

Oxydation der Nitrosopropionsäure.

Bei der Oxydation der Nitrosopropionsäure mit Chamäleon in alkalischer Lösung erhält man nach dem Ansäuern und Extrahiren mit Aether in geringer Menge eine krystallisirte Säure, in welcher ich erwartete, Nitropropionsäure zu finden. Allein die Substanz erwies sich merkwürdiger Weise als Aethylnitrolsäure, deren Entstehung wohl so zu erklären ist, dass ein Theil der Nitrosopropionsäure in Nitropropionsäure übergeht, die sofort in Kohlensäure und Nitroäthan zerfällt, während ein anderer Theil unter Bildung von salpetriger Säure zerstört wird; die letztere verwandelt dann das Nitroäthan in bekannter Weise in Aethylnitrolsäure.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

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

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 3. Juni.)

In meiner ersten, diesen Gegenstand betreffenden, Publication ¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass das atomistische Brechungsvermögen des Kohlenstoffs nicht constant, sondern dass es, je nach der Beanspruchung der Valenz, variabel ist und ich zeigte, in welcher Weise diese Eigenschaft des Kohlenstoffs zur Ermittlung der chemischen Constitution organischer Körper benutzt werden kann.

Ich sprach zugleich die Ansicht aus, dass die Veränderlichkeit der Atomrefraktion den polyvalenten Grundstoffen eigenthümlich sei und da sie nur von dem Sättigungsgrade ihres Verbindungsvermögens abhängig zu sein scheine, so müssten die einwerthigen Elemente eine constante Atomrefraktion besitzen.

Diese Hypothese ist inzwischen einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen worden und der Versuch hat die genannte Voraussetzung durchaus bestätigt.

Es hat sich gezeigt, dass dem Sauerstoff ebenfalls ein verschiedenes, atomistisches Brechungsvermögen zukommt, je nachdem er einfach oder doppelt verkettet ist, während das Chlor, Brom und Jod nur je eine und unveränderliche Atomrefraktion besitzen.

Es sei mir gestattet, die Resultate dieser soeben in Liebig's Annalen der Chemie Bd. 203, S. 1, ausführlich und mit allen Belegen erscheinenden Untersuchungen hier im Auszuge mitzutheilen.

Die Atomrefraktion des Sauerstoffs (bezogen auf den Brechungsindex μ_{α} des rothen Strahls im Wasserstoffspectrum) bestimmte

¹⁾ Diese Berichte XII, 2135; Liebig's Annalen der Chemie 200, 139.

Landolt ¹⁾ auf zweierlei Weise: erstens, indem er die beobachtete Molecularrefraktion einer Anzahl kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Substanzen, welche sich nur in ihrem Sauerstoffgehalt unterschieden, verglich:

		$P \left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d} \right)$	Differenz
Essigsäure . . .	$C_2H_4O_2$	21.11	2.53
Aldehyd . . .	C_2H_4O	18.58	
Propionsäure . . .	$C_3H_6O_2$	28.57	2.45
Aceton . . .	C_3H_6O	26.12	
Valeriansäure . . .	$C_5H_{10}O_2$	44.05	2.51
Valeral . . .	$C_5H_{10}O$	41.54	
Aethylenalkohol . . .	$C_2H_6O_2$	23.77	3.07
Aethylalkohol . . .	C_2H_6O	20.70	
Milchsäure . . .	$C_3H_6O_3$	31.81	3.24.
Propionsäure . . .	$C_3H_6O_2$	28.57	

Das Mittel der Differenzen beträgt 2.76. Dieser Zahlenwerth stellt offenbar die Atomrefraktion des Sauerstoffs im Hydroxyl dar, d. h. des mit zwei Atomen verbundenen Sauerstoffs.

Den andern Weg, auf welchem Landolt die Atomrefraktion dieses Elements ermittelte, beschreibt er in folgender Weise:

„Aus den Betrachtungen über homologe Reihen hat sich ergeben, dass der Zusammensetzungs-differenz $n CH_2$ ein mittlerer Unterschied von $n 7.60$ im Refraktionsäquivalent entspricht. Zieht man von den Refraktionsäquivalenten der Säuren $C_n H_{2n} O_2 = n CH_2 + O_2$ die Werthe für $n CH_2$ ab, so bleibt als Rest für O_2 im Mittel die Zahl 6.00, also $O = 3.00$.“

Dieser letztere Werth ist von Landolt als das Refraktionsäquivalent des Sauerstoffs angenommen worden. — Es ist indessen augenscheinlich, dass diese zweite Bestimmungsmethode nur einen Durchschnittswerth für die Atomrefraktion dieses Elements in seinen beiden Bindungsformen liefern kann.

Um festzustellen, ob das Sauerstoffatom verschiedenes Brechungsvermögen besitzt, je nachdem es mit beiden Valenzen an ein und dasselbe, oder mit jeder Affinität an ein besonderes Atom gebunden ist, habe ich folgenden Weg eingeschlagen:

Das Refraktionsäquivalent des Increments CH_2 ist, wie erwähnt, von Landolt zu 7.6 bestimmt worden und zwar als Mittel sehr

¹⁾ Poggendorff's Annalen der Physik 123, 595.

zahlreicher Beobachtungen der Molecularrefraktion von Körpern aus den homologen Reihen der Alkohole, Säuren und zusammengesetzten Aether ¹⁾. Indem man nun, mit Benutzung dieses Werthes, von der Molecularrefraktion der nach der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O = nCH_2 + O$ zusammengesetzten Aldehyde und Ketone das Refraktionsäquivalent des mit Sauerstoff vereinigten Restes: $nCH_2 = n7.6$, abzieht, erhält man direkt die Atomrefraktion des an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundenen — also des Sauerstoffatoms in der Gruppe $C=O$. Auf diese Weise ergeben sich folgende Zahlenwerthe:

		$P \left(\frac{\mu_a - 1}{d_4^{20}} \right)$	Differenz
* Acetaldehyd . . .	C_2H_4O	18.61	
2 (CH ₂) =	C_2H_4	15.20	3.41
• Propylaldehyd . . .	C_3H_6O	26.00	
3 (CH ₂) =	C_3H_6	22.80	3.20
* Aceton	C_3H_6O	26.16	
3 (CH ₂) =	C_3H_6	22.80	3.36
Butylaldehyd . . .	C_4H_8O	33.68	
4 (CH ₂) =	C_4H_8	30.40	3.28
Isobutylaldehyd . .	C_4H_8O	33.64	
4 (CH ₂) =	C_4H_8	30.40	3.24
* Valeral	$C_5H_{10}O$	41.60	
5 (CH ₂) =	C_5H_{10}	38.00	3.60
Oenanthol	$C_7H_{14}O$	56.82	
7 (CH ₂) =	C_7H_{14}	53.20	3.62.

Das Mittel der Differenzen beträgt 3.4.

Das an Kohlenstoff doppelt gebundene Sauerstoffatom besitzt also im Mittel die Atomrefraktion 3.4, bezogen auf den Brechungsindex μ_a .

Diesem Durchschnittswerthe sehr nahe kommende Zahlen erhält man auch, wenn von den halogensubstituirten Aldehyden, oder von den Acichloriden das Refraktionsäquivalent des mit dem Sauerstoff vereinigten Restes subtrahirt wird. Auf diese Weise ergeben sich

¹⁾ Dieser Werth bleibt natürlich unverändert, wenn die Molecularrefraktion anstatt auf die Dichte d auf d_4^{20} bezogen wird, da hierdurch alle Constanten nahezu in demselben Verhältniss geändert werden.

Die mit einem * bezeichneten Körper sind von Landolt untersucht worden und die von diesem Forscher angegebenen Werthe $P \left(\frac{\mu_a - 1}{d} \right)$ habe ich auf

$P \left(\frac{\mu_a - 1}{d_4^{20}} \right)$ umgerechnet.

folgende Werthe für die Atomrefraktion des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms:

		$P \left(\frac{\mu_{\alpha} - 1}{d_4^{20}} \right)$	Differenz
Chloral	C_2HCl_3O	44.19	3.52
	C_2HCl_3	40.67	
Butyrylchlorid .	C_4H_7ClO	42.46	3.57
	C_4H_7Cl	38.89	
Isobutyrylchlorid	C_4H_7ClO	42.45	3.56
	C_4H_7Cl	38.89	
Butylchloral . .	$C_4H_5Cl_3O$	59.43	3.56.
	$C_4H_5Cl_3$	55.87	

Die Atomrefraktion des in der Hydroxylgruppe enthaltenen Sauerstoffs ergibt sich, wenn die Molecularrefraktion der Aldehyde von derjenigen der entsprechenden Säuren, oder der Alkohole von den Glycolen der Säuren von den Oxysäuren abgezogen wird:

		$P \left(\frac{\mu_{\alpha} - 1}{d_4^{20}} \right)$	Differenz
*Essigsäure . . .	$C_2H_4O_2$	21.15	2.54
*Acetaldehyd . .	C_2H_4O	18.61	
*Propionsäure . .	$C_3H_6O_2$	28.62	2.62
Propylaldehyd . .	C_3H_6O	26.00	
Buttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	36.33	2.65
Butylaldehyd . . .	C_4H_8O	33.68	
Isobuttersäure . .	$C_4H_8O_2$	36.25	2.61
Isobutylaldehyd .	C_4H_8O	33.64	
*Valeriansäure . .	$C_5H_{10}O_2$	44.12	2.52
*Valeral	$C_5H_{10}O$	41.60	
*Oenanthsäure . .	$C_7H_{14}O_2$	59.50	2.68
Oenanthol	$C_7H_{14}O$	56.82	
*Aethylenalkohol .	$C_2H_6O_2$	23.82	3.09
*Aethylalkohol . .	C_2H_6O	20.73	
*Milchsäure . . .	$C_3H_6O_3$	31.87	3.25
*Propionsäure . .	$C_3H_6O_2$	28.62	

Das Mittel der Differenzen beträgt 2.75.

Zu fast genau derselben Atomrefraktion für den mit zwei Atomen verbundenen Sauerstoff gelangt man, wenn von den zusammengesetzten Aethern $C_n H_{2n} O_2 = n CH_2 + O_2$ die im vorhergehenden ermittelte

Atomrefraktion des doppelt verketteten Sauerstoff $+ n\text{CH}_2$ abgezogen wird, also $n\text{CH}_2 + \text{O}_2 - (n\text{CH}_2 + 3.4)$. Mit Benutzung der Landolt'schen Werthe für die Molecularrefraktion der Ester ergibt sich so die Zahl 2.80, was also mit dem vorher ermittelten Werth 2.75 für den Hydroxylsauerstoff sehr gut übereinstimmt.

Als Resultat dieser Beobachtungen ergibt sich daher:

Die Atomrefraktion des an Kohlenstoff doppelt gebundenen Sauerstoffs

$$r_{\alpha} \text{O}'' = 3.4,$$

des im Hydroxyl enthaltenen, oder allgemein des an zwei Atome gebundenen,

$$r_{\alpha} \text{O}' = 2.8.$$

Für den Strahl unendlich grosser Wellenlänge, A , ergeben sich auf demselben Wege die entsprechenden Werthe:

$$r_A \text{O}'' = 3.29$$

$$r_A \text{O}' = 2.71.$$

Es fragt sich nun, ob durch die hier nachgewiesene Variabilität der Atomrefraktion des Sauerstoffs die von Landolt ermittelten Werthe für das atomistische Brechungsvermögen des Wasserstoffs, und des Kohlenstoffs in den gesättigten Verbindungen, modificirt werden müssen. — Dies ist, wie aus den nachstehenden Betrachtungen hervorgeht, nicht der Fall.

Benutzt man den für die Atomrefraktion r_{α} des einfach gebundenen Sauerstoffs ermittelten Werth 2.8 zur Bestimmung des specifischen Brechungsvermögens des Wasserstoffatoms, indem man die Alkohole der Reihe $\text{C}_n \text{H}_{2n+2} \text{O}' = n\text{CH}_2 + \text{H}_2 + \text{O}'$ hierzu verwendet und demnach setzt: $\text{H}_2 = (n\text{CH}_2 + \text{H}_2 + \text{O}') - (n\text{CH}_2 + \text{O}')$, so ergibt sich, mit Zugrundelegung der Landolt'schen Beobachtungen der Alkohole der Fettreihe für $r_{\alpha} \text{H}_2 = 2.8$, also für $r_{\alpha} \text{H} = 1.4$.

Durch Vergleich von kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Substanzen, welche sich in ihrer Zusammensetzung nur um H_2 unterscheiden, erhielt Landolt als mittleren Werth für $r_{\alpha} \text{H} = 1.2$.

Da bei so kleinen Zahlen die Versuchsfehler sehr in Betracht kommen, so ist es jedenfalls geboten, ein möglichst reichhaltiges Beobachtungsmaterial zu solchen Bestimmungen zu benutzen.

Auf den beiden verschiedenen Wegen wurde also für die Atomrefraktion des Wasserstoffs gefunden:

$$1) r_{\alpha} \text{H} = 1.4$$

$$2) r_{\alpha} \text{H} = 1.2.$$

Der mittlere Werth 1.3 wird daher der wahren Atomrefraktion des Wasserstoffs sich am meisten nähern. Es ist dieselbe Zahl, welche Landolt als Atomrefraktion des Wasserstoffs bezeichnete, indem er, unter Annahme Einer Atomrefraktion des Sauerstoffs, $r_{\alpha} O = 3$, das Brechungsvermögen des Wasserstoffatoms auf die erwähnte Weise aus den Alkoholen der Fettreihe ableitete.

Bezogen auf den von der Wellenlänge unabhängigen Brechungsindex A, ergibt sich die Atomrefraktion des Wasserstoffs

$$r_A H = 1.29.$$

Die Atomrefraktion r_{α} des Kohlenstoffs in den sogenannten gesättigten Körpern bestimmte derselbe Forscher durch Vergleich solcher kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Substanzen, welche sich in ihrer Zusammensetzung nur um ein Kohlenstoffatom unterscheiden. Er erhielt auf diese Weise den Werth

$$r_{\alpha} C = 4.75 \text{ bis } 5.43, \text{ Mittel } 5.09.$$

Die Differenz $CH_2 - H_2 = 7.6 - 2.6 = 5$ ergibt für die Atomrefraktion des Kohlenstoffs fast genau denselben Werth, während sich aus den Beobachtungen Schrauf's für den Brechungsindex und die Dichte des Diamanten die Zahl 4.85 ergibt. Das Mittel dieser drei Werthe

$$5.09$$

$$5.00$$

$$4.85$$

beträgt 4.98. Es kann daher 5 als ein der wahren Atomrefraktion des Kohlenstoffs $r_{\alpha} C'$ jedenfalls sehr nahe kommender Werth bezeichnet werden.

Bezogen auf den von der Wellenlänge unabhängigen Refraktionscoefficienten ergibt sich die Atomrefraktion

$$r_A C' = 4.86.$$

Wenn im Vorhergehenden gezeigt wurde, dass der Sauerstoff in den Aldehyden und Ketonen eine höhere Atomrefraktion besitzt als in den Alkoholen, so ist eigentlich hierdurch nur nachgewiesen, dass das Refraktionsäquivalent der Gruppe $C=O$ grösser ist als jenes der Gruppe $C-O$ und zwar

$$r_{\alpha} C=O = 5 + 3.4 = 8.4$$

$$C-O = 5 + 2.8 = 7.8.$$

Da es ganz unbekannt ist, ob sich an der Erhöhung des Refraktionsäquivalents 7.8 zu 8.4 durch den Uebergang der Gruppe $C-O$ in $C=O$ sowohl der Kohlenstoff, als der Sauerstoff, oder nur eines dieser Elemente und in welchem Grade betheiligt, so ist es streng genommen nicht möglich, die Atomrefraktion des Sauerstoffs in seinen beiden Verbindungsformen zu ermitteln. Sicher ist nur, dass das Refraktionsäquivalent der Gruppe $C-O$ durch die Doppelbindung wächst;

wahrscheinlich ist, dass sich an diesem Wachstum beide Atome theiligen, aber es bleibt unbekannt, in welchem Verhältniss dies geschieht.

Für den praktischen Zweck ist es jedoch nicht nothwendig zu ermitteln, in welcher Weise die beiden Atome an der Erhöhung der Molecularrefraktion der Verbindungen Theil nehmen und wenn man die Atomrefraktion des mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatoms als unveränderlich, $r_{\alpha} C' = 5$ und $r_A C' = 4.86$, setzt (was allerdings nur conventionell ist), so ergeben sich die oben angeführten Werthe für das Sauerstoffatom in seinen beiden Bindungsformen.

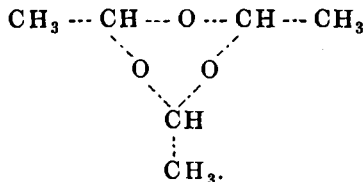
Mit Hilfe dieser Constanten lässt sich die Molecularrefraktion der sauerstoffhaltigen Verbindungen berechnen und unter Umständen hierdurch nachweisen, in welcher Form der Sauerstoff in einem Körper enthalten ist.

Ein recht lehrreiches Beispiel bietet unter andern der Paraldehyd $C_6H_{12}O_3$, eine Substanz, welche ihrer empirischen Formel nach in verschiedener Weise zusammengesetzt sein kann. — Als Molecularrefraktion desselben wurde gefunden

$$P\left(\frac{A-1}{d^2_4}\right)$$

Paraldehyd $C_6H_{12}O_3$ 52.48.

Diese Zahl bestätigt vollkommen die von Kekulé und Zincke¹⁾ für den Paraldehyd angenommene, aber bis jetzt experimentell nicht bewiesene Constitution, nach welcher die doppelte Sauerstoffbindung in drei Aldehydmolekeln aufgehoben und die freien Valenzen zur gegenseitigen Verkettung benutzt sind:



Denn es berechnet sich unter der Annahme, dass alle drei Sauerstoffatome mit je zwei Kohlenstoffatomen verbunden sind, also $r_A O' = 2.71$, die theoretische Molecularrefraktion $M_A = 52.77$:

$$\begin{array}{rcl} r_A C'_6 & = & 6 \cdot 4.86 = 29.16 \\ H_{12} & = & 12 \cdot 1.29 = 15.48 \\ O'_3 & = & 3 \cdot 2.71 = 8.13 \\ \hline M_A & = & 52.77, \end{array}$$

welche Zahl mit dem beobachteten Werth 52.48 in sehr befriedigender Weise übereinstimmt. —

¹⁾ Diese Berichte III, 468.

Unter der Annahme, dass der Paraldehyd noch ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom — dessen Brechungsvermögen $r_A O'' = 3.29$ ist — enthält, was bei der empirischen Formel dieses Körpers $C_6H_{12}O_3$ nur noch allein möglich ist, da

$$H_m = 2 C_n,$$

würde sich M_A zu 53.35 berechnen:

$$\begin{aligned} r_A C'_6 &= 6 \cdot 4.86 = 29.16 \\ H_{12} &= 12 \cdot 1.29 = 15.48 \\ O'' &= 1 \cdot 3.29 = 3.29 \\ O'_2 &= 2 \cdot 2.71 = 5.42 \\ \hline M_A &= 53.35. \end{aligned}$$

Da dieser Werth von dem experimentell gefundenen viel mehr abweicht als der unter Annahme der obigen Atomgruppierung sich ergebende:

Berechnet für $C'_6 H_{12} O'_3$	$M_A = 52.77$
Beobachtet für Paraldehyd	$P\left(\frac{A-1}{d^{20}_4}\right) = 52.48$
	Differenz + 0.29,
Berechnet für $C'_6 H_{12} O'' O'_2$	$M_A = 53.35$
Beobachtet	$P\left(\frac{A-1}{d^{20}_4}\right) = 52.48$
	Differenz + 0.87,

so kann es nicht zweifelhaft sein, dass jene Constitutionsformel der Wirklichkeit entspricht.

Der Einfluss der Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff auf die Molecularrefraktion der Körper ist indessen ein viel geringerer als zwischen Kohlenstoffatomen allein.

Während das Refraktionsäquivalent r_A der Gruppe $C \cdots C$ durch die doppelte Anziehung um ca. 23 pCt. erhöht wird:

$$\begin{aligned} r_A C \cdots C &= 10 \\ C \equiv C &= 12.3 \end{aligned}$$

wächst das Refraktionsäquivalent der Gruppe $C \cdots O$ durch die Doppelbindung merkwürdiger Weise nur um ca. 8 pCt.:

$$\begin{aligned} r_A C \cdots O &= 7.8 \\ C \cdots O &= 8.4. \end{aligned}$$

Im ersteren Falle bewirkt also jede Doppelbindung eine Erhöhung der Molecularrefraktion um etwa 2.3 Einheiten, im andern Falle nur um ca. 0.6.

Warum grade die doppelte Anziehung zwischen Kohlenstoffatomen von so bedeutendem Einfluss auf die Molecularrefraktion der Körper ist — von beinahe drei Mal grösserem als die Doppelbindung zwischen

Kohlenstoff und Sauerstoff — das ist zur Zeit noch nicht erklärbar.¹⁾

Wie vorher erwähnt wurde, fand Landolt als Refraktionsäquivalent beider in den Fettsäuren enthaltenen Sauerstoffatome zusammen den Werth $r_{\alpha} O_2 = 6$. Allein es ist die Atomrefraktion des einzelnen Sauerstoffatoms, wie wir erörterten, von seiner Bindungsweise abhängig. — Wenn indessen, wie in den Säuren, sowohl doppelt als einfach gebundene Sauerstoffatome in gleicher Anzahl in den Körpern vorkommen, so heben sich die Wirkungen der variablen Atomrefraktion gegenseitig nahezu auf. Die beiden Sauerstoffatome in den Säuren besitzen, nach den vorhergehenden Betrachtungen, zusammen das Refraktionsäquivalent 6.2:

$$\begin{aligned} r_{\alpha} O'' &= 3.4 \\ O' &= \underline{2.8} \\ r_{\alpha} O'' + O' &= 6.2. \end{aligned}$$

Dieser Werth unterscheidet sich von dem durch Landolt vermittelten nur so wenig, dass die Differenz: $6.2 - 6 = 0.2$ noch innerhalb der bei Bestimmung der Molekularrefraktion unvermeidlichen Versuchsfehler liegt.

Aus den im Vorhergehenden angeführten Gründen bleiben alle Schlussfolgerungen, welche ich in meiner ersten Mittheilung aus dem Vergleich der beobachteten und der berechneten Molekularrefraktion der ungesättigten Körper (mit doppelter Kohlenstoffbindung) zog und wo für die Atomrefraktion des Sauerstoffs der von Landolt angegebene Durchschnittswerth benutzt wurde, bestehen.

Die Veränderlichkeit der Atomrefraktion ist eine Erscheinung, welche nach meiner, schon in der früheren Publikation geäußerten Ansicht nur bei mehrwerthigen Elementen auftreten kann. An den Halogenen lässt sich indessen unmittelbar prüfen, ob in der That die Atomrefraktion einwerthiger Elemente unverändert bleibt, gleichgültig, mit welchen Atomgruppen dieselben verbunden sind, indem man die Substitution an verschiedenen Stellen ein und desselben Kohlenwasserstoffs oder an correspondirenden Orten isomerer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge vornimmt und die Molekularrefraktion der Produkte vergleicht. Erweist sie sich für isomere Halogenderivate

¹⁾ Der Gedanke liegt nahe, dass zwei gleiche Atome, wenn sie doppelt gebunden werden, eine stärkere Wirkung ausüben, als wenn sich zwei verschiedene Atome mit doppelter Kraft anziehen. Es wird sich das vielleicht an stickstoffhaltigen Körpern nachweisen lassen, indem man Substanzen, welche die Gruppe $N::N$ enthalten (Azokörper u. s. w.) mit Verbindungen, welche die Gruppe $N::R$ besitzen, wo R ein beliebiges Atom darstellt (z. B. Nitroverbindungen Wallach's Amidine, Senföle u. s. w.), vergleicht.

als identisch, so muss auch die Atomrefraktion der Halogene selbst unabhängig sein von ihrer Stellung in der Molekel.

In der folgenden Tabelle ist die Molecularrefraktion einer Anzahl isomerer Chlor-, Brom- und Jodverbindungen verzeichnet.

		$P \left(\frac{\mu_{\alpha} - 1}{d_{4}^{20}} \right)$
Aethylenchlorid		34.94
Aethylidenchlorid	$C_2 H_4 Cl_2$	34.92
Propylbromid		39.24
Isopropylbromid	$C_3 H_7 Br$	39.66
Propyljodid		48.85
Isopropyljodid	$C_3 H_7 J$	49.42
Butyrylchlorid		42.46
Isobutyrylchlorid	$C_4 H_7 Cl O$	42.45
Butyljodid		56.46
Isobutyljodid	$C_4 H_9 J$	56.37.

Man erkennt aus der nahen Uebereinstimmung der Molecularrefraktion dieser isomeren Körper, dass in der That die Atomgruppierung auf das moleculare und daher auch auf das Brechungsvermögen der Halogenatome von keinem wesentlichen Einfluss sein kann.

Unter den von mir untersuchten Halogenverbindungen befindet sich namentlich eine beträchtliche Anzahl von Chlorprodukten, und die aus den reinsten dieser Substanzen abgeleiteten Werthe für die Atomrefraktion des Chlors, ergeben nahezu dieselben Werthe, gleichgiltig mit welchen Radicalen dasselbe verbunden ist.

In der nächsten Tafel ist die Molecularrefraktion einer Anzahl solcher Chlorverbindungen zusammengestellt und die hieraus ermittelte Atomrefraktion des Chlors. Dieser Werth wurde erhalten, indem man von dem molekularen Brechungsvermögen das Refraktionsäquivalent des mit dem Halogen verbundenen Restes abzog.

		$P \left(\frac{\mu_{\alpha} - 1}{d_{4}^{20}} \right)$	Differ.	r_{α}
Aethylenchlorid . . .	$C_2 H_4 Cl_2$	34.94	19.74 = 2 .	9.87
	$C_2 H_4$	15.20		
Aethylidenchlorid . . .	$C_2 H_4 Cl_2$	34.92	19.72 = 2 .	9.86
	$C_2 H_4$	15.20		
Chloral	$C_2 H Cl_3 O''$	44.19	29.49 = 3 .	9.83
	$C_2 H O''$	14.70		
Propylchlorid	$C_3 H_7 Cl$	34.11	10.01 = 1 .	10.01
	$C_3 H_7$	24.10		

Propionylchlorid . . .	$C_3 H_5 Cl O''$	34.98	10.08 = 1 . 10.08
	$C_3 H_5 O''$	24.90	
Dichloressigester . . .	$C_4 H_6 Cl_2 O'' O'$	53.41	19.41 = 2 . 9.71
	$C_4 H_6 O'' O'$	34.00	
Trichloressigester . . .	$C_4 H_5 Cl_3 O'' O'$	62.05	29.35 = 3 . 9.78
	$C_4 H_5 O'' O'$	32.70	
Butyrylchlorid . . .	$C_4 H_7 Cl O''$	42.46	9.96 = 1 . 9.96
	$C_4 H_7 O''$	32.50	
Isobutyrylchlorid . . .	$C_4 H_7 Cl O''$	42.45	9.95 = 1 . 9.95
	$C_4 H_7 O''$	32.50	
Butylchloral . . .	$C_4 H_5 Cl_3 O''$	59.43	29.53 = 3 . 9.84
	$C_4 H_5 O''$	29.90	
Aethylbichlorpropionat	$C_5 H_8 Cl_2 O'' O'$	61.14	19.54 = 2 . 9.77
	$C_5 H_8 O'' O'$	41.60	
Aethylchlorbutyrat . . .	$C_6 H_{11} Cl O'' O'$	60.43	9.93 = 1 . 9.93
	$C_6 H_{11} O'' O'$	50.50	

Das Mittel aus den 12 Bestimmungen der Atomrefraktion des Chlors ergibt

$$r_{\alpha} Cl = 9,88,$$

von welchem sich die einzelnen Werthe nur sehr wenig unterscheiden. Diese Zahl stimmt vortrefflich mit der von Haagen (Pogg. Ann. 131, S. 117) erhaltenen, welcher fand

$$r_{\alpha} Cl = 9,8.$$

Wie man aus der obigen Tabelle ersieht, bleibt also die Atomrefraktion des Chlors fast genau dieselbe, gleichviel aus welchen Verbindungen dieselbe abgeleitet wird.

So ist es z. B. irrelevant, ob das Halogen mit einem Kohlenwasserstoffrest oder mit einer Carbonylgruppe verbunden ist. Denn die Atomrefraktion des Chlors, welche sich aus dem Aethylenchlorid, Aethylenchlorid, Propylchlorid, den substituirten Estern etc. berechnet, ist identisch mit den Werthen, welche sich aus Propionylchlorid, Butyryl- und Isobutyrylchlorid ergeben.

Ebenso bleibt die Atomrefraktion des Chlors unverändert, ob an einem Kohlenstoffatom ein, zwei oder drei Chloratome gebunden sind. Dieselben Werthe ergeben sich beispielsweise aus dem Propylchlorid, Dichloressigester, Trichloressigester, Chloral u. s. w.

Es gibt also aus diesen Thatsachen unmittelbar hervor, dass die Atomrefraktion des Chlors durch die Natur der damit verbundenen

Atome oder Atomgruppen nicht verändert wird, dass sie unter allen Bedingungen constant bleibt.

Als Resultat der vorbergehenden Betrachtungen kann somit zweifellos hingestellt werden:

Die Atomrefraktion des Chlors, Broms, Jods ist unveränderlich und nur die mehrwerthigen Elemente besitzen eine wechselnde Atomrefraktion.

Wie vorher erwähnt wurde, ist der Einfluss der Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff auf die Molecularrefraktion der Körper vollkommen verschieden von demjenigen, welchen die Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen ausübt. Ganz dasselbe gilt für sämtliche anderen physikalischen Constanten. Eine eingehende Darlegung dieser Erscheinungen wird man in den Annalen finden.

Lemberg (Oesterreich), k. k. techn. Hochschule, im Juni 1880.

Referate.

Anorganische Chemie.

Studium gewisser Fälle von Isomorphismus von H. Baker (*Ann. Chem.* 202, 229). Um für den von Marignac behaupteten Isomorphismus der Salze $3 \text{RF} \cdot \text{R}'\text{F}_4$, $3 \text{RF} \cdot \text{R}'\text{OF}_3$, $3 \text{RF} \cdot \text{R}'\text{O}_2\text{F}_2$ neues Beweismaterial zu erbringen, wurden folgende Salze dargestellt und krystallographisch und optisch untersucht: 1) $3 \text{KF} \cdot \text{NbOF}_3$, kleine Würfel ohne Wirkung auf polarisirtes Licht, also regulär; 2) $3 \text{NH}_4 \cdot \text{NbOF}_3$, Octaëder und Cubooctaëder, ohne Wirkung auf polarisirtes Licht, regulär; 3) $3 \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{SiF}_4$ lange, quadratische, doppeltbrechende Prismen; 4) $3 \text{KF} \cdot \text{ZrF}_4$ kleine, glänzende, einfach brechende Octaëder; 5) $3 \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{ZrF}_4$ einfach brechende Octaëder; 6) $3 \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{TiF}_4$ wenig auf polarisirtes Licht wirkende deutritische Formen mit rechtwinkligen Flächen; 7) $3 \text{KF} \cdot \text{UO}_2\text{F}_2$ ($\text{U} = 240$) krystallisirt aus concentrirter Fluorkaliumlösung quadratisch in verschiedenen Formen; $2 \text{P}\infty$; P ; $\infty \text{P}\infty$ und 0P , immer pyramidal; Ausser diesem Salz krystallisirt aus verdünnter Fluorkaliumlösung die Verbindung $5 \text{KF} \cdot 2 \text{UO}_2\text{F}_2$ triklinisch mit den beobachteten Formen $\infty \text{P}\infty$; $\infty \text{P}\infty$; 0P ; $+$ P ; ∞P , ferner aus reinem Wasser das Salz