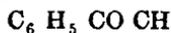


tritt viel freies Brom auf und es entsteht Benzoësäure, in geringer Menge jedoch immer auch Brombenzoësäure, ein Beweis, dass die Verbindung noch nicht rein war.

Ein Versuch, den Körper durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes Acetophenon rein zu erhalten, ergab kein glattes Resultat. Die Einwirkung war dabei sehr heftig und zu weit gehend, wofür schon das Auftreten beträchtlicher Mengen von Wasser spricht.

Es ist uns vielleicht möglich, von der zuletzt beschriebenen Bromverbindung zu dem Indig-Keton:



der Muttersubstanz des Indigblau's zu gelangen.

Zum Schluss noch die vorläufigen Bemerkungen, dass wir hoffen, die besprochenen Methoden der Darstellung des Styrols werden uns vielleicht Mittel an die Hand geben, manche Styrolerivate darzustellen, welche man aus dem Styrol bis jetzt direkt nicht erhalten konnte. So wird es vielleicht gelingen, vom Acetophenon ausgehend, das Amidostyrol zu erhalten, was auf direktem Wege noch nicht möglich gewesen. Auch sind wir im Begriff zu versuchen, einen unserem oben beschriebenen Alkohol entsprechenden Körper aus dem Methylketon der Phtalsäure zu erhalten und von diesem sodann zu einem dem Styrol entsprechenden Kohlenwasserstoff überzugehen, der vielleicht einen Uebergang zum Naphtalin ermöglicht.

#### 44. Friedr. Mohr: Ueber die Beziehung der chemischen Beschaffenheit zu der lichtbrechenden Kraft der Gase.

(Verl. in der Sitzung vom 13. Febr. von Hrn. C. Knop.)

Durch die Versuche von Biot\*) und Arago, und von Dulong\*\*) hat sich herausgestellt, dass die lichtbrechende Kraft eines und desselben Gases genau seiner Dichte proportional ist. Dagegen sind die Brechungsquotienten verschiedener Gase so mannigfaltig verschieden, dass ein Zusammenhang zwischen denselben nicht erkannt werden konnte. Müller stellt in seiner Physik (6. Aufl. 1, 564) die Resultate so zusammen:

- 1) Zwischen der Dichtigkeit und der brechenden Kraft eines Gases und den entsprechenden Grössen eines andern findet keine Beziehung statt.

\*) Gilbert's Ann. 25, 370; 26, 86.

\*\*) Ann. de Chim. et de Phys. 31, 154; Pogg. 6, 393.

2) Die brechende Kraft einer Mischung ist die Summe der brechenden Kräfte der gemischten Elemente.

No. 2 ist unbestritten richtig und entspricht in der Dioptrik dem Gay-Lussac'schen Gesetze von der Vermengung verschiedener Gase; dagegen ergibt sich eine Beziehung der beiden Grössen bei verschiedenen Gasen aus der mechanischen Theorie der chemischen Affinität.

Die brechenden Kräfte der Gase wurden von Dulong durch ein sehr sinnreiches Verfahren mit grosser Genauigkeit festgestellt. Da die directen Ablenkungen des Strahles bei allen Gasen nur 3 bis 4 Bogenminuten betragen, so war ihre unmittelbare Messung unsicher, weil Brüche von Minuten an einem gewöhnlichen Theilkreise damals nicht wohl abgelesen werden konnten. Da sich aber die brechenden Kräfte proportional den Dichtigkeiten verhalten, so stellte er alle Gase in diejenige Dichtigkeit, dass sie eine gleiche brechende Kraft besaßen. Dies konnte durch Ausfliessenlassen von Quecksilber leicht erreicht werden, und statt des Limbus beobachtete er nun die mit dem Gase verbundene Barometerhöhe und berechnete dann die brechende Kraft für die mittlere Barometerhöhe von 760<sup>mm</sup>. Das Fernrohr blieb hierbei unberührt, und die Gase wurden nur soweit verdichtet oder verdünnt, bis im Fernrohr die *Mire* wieder erschien, welche bei Füllung des Prismas mit atmosphärischer Luft eingestellt war. Dadurch waren die brechenden Kräfte mit der Luft als Einheit verglichen.

Um nun die übrigen Beziehungen der brechenden Kräfte zu der Natur der Gase zu finden, müssen zuerst die gefundenen Zahlen von dem Einfluss der Dichtigkeit befreit werden, und dies geschieht dadurch, dass man alle Gase auf eine und dieselbe Dichtigkeit bezieht, und wenn man das leichteste Gas, den Wasserstoff, als Einheit annimmt, so erhält man die brechenden Kräfte der Gase bei der Dichtigkeit des Wasserstoffs. Dulong fand die brechende Kraft des Wasserstoffs = 0,470 und die des Sauerstoffs = 0,924, gegen Luft = 1.

Zwischen diesen Zahlen kann man allerdings keine Beziehung entdecken; bedenkt man jedoch, dass Sauerstoff 16mal so schwer ist als Wasserstoff, so würde der Sauerstoff bei der Dichtigkeit des Wasserstoffs eine brechende Kraft von  $\frac{0,924}{16} = 0,0577$  zeigen, und daraus erkennt man deutlich, dass die brechende Kraft des Wasserstoffs 8,1mal so gross ist als die des Sauerstoffs, und dies kann nur in seiner chemischen Natur begründet sein, da die Dichtigkeiten gleich gemacht sind.

Es folgt nun hier die Dulong'sche Tafel mit Hinzufügung der vierten Columne D, welche die chemische brechende Kraft des Gases angiebt.

A.	B.	C.	D.
Namen der Gase.	Brechende Kraft Luft = 1.	Spec. Gewicht Wasserstoff = 1.	$\frac{B}{C} =$ Chem. brech. Kraft.
Atmosphärische Luft . . . . .	1	14,47	0,0691
Sauerstoff . . . . .	0,924	16	0,0577
Wasserstoff . . . . .	0,470	1	0,4700
Stickstoff . . . . .	1,020	14	0,0729
Chlor . . . . .	2,623	35,5	0,0739
Stickoxydul . . . . .	1,710	22	0,0777
Stickoxyd . . . . .	1,030	15	0,0686
Chlorwasserstoff . . . . .	1,527	18,25	0,0837
Kohlenoxyd . . . . .	1,157	14	0,0820
Kohlensäure . . . . .	1,526	22	0,0693
Cyan . . . . .	2,832	26	0,1090
Oelbildendes Gas . . . . .	2,302	14	0,1650
Sumpfgas . . . . .	1,504	8	0,1880
Cyanwasserstoff . . . . .	1,531	13,5	0,1140
Ammoniak . . . . .	1,309	8,5	0,1540
Schwefelwasserstoff . . . . .	2,187	17	0,1290
Schweifiges Gas . . . . .	2,160	32	0,0707
Schwefelkohlenstoff . . . . .	5,110	38	0,1346
Aether . . . . .	5,197	37	0,1400

Die zwei ersten Columnen sind unmittelbar aus Dulong's Arbeit (Pogg. 6, 408) entnommen. Die Columne C enthält die bekannten Dichtigkeiten der Gase, Wasserstoff als Einheit genommen. So wie die Tabelle liegt, kann man noch nichts aus ihr entnehmen. Wir ordnen die Gase nach ihrer brechenden Kraft und vergleichen sie in Procenten mit der des Wasserstoffs, welche sich als die grösste herausgestellt hat.

Namen der Gase.	Chem. brechende Kraft aus C.	Brechende Kraft des Wasserstoffs = 100.
Wasserstoff . . . . .	0,4700	100
Sumpfgas . . . . .	0,1880	39,9
Oelbildendes Gas . . . . .	0,1650	35,1
Ammoniak . . . . .	0,1540	32,8
Aether . . . . .	0,1400	29,8
Schwefelkohlenstoff . . . . .	0,1340	28,5
Schwefelwasserstoff . . . . .	0,1290	27,5
Cyanwasserstoff . . . . .	0,1140	24,3
Cyan . . . . .	0,1090	23,2

Namen der Gase.	Chem. brechende Kraft aus C.	Brechende Kraft des Wasserstoffs = 100.
Chlorwasserstoff . . .	0,0837	17,8
Kohlenoxyd . . . . .	0,0826	17,6
Stickoxydul . . . . .	0,0777	16,5
Chlor . . . . .	0,0739	15,7
Schweflige Säure . . .	0,0707	15,04
Kohlensäure . . . . .	0,0693	14,8
Atmosphärische Luft . .	0 0691	14,7
Stickoxyd . . . . .	0,0686	14,6
Sauerstoff . . . . .	0,0577	12,8

Das sieht schon besser aus, meint der Schüler des Faust, man sieht doch wo und wie.

Die Reihe fängt mit Wasserstoff an und hört mit Sauerstoff auf; Wasserstoff hat die grösste, Sauerstoff die kleinste brechende Kraft. Nach dem Wasserstoff folgen eine Reihe Wasserstoffverbindungen; in der Mitte finden wir die weniger differenten Stoffe, Chlor, Stickstoff; sie endigt mit Sauerstoffverbindungen und zuletzt steht der Sauerstoff selbst. Es ist also klar, dass die brechende Kraft unmittelbar mit der chemischen Natur der Stoffe zusammenhängt, und wie wir sehen, dass die Verbrennlichkeit die brechende Kraft erhöht und der Sauerstoffgehalt sie herabdrückt. Wir finden in der Reihe drei Gase von demselben spec. Gewicht, nämlich Stickstoff, Kohlenoxyd und ölbildendes Gas, welche genau 14 mal so schwer sind als Wasserstoff; ihre brechenden Kräfte sind aber in derselben Reihenfolge 15,5, 17,6 und 35,1. Kohlenoxyd ist noch brennbar, ölbildendes Gas in hohem Grade. In der That hatte auch schon Newton einen Aperçu, dass die Verbrennlichkeit die brechende Kraft erhöhe, und er erklärte den Diamant für verbrennlich, wobei ihm der Vergleich mit Schwefel, Bernstein und ähnlichen Stoffen zur Stütze diente. Bei festen und flüssigen Körpern war dies Verhältniss eher zu erkennen, da ihr spec. Gewicht nur innerhalb enger Grenzen von 1 bis 3 schwankt. Bei den Gasen hat selbst Dulong nicht den geringsten Verdacht auf die chemische Beschaffenheit gelenkt, weil durch ihre sehr abweichenden spec. Gewichte von 1 bis 38 die Beziehung ganz verdeckt war, und jetzt, wo diese Beziehung offen liegt, haben wir nach einer Erklärung zu suchen.

Bei einem und demselben Gase ist die brechende Kraft proportional der Dichtigkeit. Wir schliessen daraus, dass das Hinderniss des Strahls in seiner geraden Bahn fortzugehen, von der Anzahl der in einem kleinsten Theilchen enthaltenen wägbaren Theilchen unmittelbar

abhängig ist. Dies liegt in der Proportionalität des Verhältnisses. Bei allen Körpern sind wir durch das Gesetz der Erhaltung der Kraft genöthigt, noch andere moleculare Bewegungen anzunehmen, die nicht Wärme sind, die aber bei dem Act der chemischen Verbindung als Wärme austreten, weil Wärme als eine Bewegung nicht aus Nichts entstehen kann, sondern nur eine bestimmte Form der Molecularbewegung ist, die von einer andern äquivalenten abstammen muss. Diese molecularen Bewegungen, die ich chemische nannte, und die mit der Affinität zusammenfallen, sind es, die im gleichen Sinne wie die Dichtigkeit, die Bahn des Strahls beeinflussen. Wir sehen also aus der Untersuchung selbst, dass die verbrennlichen Körper mehr Molecularschwingungen machen, als die Verbrenner, und gerade in dem Unterschiede liegt die Möglichkeit, dass bei der chemischen Verbindung ein grosser Theil dieser chemischen Bewegungen als gemeine Wärme austritt, wenn in dem neu entstandenen Körper beide Elemente gleich viel, und im Ganzen weniger Schwingungen als vorher machen. Daraus folgt, dass diejenigen Körper die grösste Hitze erzeugen können, die im reinen Zustande die grösste Differenz ihrer ursprünglichen Bewegung haben, und das sind nach unserer Tafel Sauerstoff und Wasserstoff, womit auch die Erfahrung übereinstimmt. Auf den Wasserstoff folgt Sumpfgas nach einem grossen Zwischenraum; es muss also Sumpfgas weniger Wärme als Wasserstoff entwickeln, weil in ihm der Wasserstoff nur das halbe Volum, wie im freien Zustand einnimmt, was auf einen Verlust von Molecularbewegung deutet. Hinter dem Sumpfgas kommt ölbildendes Gas, was noch weniger Wärme entwickelt, weil es weniger Wasserstoff enthält.

Cyanwasserstoff steht über Cyan, weil letzteres keinen Wasserstoff enthält, und Salzsäure steht aus demselben Grunde über Chlor, Kohlenoxyd weit über Kohlensäure, weil letztere mehr Sauerstoff enthält. Es ist ersichtlich, dass die Elemente, wenn sie unter Wärmeentwicklung in eine Verbindung eintreten, an Molecularbewegung verlieren, aber zugleich in der Verbindung noch eine nahe Beziehung zu den Eigenschaften im freien Zustande haben. Die atmosphärische Luft mit  $\frac{1}{7}$  Sauerstoff steht noch etwas unter Kohlensäure, worin 73 pCt. Sauerstoff enthalten sind; im ersten Falle ist der Sauerstoff frei mit seiner ganzen Molecularbewegung, im letzten Fall gebunden, d. h. eines Theiles seiner natürlichen Eigenschaften beraubt, die als Verbrennungswärme ausgetreten sind, und also nicht mehr auf den Strahl wirken können. Es lassen sich noch eine grosse Menge von Schlüssen aus derselben Tafel ziehen, wenn man die chemischen Qualitäten mit der absoluten brechenden Kraft zusammenhält. Aehnlich ist es mit flüssigen und festen Körpern. Aus den blossen Brechungsquotienten, wie sie in den Lehrbüchern der Physik und speciell in Beer's höherer Optik enthalten sind, kann man gar nichts entneh-

men, denn da finden wir beispielsweise, dass der Brechungsquotient für Wasser 1,336 und für Aether 1,358 ist. Daraus kann man die Verbrennlichkeit des Aethers nicht entnehmen. Es ist aber höchst wahrscheinlich, ich möchte sagen absolut sicher, dass, wenn wir diese Körper in verschiedene Dichtigkeit bringen könnten, die brechende Kraft, wie bei den Gasen, proportional der Dichtigkeit sich ändern würde. Beziehen wir die ändern Körper auf die Dichtigkeit des Wassers, so haben wir sie einfach durch ihr specifisches Gewicht zu dividiren, dann erhalten wir die brechende Kraft bei der Dichtigkeit des Wassers. Für Aether ist also die brechende Kraft  $\frac{1,358}{0,736} = 1,84$  und daran können wir die Brennbarkeit sehr gut erkennen. Der Brechungsquotient für Diamant ist 2,270 gegen Wasser als 1,336, also scheinbar sehr gross. Dividiren wir ihn durch jenes specifische Gewicht, so erhalten wir  $\frac{2,270}{3,5} = 0,649$ , also weit unter dem Wasser, offenbar weil kein Wasserstoff darin ist.

Berechnet man noch andere flüssige und feste Körper auf ihre absolute, von der Dichtigkeit befreite, brechende Kraft, so ergibt sich folgende Tafel:

N a m e n .	Chemische brechende Kraft.
Aether . . . . .	1,84
Anisöl . . . . .	1,336
Terpenthinöl . . . . .	1,77
Benzol . . . . .	1,77
Alkohol . . . . .	1,71
Alkohol von 0,815 . . . . .	0,676
Aceton . . . . .	1,67
Cassiaöl . . . . .	1,58
Nelkenöl . . . . .	1,484
Wasser . . . . .	1,336
Schwefelkohlenstoff . . . . .	1,320
Alaun . . . . .	0,831
Schwefelsäurehydrat . . . . .	0,786
Diamant . . . . .	0,648
Crownglas . . . . .	0,605
Bergkrystall . . . . .	0,590.

Es stellen diese Zahlen als  $\frac{\text{Sinus incidentiae}}{\text{Sinus refractionis}}$  die brechende Kraft der Körper auf die Dichtigkeit des Wassers bezogen vor. Auch hier giebt sich die erhöhende Wirkung des Wasserstoffs zu erkennen, da die Reihe mit sehr wasserstoffhaltigen Verbindungen anhebt. Dass

die Verbrennlichkeit nicht allein diese Wirkung hat, ersieht man daraus, dass der Schwefelkohlenstoff noch unter dem Wasser steht, und dass der Diamant die drittletzte Stelle einnimmt. Das hohe specifische Gewicht des Diamantes täuschte Newton. Obschon verbrennlich, steht er doch hier zwischen Schwefelsäurehydrat und Crown Glas. Die deprimirende Wirkung des Sauerstoffs erhellt ebenfalls aus der Tafel. Die schweren sauerstoffhaltigen Oele der Cassia und Nelken stehen unter den leichteren Oelen; das Wasser, ungeachtet es 11 pCt. Wasserstoff enthält, steht tief unter Aether und Terpenthinöl, die ebenfalls 11 pCt. Wasserstoff aber weniger Sauerstoff enthalten. Es erhellt aus allem ganz klar, dass die brechende Wirkung der durchsichtigen Körper auf den Lichtstrahl, neben der Durchsichtigkeit, von der molecularen Bewegung der Elemente abhängt, und dass für den angenommenen optischen Aether gar keine Rolle mehr übrig bleibt, weil wir diese Molecularbewegungen als ein nothwendiges Aequivalent der bei Verbrennung auftretenden Wärme nicht voraussetzen, sondern nach dem Gesetz von der Erhaltung der Kraft absolut haben müssen. Die chemische Bewegung der Elemente ist eine lebendige Kraft, welche die Eigenschaften des Körpers, seine Härte, Flüchtigkeit, Farbe, Schmelzbarkeit etc. bedingt, an dem Atom haftet, nicht übertragen werden kann, erst in unmittelbarer Berührung zur Wirkung kommt, und bei der Verbindung unter Verlust der Eigenschaften der Elemente als gemeine Wärme austritt. In den 9 Grammen Knallgas sind schon vorher die 34464 Wärmeinheiten, die bei der Verbrennung austreten, in Form einer andern Bewegung enthalten gewesen. Es wird dieser schwierigste Begriff der mechanischen Theorie der Affinität, auf dem die Erklärung aller chemischen Erscheinungen beruht, allmählig Eingang finden, wenn die Chemiker aufhören werden sich mit der Erklärung zu begnügen, dass bei jeder chemischen Verbindung Wärme entsteht. Die chemische Molecularbewegung muss rascher und kleiner sein als die des Lichtes, weil die chemisch wirkenden Strahlen jenseits des Violetts liegen, nach welcher Seite des Spectrums hin die Zahl der Schwingungen zunimmt und ihre Breite (Excursionsweite) abnimmt. Die Zahl derselben muss ganz enorm gross sein, weil aus 9 Grammen Knallgas so viel lebendige Kraft austritt, um  $34\frac{1}{2}$  Kilogramm Wasser um  $1^{\circ}$  C. zu erwärmen; oder um die gebildeten 9 Gramm Wasser auf  $\frac{34462}{9} = 3829^{\circ}$  C. zu erhitzen, während das Knallgas selbst  $0^{\circ}$  zeigte.