch eine Bestätigung durch die Untersuchungen über das specifische Volumen. Die bekannten Arbeiten von Kopp und von Buff ergaben, dass die vermeintlich doppelt gebundenen Atome einen grösseren Raum beanspruchen als die einfach verketteten. Dieses Ergebniss wird leicht verständlich, wenn man in Uebereinstimmung mit der obigen Ableitung annimmt, dass der sogenannten doppelten Bindung kein innigerer, vielmehr ein schwächerer Zusammenhang der Atome entspricht. Denn es erscheint nun ganz natürlich, dass das specifische Volumen der Atome um so grösser wird, d. h. dass dieselben um so weiter von einander entfernt sind, je lockerer sie zusammenhängen. Nimmt man dagegen wie bisher an, dass die ungesättigten Atome inniger oder doppelt gebunden sind, so bleibt es unklar, warum sie weiter von einander entfernt sind als die schwächer oder einfach verketteten.

Der oben hingestellten Schlussfolgerung gewährt noch eine weitere Stütze die von Kekulé gefundene Regel, dass bei der Oxydation von Körpern mit sogenannter Doppelbindung der Kohlenstoffatome, der Zerfall der Molekel an der Stelle eben dieser doppelten Bindung stattfindet. Der Verlauf dieser Reaktionen deutet also ebenfalls auf einen lockeren Zusammenhang der Atome am Orte der vermeintlichen Doppelbindung.

Die grössere Disgregation und Volumerfüllung der ungesättigten Verbindungen lässt sich nun auch in ihren Constitutionsformeln an-

deuten, indem man die gegenseitige Entfernung der ungesättigten Atome grösser darstellt als die der gesättigten. So würde man z. B. den Atomzusammenhang des Allylkohols und des Propylaldehyds etwa durch folgende Formeln ausdrücken können:



Es ist klar, dass das Gesetz, welches ich früher betreffs des Einflusses der Bindungsweise der Atome auf die Molekularrefraktion der Körper aufstellte, von dem hier erbrachten Nachweis der Nichtexistenz doppelter Bindungen unberührt bleibt. Denn diese besondere Art von Atomanziehung, welche man bisher als eine doppelte Verkettung auffasste, besteht ja an sich und ist jetzt nur in ihrem wahren Wesen und als eine unvollständige oder schwächere Bindung erkannt worden.

Die wichtigsten Resultate der vorstehenden Untersuchungen fasse ich schliesslich in folgende Sätze zusammen:

1. Das Lichtbrechungsvermögen und der Wärmewerth der Energie flüssiger Kohlenstoffverbindungen sind isodynamisch.

2. Aus dieser Wechselbeziehung ergibt sich die auch durch weitere Beobachtungen gestützte Schlussfolgerung, dass der vermeintlich doppelten Bindung eine vermehrte Zerstreuung der Atome (Disgregation), daher eine Lockerung ihres Zusammenhanges entspricht; dass demnach eine doppelte Bindung der Atome nicht besteht.

Lemberg (Oesterreich), im November 1881. Chemisch-technisches Laboratorium der k. k. technischen Hochschule.

472. E. Sarauw: Ueber Dibromhydrochinon.

(Eingegangen am 15. November.)

In Erwiderung auf die von Hrn. E. Benedikt (im letzten Heft dieser Berichte pag. 2121) erschienene Publikation „Ueber Dibromhydrochinon“ möchte ich nur Folgendes hervorheben:

Das in meiner Abhandlung (Liebig's Annalen 209, 108) ausführlich beschriebene Verfahren zur Darstellung von Hydrochinon findet sich schon in diesen Berichten (XIII, 209) in einer Mittheilung der HH. Prof. Merz und Weith über meine Arbeit kurz angeführt.

Es muss noch erwähnt werden, dass sich leider in jener vorläufigen Notiz ein Druckfehler findet, der jedoch leicht zu erkennen ist.

Der fragliche Passus lautet nämlich: