

Wenn daher neuerdings Kerner behauptet, dass gutes Sulfat des Handels im ganz frischen Zustande und sorgfältig vor Verwitterung geschützt zwischen 14.38—14.80 pCt. Krystallwasser enthalte, so kann dieses Resultat, welches derselbe vielfach erhalten haben will, nur dafür sprechen, dass das fragliche Salz einen bedenklichen Procentsatz von Cinchonidinsulfat enthielt. Im Allgemeinen ist dieser geringere Wassergehalt daher eine Mahnung für uns, das fragliche Sulfat auf Cinchonidin zu prüfen, was, wie ich glaube, am besten nach meiner Chininprobe geschehen kann.

Bisweilen trifft man im Handel ein sogenanntes gutes Sulfat an, das sogar stark verwittert ist und deshalb nur etwa 10—11 pCt. Krystallwasser enthält. Bei näherer Prüfung desselben findet man aber, dass dessen anscheinend grösserer Handelswerth in reichlichem Maasse durch das beigemengte Cinchonidinsulfat wieder ausgeglichen ist. Auch in diesem Falle dürfte es sich empfehlen, die sogenannten „Spuren“ von Cinchonidinsulfat, welche das fragliche Sulfat enthalten soll, mittelst meiner Probe zur Ansicht zu bringen.

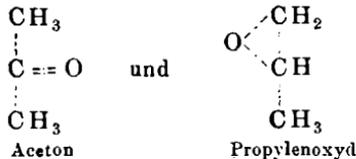
368. J. W. Brühl: Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Constitution.

III. Mittheilung.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die bekannten Untersuchungen von Landolt und von Gladstone und Dale ist gezeigt worden, dass isomere Verbindungen in der Regel identische Molekularrefraktion besitzen. Ich habe seither nachgewiesen¹⁾, dass dies mit grösserer oder geringerer Annäherung allgemein für die Körper der Fettreihe gilt, streng genommen aber nur für die eigentlichen gesättigten Isomeren unter ihnen, d. h. für solche, in denen keinerlei unmittelbare mehrfache Bindungen benachbarter Atome vorkommen.

Es ist z. B. mit Sicherheit vorauszusehen, dass die isomeren Fettkörper



¹⁾ Diese Berichte XII, 2135 und XIII, 1119; Ann. Chem. Pharm. 200, 139 und 203, 1.

verschiedene Molekularrefraktion besitzen, da dem an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Sauerstoff eine andre Atomrefraktion zukommt als dem mit zwei Atomen vereinigten Sauerstoff.

In der vorliegenden Mittheilung, welche einen Auszug aus der in Liebig's Annalen, Bd. 103, S. 255 erscheinenden Abhandlung bildet, werde ich zunächst den Satz, dass die Molekularrefraktion der gesättigten Substanzen von der Atomgruppierung unabhängig ist, durch neues Beobachtungsmaterial bestätigen. Weiter werde ich aber hier nachweisen, dass, und unter welchen Umständen, auch die Molekularrefraktion ungesättigter Körper identisch sein kann.

Die folgende Tabelle enthält das spezifische und das molekulare Brechungsvermögen, bezogen auf den Index μ_a , für eine Anzahl gesättigter Verbindungen. In der Columne V findet man die aus der Zusammensetzung jener Substanzen berechnete Molekularrefraktion M_a .

Tabelle I.

I	II	III $\frac{\mu_a - 1}{d_4^{20}}$	IV $P \left(\frac{\mu_a - 1}{d_4^{20}} \right)$	V M_a
Aethylenchlorid . . .	$C_2 H_4 Cl_2$	0.3529	34.94	34.8
Aethylidenchlorid . . .	$C_2 H_4 Cl_2$	0.3527	34.92	34.8
Propylalkohol	$C_3 H_8 O$	0.4767	28.60	28.2
Isopropylalkohol	$C_3 H_8 O$	0.4763	28.58	28.2
Propylbromid	$C_3 H_7 Br$	0.3190	39.24	39.4
Isopropylbromid	$C_3 H_7 Br$	0.3224	39.66	39.4
Propyljodid	$C_3 H_7 J$	0.2874	48.85	49.0
Isopropyljodid	$C_3 H_7 J$	0.2907	49.42	49.0
Normaler Butylalkohol .	$C_4 H_{10} O$	0.4903	36.28	35.8
Isobutylalkohol	$C_4 H_{10} O$	0.4887	36.16	35.8
Trimethylcarbinol . . .	$C_4 H_{10} O$	0.4905	36.30	35.8
Normales Butyljodid . .	$C_4 H_9 J$	0.3068	56.46	56.6
Isobutyljodid	$C_4 H_9 J$	0.3064	56.37	56.6

Werfen wir zunächst einen Blick auf die Verticalcolumne III, so ergibt sich, dass das spezifische Brechungsvermögen der isomeren Körper so nahe übereinstimmt, als dies in Anbetracht der Versuchs-

fehler nur erwartet werden kann. Die Molekularrefraktion dieser Substanzen zeigt natürlicher Weise ganz dasselbe Verhalten, und vergleicht man diese letzteren Werthe mit den durch Rechnung ermittelten M_α , so findet man ebenfalls eine fast vollkommene Identität.

Es kann demnach in der That als zweifellos hingestellt werden, dass das Brechungsvermögen gesättigter isomerer Substanzen nahezu gleich ist, und dass somit die Atomgruppierung auf das specifische und das molekulare Refraktionsvermögen solcher Verbindungen von keinem wesentlichen Einfluss ist.

Die nächste Tabelle umfasst dieselben Constanten für eine Anzahl ungesättigter Körper.

Tabelle II.

I	II	III $\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d_4^{20}}\right)$	IV $P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d_4^{20}}\right)$	V M_α
Propylaldehyd	$C_3 H_6 O$	0.4483	26.00	26.2
Acetou	$C_3 H_6 O$	0.4509	26.15	26.2
Butylaldehyd	$C_4 H_8 O$	0.4678	33.68	33.8
Isobutylaldehyd	$C_4 H_8 O$	0.4673	33.64	33.8
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	0.4128	36.33	36.6
Isobuttersäure	$C_4 H_8 O_2$	0.4119	36.25	36.6
Butyrylchlorid	$C_4 H_7 Cl O_2$	0.3987	42.46	42.3
Isobutyrylchlorid	$C_4 H_7 Cl O_2$	0.3986	42.45	42.3

Auch hier bemerkt man eine gleich grosse Annäherung der entsprechenden experimentellen Werthe bei den isomeren Substanzen und ebenso eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie.

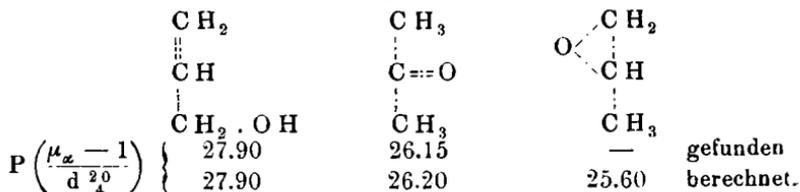
Diese Körper enthalten sämmtlich mehrfache Bindungen von Atomen, sind also ungesättigt. Die Zahl und die Art dieser mehrfachen Bindungen ist aber bei je zwei Isomeren dieselbe, sie enthalten alle ein zweifach verkettetes Sauerstoffatom (dessen Atomrefraktion $r_\alpha O'' = 3.4$).

Durch zahlreiche Beobachtungen von Landolt und von Gladstone ist ferner festgestellt, dass die Fettsäuren ein nahezu gleiches Brechungsvermögen besitzen, wie die ihnen isomeren Ester. Da

beide Arten von Körpern zu den ungesättigten gehören, so geht aus allen diesen Untersuchungen übereinstimmend hervor, dass auch die Molekularrefraktion der isomeren, ungesättigten Substanzen identisch sein kann; sie ist es also in dem Falle, wenn die Zahl und die Art der in solchen Körpern vorkommenden mehrfachen Bindungen dieselbe ist, gleichgültig in welcher Weise die Atome sonst gruppirt sind.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen ergibt sich also, dass die verschiedene Anordnung der Atome allein unter keinen Umständen auf das Refraktionsvermögen der Substanzen von Einfluss sein kann; dasselbe wird vielmehr ausser durch das Mischungsverhältniss der Elemente nur durch das Maass und die Art der Beanspruchung der Valenz beeinflusst.

Durch die Molekularrefraktion lässt sich also nur nachweisen, ob und wie viele mehrfache Anziehungen von Atomen in einer Substanz vorkommen, ferner kann hierdurch noch ermittelt werden, welcher Art dieselben sind, ob sie zwischen Kohlenstoff- oder zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen stattfinden. So ist z. B. jene Constante für Allylalkohol, Aceton und Propylenoxyd verschieden:



Bei den gesättigten Körpern, bei welchen das Verbindungsvermögen der Atome immer ganz verbraucht ist, und wo demnach die Isomerie ausschliesslich auf einer verschiedenen Atomgruppierung beruht, kann also die Molekularrefraktion niemals zur näheren Erforschung der chemischen Constitution dienen, und ebensowenig zur Unterscheidung solcher ungesättigten Isomeren, bei denen Zahl und Art der mehrfachen Bindungen gleich ist. Das letztere ist hier an den Fettkörpern nachgewiesen worden und wird mit aller Wahrscheinlichkeit auch für die andern Reihen zutreffen. Wie die verschiedene Stellung der doppelten Sauerstoffbindung in der Molekel, so wird auch die Situation der Kohlenstoffdoppelbindung — entsprechend der allgemeinen Indifferenz der Molekularrefraktion gegen die blosse Gruppierung der Atome — auf die genannte Constante von keinem Einfluss sein. So werden beispielsweise die isomeren Crotonsäuren, Benzolderivate etc. gleiche Molekularrefraktion besitzen.

Diese Constante kann nach alledem nur zur Unterscheidung solcher Isomerie benutzt werden, deren Ursache ein ungleicher Sättigungsgrad der Valenz ist.

Es war daher wichtig sich nach Hilfsmitteln umzusehen, welche auch jene feinere Art von Isomerie, die bei gleicher Beanspruchung und Vertheilung der Verwandtschaftskraft nur auf einer verschiedenen Anordnung der Atome beruht, physikalisch zu unterscheiden gestatten würden.

Es ist mir in der That gelungen, derartige Hilfsmittel aufzufinden.

Nachdem im vorhergehenden gezeigt wurde, dass das molekulare und das spezifische Brechungsvermögen der Isomeren von gleichem Sättigungsgrade identisch ist, fragt es sich nun, in welcher Weise diese Gleichheit zu Stande kommt.

Bezeichnet man Brechungsindex und Dichte zweier derartigen isomeren Substanzen mit

$$n \text{ und } n_1, \text{ respective } d \text{ und } d_1,$$

so verlangt die Identität des spezifischen Brechungsvermögens, wie sie experimentell bewiesen ist, die Gleichung:

$$\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1}.$$

Diese Gleichung kann dadurch bestehen, dass

$$n = n_1$$

und

$$d = d_1;$$

in diesem Falle würden die Brechungsindices und die Dichten kein Mittel bieten, um die Isomeren von einander zu unterscheiden.

Es kann aber auch

$$n > n_1$$

sein und dann muss ebenso

$$d > d_1$$

sein.

Die Erfahrungen von Landolt und von Gladstone und Dale haben nun schon längst gezeigt, dass dieser letztere Fall in der That eintritt, d. h. dass Körper von gleichem Brechungsvermögen verschiedene Brechungsindices und Dichten besitzen. Eine nähere Nachforschung ergab nun, dass eine ganz bestimmte Regelmässigkeit zwischen den Brechungsindices und der Dichte der Isomeren besteht, derart, dass diese Constanten zur Unterscheidung der Körper dienen können.

Aus dem Umstand, dass das spezifische Brechungsvermögen der isomeren Körper von gleichem Sättigungsgrade identisch ist:

$$\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1},$$

während ihre Dichten und ihre Brechungsindices verschieden sind:

$$n > n_1$$

$$d > d_1$$

folgt unmittelbar, dass die Brechungsindices dieser Substanzen mit der Dichte steigen und fallen müssen, und zwar in dem Verhältniss:

$$n - 1 : n_1 - 1 = d : d_1 ;$$

d. h.: die um die Einheit verminderten Brechungsindices oder die „brechenden Kräfte“ sind den specifischen Gewichten dieser Isomeren proportional.

Ganz anders stellt sich nun die Sache bei den isomeren Körpern dar, in welchen ein verschiedener Sättigungsgrad die Ursache der Isomerie bildet.

Es ist in den vorhergehenden Mittheilungen nachgewiesen worden, dass ganz allgemein die mehrfache Anziehung von Atomen das Brechungsvermögen der Körper erhöht und in noch stärkerem Maasse als die Doppelbindung des Sauerstoffs wirkt in dieser Hinsicht die zweifache Anziehung zwischen Kohlenstoffatomen.

Bei solchen Isomeren, welche sich betreffs ihres Sättigungsgrades unterscheiden und deren specifisches Brechungsvermögen (wie das molekulare) also verschieden ist:

$$\frac{n - 1}{d} > \frac{n_1 - 1}{d_1}$$

sind somit die brechenden Kräfte den Dichtigkeiten nicht proportional:

$$n - 1 : n_1 - 1 > d : d_1$$

Das specifische Brechungsvermögen der ungesättigten Körper ist, wie gesagt, stets grösser als das der isomeren gesättigten, und wenn jene Substanzen Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten, so ist es grösser als wenn der Sauerstoff zweifach verkettet ist, also:

$$\frac{n - 1}{d} > \frac{n_1 - 1}{d_1}$$

und daraus folgt:

$$n - 1 : n_1 - 1 > d : d_1 ,$$

d. h. das Verhältniss der brechenden Kräfte ist grösser als das der Dichtigkeiten oder: die mehrfache Bindung der Atome, und namentlich der Kohlenstoffatome, erhöht die brechende Kraft in höherem Grade als die Dichte.

Fasst man das Resultat dieser Betrachtungen zusammen, so ergibt sich, dass bei Körpern gleicher empirischer Zusammensetzung, bei welchen die Isomerie nicht auf verschiedener Beanspruchung der Valenz, sondern nur auf einer andern Atomgruppierung beruht, dass bei solchen Substanzen die

Fortpflanzung des Lichtes einfach nur von der Stoffmenge abhängt, welche sich in einem gegebenen Raume vorfindet. Je dichter dieser Stoff ist, desto mehr wird der Lichtstrahl von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt.

Die brechende Kraft der Körper, welche sich betreffs ihres Sättigungsgrades unterscheiden, ist dagegen auch hiervon und also nicht allein von ihrer Dichte abhängig.

Isomere Substanzen, in denen keine mehrfachen Anziehungen von Atomen vorkommen, oder gleich viele und gleicher Art, müssten nach dem vorher Gesagten bei gleicher Dichtigkeit optisch identisch sein.

Die thatsächliche Verschiedenheit der Brechungsindices solcher Isomeren beruht also wesentlich auf ihrer ungleichen Dichtigkeit, und diese Constante ist daher für Körper der erwähnten Art eine der allerwichtigsten.

Es wird daher gerechtfertigt erscheinen, wenn wir der Untersuchung der Beziehungen dieses Werthes zur chemischen Constitution besondere Sorgfalt zuwenden. — Da, wie erörtert wurde, die brechenden Kräfte dieser Substanzen ihren Dichtigkeiten proportional sind, so bestehen alle Beziehungen, welche sich im Nachstehenden zwischen der Dichte und der Atomgruppierung solcher Verbindungen ergeben werden, auch zwischen der lichtbrechenden Kraft und der chemischen Constitution.

In diesem Aufsätze sollen vorzugsweise die Körper der Fettreihe betreffs ihrer physikalischen Constanten verglichen werden, in einer späteren Mittheilung werde ich das Verhalten von Substanzen anderer Reihen erörtern. —

Die folgende Tabelle enthält die Dichte und einen der vier beobachteten Brechungsindices, μ_{α} , der in den vorbergehenden Tafeln angeführten Fettkörper.

Ueberblickt man die Columnen, welche die Dichte oder den Brechungsindex der in dieser Tabelle verzeichneten 21 Körper enthalten, so ergiebt sich sofort die merkwürdige Erscheinung, dass ausnahmslos beide Constanten der normalen und primären Verbindungen grösser sind, als die der übrigen Isomeren.

Die Brechungsindices der Isomeren differiren, wie man sieht, in der Regel um mehrere Einheiten der dritten Decimale. Die Dichte dieser Körper unterscheidet sich aber fast durchgebends schon in der zweiten. Da beide Constanten bis auf vier Decimalen genau ermittelt wurden, so kann die Summe aller Fehlerquellen, namentlich auf die Differenzen der Dichte, von keinem wesentlichen Einfluss sein.

Tabelle III.

		d_4^{20}	μ_a
$C_2 H_4 Cl_2$	Aethylenchlorid . . .	1.2521	1.44189
	Aethylidenchlorid . . .	1.1743	1.41423
$C_3 H_8 O$	Propylalkohol	0.8044	1.38345
	Isopropylalkohol . . .	0.7887	1.37569
$C_3 H_6 O$	Propylaldehyd	0.8066	1.36157
	Aceton	0.7920	1.35715
$C_3 H_7 Br$	Propylbromid	1.3520	1.43128
	Isopropylbromid . . .	1.3097	1.42230
$C_3 H_7 J$	Propyljodid	1.7427	1.50082
	Isopropyljodid	1.7033	1.49519
$C_4 H_{10} O$	Normaler Butylalkohol .	0.8099	1.39712
	Isobutylalkohol	0.8062	1.39395
	Trimethylcarbinol . . .	0.7864	1.38572
$C_4 H_8 O$	Butylaldehyd	0.8170	1.38222
	Isobutylaldehyd	0.7938	1.37094
$C_4 H_8 O_2$	Buttersäure	0.9587	1.39578
	Isobuttersäure	0.9490	1.39093
$C_4 H_7 Cl O_2$	Butyrylchlorid	1.0277	1.40971
	Isobutyrylchlorid	1.0174	1.40551
$C_4 H_9 J$	Normales Butyljodid . .	1.6166	1.49601
	Isobutyljodid	1.6056	1.49192

Vergleicht man zunächst die Derivate des Propane, so ergibt sich, dass die primären sämmtlich ein grösseres specifisches Gewicht besitzen als die secundären oder Isopropylabkömmlinge, und diese Regel ist in der allgemeinen Erscheinung begründet, dass von isomeren Körpern derjenige die grösste Dichte besitzt, welcher aus einer ununterbrochenen Kette von Kohlenwasserstoffresten besteht.

Den näheren Nachweis dieses Satzes wird man in den Annalen finden, hier bemerke ich nur, dass die Dichte der Säuren stets grösser ist als die der isomeren Ester und ebenso die Dichte der Alkohole

grösser als die der isomeren Aether. Dasselbe gilt, nach dem früher Gesagten, auch für die brechenden Kräfte.

Nach den Propylverbindungen ist in der Tabelle III eine Anzahl von Butylderivaten angeführt.

Es geht aus dem Vergleich dieser 21 Körper übereinstimmend hervor, dass von isomeren Substanzen diejenige das grösste spezifische Gewicht besitzt, deren Kohlenstoffskelett sich in einer ununterbrochenen graden Linie erstreckt, und die Dichte wird um so kleiner, je mehr sich die Molekel verzweigt.

Es drängt sich nun die Frage auf, ob solche Beziehungen, wie sie hier zwischen der Raumerfüllung und der brechenden Kraft isomerer Körper gleichen Sättigungsgrades und andererseits der Anordnung ihrer Atome nachgewiesen wurden, nicht auch bei andern physikalischen Eigenschaften stattfinden.

In der That besteht derselbe Zusammenhang auch zwischen der chemischen Constitution und dem Siedepunkt jener Verbindungen.

Die isomeren Körper in der Tabelle III sind so geordnet, dass zuerst der primäre, dann der secundäre und zuletzt der tertiäre angeführt ist, und in derselben Ordnung nehmen Dichte und Brechungsindices ab und fallen bekanntlich auch die Siedepunkte.

Die einzigen Isomeren von den hier verzeichneten 21 Körpern, bei welchen der Siedepunkt nicht in derselben Reihenfolge steht, wie Dichte und Brechungsindices, sind Propylaldehyd und Aceton:

	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}
C_3H_6O { Propylaldehyd	47—48 ⁰	0.8066	1.36157
Aceton	56.5 ⁰	0.7920	1.35715.

Die Analogie, welche zwischen Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex aller übrigen Aethan-, Propan- und Butanabkömmlinge besteht, zeigt sich auch bei anderer Art von Isomerie. So ist im Vorhergehenden erwähnt worden, dass die Alkohole eine grössere Dichte und brechende Kraft besitzen als die isomeren Aether und ebenso die Säuren grössere als die Ester derselben empirischen Zusammensetzung, und es ist bekannt, dass die Siedepunkte der Alkohole und Säuren gleichfalls höher sind als die der isomeren Aether und Ester.

Es scheint demnach eine Regel zu sein, dass bei isomeren Körpern gleichen Sättigungsgrades Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices sich analog verhalten.

Der merkwürdige Zusammenhang, welcher zwischen dem Siedepunkt, der Dichte, den Brechungsindices der flüssigen organischen Körper und ihrer chemischen Constitution besteht, brachte mich naturgemäss auf den Gedanken, auch die andern bisher untersuchten physikalischen Aeusserungen in dieser Hinsicht einem vergleichenden Studium zu unterziehen, und es ergab sich in der That, dass zu den schon erwähnten Constanten zunächst auch die Transpirationszeit in einfacher Beziehung steht.

Durch die Untersuchungen von Graham ¹⁾, Rellstab ²⁾ und Guerout ³⁾ ist nachgewiesen worden, dass die Durchflusszeiten der Flüssigkeiten bei der Fortbewegung in Capillargefässen, in homologen Reihen mit den Molekulargewichten wachsen.

Durch eine neuere Arbeit von Pribram und Handl ⁴⁾ ist jenes Resultat bestätigt und ferner gezeigt worden, dass Substanzen von gleichem Molekulargewicht aber verschiedenartiger chemischer Constitution sehr ungleiche Durchflusszeiten beanspruchen.

Die folgenden kleinen Tabellen enthalten die von den letztgenannten Forschern angegebene Transpirationszeit einiger isomerer Verbindungen nebst den übrigen, theils von Landolt, theils von mir bestimmten Constanten dieser Körper:

		Transpirationszeit für molekul. Mengen	Siedepunkt	d_4^{20}	μ_a
C_3H_8O	Norm. Propylalkohol	630.4	97°	0.8044	1.3835
	Isopropylalkohol . . .	442.7	82°	0.7887	1.3757
$C_4H_8O_2$	Buttersäure . . .	516.0	162°	0.9587	1.3958
	Isobuttersäure . . .	418.0	153°	0.9490	1.3909
C_7H_7Cl	Benzylchlorid . . .	531.8	176°	1.1070	—
	Chlortoluol (para) . . .	373.5	160°	1.0800 ⁵⁾	—

Die Transpirationszeit von molekularen Mengen der hier verzeichneten Isomeren ist, wie man sieht, um so grösser, je höher Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex der Verbindung.

Es wurde vorhin erwähnt, dass diese Constanten der Fettsäuren grösser sind als diejenigen isomerer Ester, und das Gleiche ergibt sich auch für die Transpirationszeit:

¹⁾ Graham, Philos. Transact. 1861, S. 373.

²⁾ Rellstab, Inaug.-Dissert., Bonn 1868.

³⁾ Guerout, Compt. rend. Bd. 81, S. 1025 und Bd. 83, S. 1291.

⁴⁾ Richard Pribram und Al. Handl, Wien. Acad. Ber. Bd. 78, S. 113 und Bd. 80, S. 17.

⁵⁾ d bei 14°, Limpricht, Liebig's Annal. 139, 303.

		Transpirationszeit für molek. Mengen bei 15°	Siede- punkt	d_{4}^{20}	μ_{α}
$C_3H_6O_2$	Propionsäure . . .	269.0	140.7°	0.9946	1.3846
	Aethylformiat . . .	119.9	55°	0.9064	1.3580
	Methylacetat . . .	113.8	55°	0.9039	1.3592
$C_4H_8O_2$	Buttersäure . . .	516.0	162°	0.9587	1.3958
	Propylformiat . . .	164.0	81°	—	—
	Aethylacetat . . .	155.0	77°	0.9007	1.3707
$C_5H_{10}O_2$	Valeriansäure . . .	842.0	175°	0.9298	1.4022
	Isobutylformiat . . .	260.0	96.5°	—	—
	Methylbutyrat . . .	213.6	96°	0.8962	1.3869
	Propylacetat . . .	187.0	101°	0.8856	1.3824

Wie man bemerkt, unterscheiden sich die entsprechenden Constanten der isomeren Ester viel weniger von einander, als von den Constanten der ihnen isomeren Säuren.

In den vorhergehenden Betrachtungen wurde auch erwähnt, dass Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices der Alkohole grösser sind, als die der isomeren Aether, und in derselben Weise scheint sich auch die spezifische Zähigkeit dieser Körper zu verhalten:

		Transpirationszeit für molek. Mengen bei 13°	Siede- punkt	d_{4}^{20}	μ_{α}
$C_4H_{10}O$	Isobutylalkohol . . .	1016.0	108°	0.8020	1.3939
	Athyläther . . .	78.6	35.5°	0.7157	1.3511.

Die hier angeführten Zahlen lassen zur Genüge erkennen, dass die Transpirationszeit der flüssigen organischen Verbindungen mit der übrigen physikalischen Beschaffenheit derselben im engsten Zusammenhang steht.

Es ist demnach höchst wahrscheinlich eine allgemeine Regel, dass von isomeren Körpern eine gleiche Anzahl von Molekeln zum Durchfliessen einer Capillare um so mehr Zeit gebraucht, je höher Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices der Verbindung; dass somit die spezifische Zähigkeit der organischen flüssigen Substanzen zu deren chemischer Constitution in desselben Beziehung steht, wie ihre übrigen physikalischen Constanten.

Im Vorhergehenden wurde unter anderm nachgewiesen, dass die Constanten der normalen und primären Fettkörper grösser sind, als der Isoverbindungen, der secundären und tertiären. Das Gleiche wird sich voraussichtlich auch für die spezifische Zähigkeit ergeben und in der That liegen bereits einige Versuche vor, welche diesen

Satz bestätigen. So ist z. B. die molekulare Transpirationszeit des Propylalkohols, wie aus der ersten Tabelle dieses Abschnitts zu ersehen ist, grösser als des Isopropylalkohols und ebenso die Transpirationszeit der Buttersäure grösser als die der Isobuttersäure.

Dass übrigens die Correlation der physikalischen Eigenschaften nicht allein bei den Körpern der Fettreihe stattfindet, geht daraus hervor, dass auch bei den Isomeren Benzylchlorid und Chlortoluol sämtliche Constanten der Grösse nach in derselben Reihenfolge stehen.

Es mag nun schliesslich noch der Frage Erwähnung geschehen, wie sich das spezifische Volumen der Körper zu ihren übrigen physikalischen Constanten verhält. Hierüber lässt sich leider nur wenig Experimentelles anführen, da das vorhandene Beobachtungsmaterial weder zahlreich genug, noch auch immer genügend genau ist.

Durch die Arbeiten Hermann Kopp's wissen wir zunächst, dass der Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel ihr Atomvolumen mit der Art ihrer Bindung ändern. Ein Gleiches ist später von H. L. Buff ¹⁾ für das Atomvolumen des Kohlenstoffs nachzuweisen versucht worden. Er zeigte, dass eine Anzahl von „ungesättigten“ Verbindungen ein grösseres Molekularvolumen besitzen, als sich aus den von Kopp ermittelten Constanten für die Elemente berechnet:

		Molekularvolumen			
		Gefunden	Beobachtet	Berechn.	Differenz.
Dichloräthylen	$C_2H_2Cl_2$	79.9	Kopp	78.6	1.3
Perchloräthylen	C_2Cl_4	115.4	„	113.2	2.2
Amylen	C_5H_{10}	111.24—112.47	Buff	110	1.24—2.47
Diallyl	C_6H_{10}	126.7—127	„	121	5.7—6
Valerylen . . .	C_3H_8	103.27—104.48	„	99	4.27—5.48.

Wie man sieht, erhöht eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome das Molekularvolumen ungefähr um zwei Einheiten und zwei doppelte Bindungen um circa vier. — Aus diesen Zahlen scheint demnach die bemerkenswerthe Thatsache hervorzugehen, dass der Einfluss der Kohlenstoffdoppelbindung auf das Molekularvolumen proportional ist demjenigen auf die Molekularrefraktion.

Aus der neulich (im Juni) erschienenen Fortsetzung der Untersuchungen von T. E. Thorpe ²⁾ über das Molekularvolumen der Körper ersehe ich, dass die eben geäusserte Ansicht über die Wechselbeziehung von Molekularvolumen und Molekularrefraktion — welche ich bereits in der im April an die Liebig'schen Annalen eingesandten Abhandlung (Bd. 203, S. 278) ausgesprochen hatte — auch von

¹⁾ Liebig's Annalen, Suppl. 4, S. 129 und diese Berichte IV, 647.

²⁾ Journ. of the Chem. Society, London, 1880, p. 379.

Hrn. Thorpe getheilt wird, ohne dass diesem Forscher meine letztgenannte Publikation schon bekannt sein konnte. Derselbe macht nämlich ebenfalls darauf aufmerksam, dass der von mir nachgewiesene Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und molekularem Brechungsvermögen der Körper sich vermuthlich auch bezüglich ihres Molekularvolumens ergeben wird, und begründet diese Anschauung durch Anführung einer Reihe von Thatsachen.

Er weist unter Anderm nach, dass sich nach Beobachtungen von Kopp die Benzolderivate betreffs ihres Molekularvolumens, wie auch bezüglich ihrer Molekularrefraktion, von den gesättigten Körpern unterscheiden. Während indessen Buff nachzuweisen versuchte, dass das Molekularvolumen der ungesättigten Verbindungen grösser ist als das nach Kopp berechnete, würden nach den Bestimmungen dieses Forschers das Benzol und seine Abkömmlinge ein kleineres Molekularvolumen (also eine grössere Molekulardichte) besitzen, als sich aus den empirischen Formeln dieser Substanzen ergibt:

	Molekularvolumen		Diff.
	Gefunden	Berechnet	
Benzol	95.9	99.0	3.1
Phenol	103.6	106.8	3.2
Benzylalkohol . . .	123.7	128.8	5.1
Benzoësäure	126.9	130.0	3.1
Benzaldehyd	118.4	122.2	3.8
Cymol	183.5	187.0	3.5.

Welche der beiden einander geradezu entgegengesetzten Anschauungen der Wirklichkeit entspricht, d. h. ob das Molekularvolumen oder die Molekulardichte durch mehrfache Bindung des Kohlenstoffs wächst, ist heute zu entscheiden unmöglich. Diese wichtige Frage kann offenbar nur durch ein neues und umfangreiches Beobachtungsmaterial beantwortet werden. Das aber scheint aus allen bisher vorliegenden Untersuchungen hervorzugehen, dass das Molekularvolumen der ungesättigten Körper, ebenso wie dies für die Molekularrefraktion nachgewiesen ist, ein von den gesättigten Substanzen abweichendes Verhalten zeigt.

Das Molekularvolumen ist ferner nicht allein abhängig von dem Sättigungsgrade der Verbindungen, sondern es wird — wie ich dies in der vorliegenden Abhandlung an vier anderen physikalischen Constanten nachgewiesen habe — auch bei gleicher Beanspruchung der Verwandtschaftskraft, noch von der Anordnung der Atome beeinflusst.

So ist z. B. nach Beobachtungen von Thorpe das Molekularvolumen des Aethylen-Chlorids, -Bromids und -Chlorojodids erheblich kleiner, als sich aus den von Kopp gegebenen Werthen für das Atomvolumen der Elemente berechnet:

	Gefunden	Berechnet	Differenz
Aethylen-Chlorid	85.3	89.5	4.2
- -Bromid	97.1	99.5	2.4
- -Chlorojodid	101.0	104.2	3.2.

Das Molekularvolumen der Körper muss daher von ihrer chemischen Constitution abhängig sein. Dasselbe ist nach Thorpe in der That verschieden für die Isomeren Anilin und Picolin, deren Molekularrefraktion, nach Bestimmungen von Gladstone¹⁾, ebenfalls ungleich ist:

	Molekularvolumen	Molekularrefraktion
Anilin	106.4	51.1
Picolin	111.5	47.7.

Dass die Anordnung der Atome auf das Molekularvolumen von Einfluss ist, geht also aus allen hier angeführten Untersuchungen übereinstimmend hervor. Der von Kopp ausgesprochene Satz, dass das Molekularvolumen isomerer Körper gleich sei, ist daher jedenfalls nicht allgemein gültig und wenn er für gewisse Körperklassen, z. B. isomere Ester, wirklich zutrifft, so kann ihm doch unzweifelhaft nur eine beschränkte Gültigkeit zuerkannt werden.

Es scheint dies auch aus der Regelmässigkeit des spezifischen Gewichts isomerer Verbindungen hervorzugehen, welche wir in dieser Abhandlung nachgewiesen haben.

Da beispielsweise sich ergeben hat, dass von isomeren Substanzen die normale und primäre ausnahmslos die grösste Dichte besitzt, so lässt sich erwarten, dass diese Erscheinung sich nicht nur bei 20°, sondern auch bei anderen Temperaturen zeigen wird. Ob dasselbe auch bei gleichen Dampfspannungen, also bei den entsprechenden Siedetemperaturen, stattfindet, kann allerdings nur experimentell entschieden werden. So unterscheidet sich in der That nach Beobachtungen von Thorpe die Dichte des Aethylenchlorids von derjenigen des Aethylidenchlorids bei ihren respectiven Siedepunkten in gleichem Sinne, wie dies nach meinen Messungen bei 20° stattfindet. Das spezifische Gewicht der symmetrischen Verbindung ist in beiden Fällen das grössere, das Molekularvolumen des Aethylenchlorids ist demnach kleiner als dasjenige des Aethylidenchlorids:

	Specif. Gewicht		Specif. Volumen
	bei 20°	beim Siedepunkt	
Aethylenchlorid	1.2521	1.1564	85.34
Aethylidenchlorid	1.1743	1.1092	88.96.

Sollte sich diese Uebereinstimmung des spezifischen Gewichts bei gleichen Temperaturen und gleichen Dampfspannungen allgemeiner bestätigen, so würde von isomeren Verbindungen gleichen

¹⁾ Journ. of the Chem. Society, May 1870.

Sättigungsgrades die Molekulardichte derjenigen sich als die grössere ergeben (ihr Molekularvolumen also als das kleinere), deren Siedepunkt, spezifisches Gewicht, Brechungsindices und Transpirationszeit die grösseren sind.

Es ist das allerdings bisher nichts mehr als eine Vermuthung, welche indessen, wie ich glaube, einige Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Aus den vorstehenden Betrachtungen geht hervor, dass zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körper einerseits und ihrer Atomgruppierung andererseits ein inniger Zusammenhang besteht. Derselbe wurde hier an drei Arten von Constanten experimentell genügend nachgewiesen — nämlich für die Dichte, die lichtbrechende Kraft und den Siedepunkt — und für zwei andere: die Transpirationszeit und das Molekularvolumen ist die Wahrscheinlichkeit gleicher Beziehungen mehr oder weniger begründet worden.

Einen Versuch, diesen Zusammenhang chemischer und physikalischer Beziehungen zu erklären, wird man in den Annalen finden.

Die Erkenntniss der erörterten Beziehungen zwischen der chemischen Constitution der Körper und ihren physikalischen Eigenschaften hat natürlich nicht allein theoretisches Interesse, sondern wird auch auf praktischem Felde ihre Früchte tragen.

Es ist ersichtlich, dass man zunächst die Dichte und die Brechungsindices der Körper zur Erforschung der Atomgruppierung wird benutzen können. Da zu solchen Messungen nur sehr geringe Quantitäten Substanz nothwendig sind (zur Ermittlung des Brechungsindex genügen wenige Tropfen), so werden diese beiden Constanten in manchen Fällen anwendbar sein, wo eine Bestimmung der Atomgruppierung auf anderem Wege, sei es an der ungenügenden Menge des Untersuchungsmaterials, sei es an der Zeretzlichkeit desselben bei der Destillation oder chemischen Einwirkung, scheitern würde.

Bei den Substanzen, in welchen, ihrer empirischen Formel gemäss, mehrfache Bindungen von Atomen vorkommen können, ist es, wie wir im Verlauf dieser Betrachtungen kennen gelernt haben, vorzugsweise die Molekularrefraktion, welche zur Erforschung der chemischen Struktur herangezogen werden kann, und in Fällen, wo diese Constante keine entscheidenden Resultate zu liefern vermag, also bei Untersuchung der Atomgruppierung von Isomeren gleichen Sättigungsgrades, da bieten andere Constanten so reichen Ersatz, dass je nach Gefallen bald die eine, bald die andere den chemischen Zwecken dienstbar gemacht werden kann. In der vorliegenden Abhandlung ist dies namentlich an den Körpern der Fettreihe nachgewiesen worden, es ist jedoch fast selbstverständlich, dass dieselben Erscheinungen sich auch in an-

deren Reihen zeigen werden. Die isomeren Benzolderivate, z. B. die vier Körper von der empirischen Formel C_7H_7Cl : Benzylchlorid, Ortho-, Meta- und Para-Chlortoluol werden gleiche Molekularrefraktion besitzen, da die Art und Zahl der in diesen Substanzen vorkommenden mehrfachen Atombindungen gleich ist. Aber ihre Siedepunkte, Dichten, Brechungsindices, Transpirationszeiten und wahrscheinlich auch ihre Molekularvolumina sind verschieden und diese Constanten werden daher zur Unterscheidung dieser Körper dienen können.

Da nun, wie wir gesehen haben, alle physikalischen Eigenschaften zu einander in einfacher Beziehung stehen und sich daher gegenseitig controlliren, so wird der Bestimmung der chemischen Constitution, welche sich auf den Vergleich dieser Constanten stützt, ein Grad von Sicherheit ertheilt, wie er auf andere Weise kaum zu erreichen sein dürfte.

Eine der wesentlichsten Bedingungen zur erfolgreichen Einführung der physikalischen Untersuchungsmethode in die Chemie ist die Aufindung der Correlation zwischen den verschiedenen Aeusserungen des physikalischen Zustandes der Körper. Es handelt sich also darum, diese hier nachgewiesenen Wechselbeziehungen allseitig zu verfolgen, und sie werden sich gewiss am leichtesten enthüllen, wenn dieselben Fragen von verschiedenen Seiten zu lösen versucht, d. h. wenn dieselben Körper betreffs aller ihrer wichtigsten physikalischen Eigenschaften geprüft werden.

Lemberg (Oesterreich), im Juli 1880, k. k. technische Hochschule.

369. F. Fittica: Ueber neue Nitrophenole.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pirner.)

Die früher¹⁾ von mir veröffentlichten Untersuchungen über ein viertes Mononitrophenol habe ich in der Folge durchaus bestätigen können. Ich habe nur noch hinzuzufügen, dass der Siedepunkt des neuen Körpers von mir nicht genau bestimmt werden konnte, da er bei dieser Temperatur eine partielle Umwandlung in das gewöhnliche Orthonitrophenol erleidet; er liegt indess ungefähr bei 205°. Bei Sommer-temperatur bleibt das neue Nitrophenol sehr lange flüssig, ohne dass man ihm in diesem Zustande eine Verunreinigung (etwa mit Phenol) nachweisen könnte.

Was das vierte Amidophenol insbesondere betrifft, so kann ich darüber jetzt ausführlicher mittheilen. Am vortheilhaftesten geschieht die Darstellung desselben (wie ich schon früher erwähnte) mittelst des

¹⁾ Diese Berichte XIII, 711.