

$$0.95 \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{4} \text{ Alkohole} \\ \mathbf{9} \text{ Alkoholamide} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{2} \text{ (Weinsäure? u. s. w.)} \\ \mathbf{5} \text{ Kohlehydrate} \\ \mathbf{6} \text{ Mannitderivate. Viele Alkaloide.} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{5} \text{ Dextrose} \\ \mathbf{6} \text{ Rohrzucker u. s. w.} \end{array} \right.$$

Die Constante **0.95** gehört also der ganzen „Classe“ von Verbindungen; die hervorgehobenen Zahlen (**4** und **9**) geben die „Familien“, die weniger hervorgehobenen Zahlen (**2**, **5**, **6**) die „Gattungen“ an, während die kleinsten Zahlen die „Arten“ und „Varietäten“ bezeichnen.

Es ist auffallend, dass die Faktoren der Gattungen der Kohlehydrate und Mannitderivate eben der Anzahl von Alkoholhydroxylen entsprechen und das Entsprechende ist mit den angeführten Amidverbindungen der Fall, indem sie alle den Faktor 1 haben und auch alle nur eine Amidgruppe an Alkoholradicale gebunden haben. Zu den Amidverbindungen gehören vielleicht als eine andere Gattung die Eiweissstoffe, deren Molekularformel es wohl nach dem oben Entwickelten nicht sehr schwierig sein wird zu bestimmen, und wenn die eben berührte Identität der Faktoren mit der Anzahl resp. der Alkohol- und Amidgruppen sich als gesetzmässig zeigt, wird es wohl auch möglich werden, die Anzahl von Amidgruppen in dem Eiweissmolekül zu finden. Es ist natürlich der Fall nicht ausgeschlossen, dass Alkohol- und Amidgruppen zusammen aktiv auftreten können, was freilich die Aufgabe compliciren würde.

In der Reihe der Kohlehydrate habe ich gezeigt, wie die laufenden Faktoren den verschiedenen Kohlehydraten und deren Modificationen entsprechen. In der Reihe der Albuminstoffe ist dasselbe der Fall, das Gesetz der Multipla tritt hier bei dem ersten Anblick deutlich hervor, und es wird die Auffindung des Faktors, welcher die „Gattung“ bestimmt, hierdurch bedeutend erleichtert. Ich werde später zeigen, wie auch die inaktiven Stoffe, so wie Säuren, organische und anorganische, ja selbst die Metalle auf die Grössen des molekularen Drehungsvermögens ihren multiplicirenden Einfluss ausüben.

Kopenhagen, den 10. December 1880.

### 537. J. V. Janowsky: Ueber optische Constanten.

[Mittheilung aus dem analyt. Laborat. der k. k. höheren Staatsgewerbeschule.]  
(Eingegangen am 6. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Arbeit über chemische Constanten, die ich in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Jahrgang 1878, 1880 — I. und II. Folge) veröffentlichte, habe ich unter Anderem

auch das Refraktionsvermögen der organischen Verbindungen mit besonderer Berücksichtigung der Isomerien in den aromatischen Gruppen besprochen und diesbezügliche Versuchsreihen im Märzheft und Juniheft<sup>1)</sup> angeführt. Im Septemberheft dieser Berichte hat Herr Brühl eine Arbeit veröffentlicht<sup>2)</sup>, welche bezüglich meiner Beobachtungen, soweit sie dieselben Substanzen betreffen, im Einklange stehen, aber in den Folgerungen aus den Resultaten der Beobachtung meinen Ansichten entgegenstehen. Es sei mir gestattet ein kurzes Resumé meiner Arbeiten zu geben, um meine Ansichten darzulegen.

Ich habe in der oben citirten Abhandlung schon aus rein physikalischen Gründen den Schluss gezogen, dass die innere Anordnung der Atomgruppen im Molekül einen wesentlichen Einfluss auf den Refraktionsexponenten besitzen müsse und dass dies bei allen Isomeren auch der Fall sein müsse, also auch bei Isomeren, die eine gleiche Sättigung oder Bindung besitzen.

Wir nehmen allgemein an, dass Körper, die isomer sind, sich durch ihre Atomgruppen, d. h. durch die relative Stellung der Atome im Molekül unterscheiden. Ist nun eine räumlich verschiedene Lage zugegeben, so involviret dies eine verschiedene Gruppierung des Aethers, was ja auch durch die Circularpolarisation isomerer Substanzen nachgewiesen wird, — daraus folgt nun weiter, dass der Brechungsindex nicht gleich sein kann, wenn eine verschiedene Aethervertheilung zwischen ihren Atomen existirt, da der Brechungsindex das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im Aether zweier Medien ist. Auch Herr Brühl hat die Behauptung aufgestellt, dass Isomere ein ungleiches Refraktionsvermögen besitzen, aber zugleich bemerkt, dass die Grösse  $M \left( \frac{n-1}{d} \right)$ <sup>3)</sup> für Isomere von gleicher Sättigung gleich oder nahezu gleich ist. Ich kann meistentheils keinen physikalischen Unterschied in der Valenz der Verbindungen bezw. in der Sättigung derselben sehen und glaube, dass auch, falls eine Verschiedenheit der Atomgruppierung zugegeben werden muss, eine Verschiedenheit des Brechungsindex sich von selbst ergibt und dass, insofern gesetzmässige Beziehungen zwischen der Grösse  $M \left( \frac{n-1}{d} \right)$  und der Natur der Verbindung obwalten, auch diese Grösse bei sich änderndem  $n$  geändert werden muss. Aber ich bemerke und will auch unten versuchen zu beweisen, dass die Beziehungen klarer aus dem Index selbst als aus der Grösse  $M \left( \frac{n-1}{d} \right)$  sich ergeben.

1) 1880, 539 u. ff.

2) Brühl, die Beziehungen u. s. w. s. diese Berichte XIII, 1119 u. 1520.

3) Diese Berichte XIII, 1525 u. ff.

Ich fand, dass Isomere aromatischer Körper und zwar sowohl bei externer wie interner Isomerie (wie Ortho- und Parapräparate oder Chlortoluol und Benzylchlorid) ungleiche Brechungsexponenten besitzen und dass die Differenz der Brechungsexponenten eine gesetzmässige ist.

Ich bemerke vor Allem, dass ich selbstverständlich die Präparate selbst erzeugt und nur bei denen, die praktischer aus gereinigtem Rohmaterial erzeugt werden, mich der reinsten im Handel vorkommenden Stoffe bediente, deren Reinheit dann analytisch und eventuell synthetisch constatirt wurde, dass der Index für die Linie D und die Beobachtungen bei gleichen Temperaturen ausgeführt sind. Ich fand z. B.:

	$n_d$		$n_d$
für Orthobromtoluol	= 1.5544	Orthochlortoluol	= 1.52302
Parabromtoluol	= 1.5665	Benzylchlorid	= 1.53601,

woraus hervorgeht, dass die Brechungsexponenten selbst derjenigen Isomeren ungleich sind, welche gleiche Sättigung besitzen.

Ich lasse nun, um allen Missverständnissen vorzubeugen, einige Beobachtungen folgen, die das Gesagte beweisen, und verweise bezüglich der anderen auf die Originalabhandlung in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie.

	$n_d$		$n_d$
Aethylbenzol	= 1.49700	Benzylchlorid	= 1.53601
Paraxylol	= 1.49252	Orthochlortoluol	= 1.52302
Benzylalkohol	= 1.53875	Methylen	= 1.49300
Parakresol	= 1.54201	Cumol	= 1.50230

aber auch bei anderen Reihen zeigt sich eine Differenz der Indexe:

Propylalkohol	= 1.3865	Buttersäure	= 1.4015
Isopropylalkohol	= 1.3780	Isobuttersäure	= 1.3962 u. a. m.

Diese Differenzen erscheinen vereinzelt unbedeutend und gewinnen ihre Bedeutung erst durch ihre Regelmässigkeit.

Um diese Regelmässigkeit hervorzuheben wähle ich z. B. die Differenz zwischen dem Refraktionsexponenten des Benzols und Toluols<sup>1)</sup>.

Benzol — $n_d$	1.4990	bei 21° C.	1.5034	bei 16° C.
Toluol — $n_d$	<u>1.4934</u>		<u>1.4978</u>	
	0.0056		0.0056.	

Dieselbe Differenz zeigt sich auch bei den Derivaten.

Orthobrombenzol $n_d$	= 1.5599	Nitrobenzol	= 1.5527
Orthobromtoluol $n_d$	= <u>1.5544</u>	o-Nitrotoluol	= <u>1.5471</u>
	0.0055		0.0056.

<sup>1)</sup> Ich habe in der oben citirten Abhandlung gezeigt, dass die Differenz für verschiedene Temperaturen nicht ganz gleich ist, dass aber durchschnittlich der Werth 0.0056 ist.

Die Differenzen der Exponenten zeigen eine Uebereinstimmung bei gleichwerthiger Substitution der Kohlenwasserstoffe durch Radikale.

$n_d$			
Z. B. Brombenzol	= 1.5599	o-Bromtoluol	= 1.5544
Benzol	= <u>1.4990</u>	Toluol	= <u>1.4934</u>
Diff.	0.0609	Diff.	0.0610
Nitrobenzol	= 1.5527	o-Nitrotoluol	= 1.5471
Benzol	= <u>1.4990</u>	Toluol	= <u>1.4934</u>
	0.0537		0.0537
o-Chlorbenzol	= 1.5275	o-Chlortoluol	= 1.5230
Benzol	= <u>1.4990</u>	Toluol	= <u>1.4934</u>
	0.0285		0.0296 <sup>1)</sup>

Die Differenzen sind ungleich, wenn das Radikal in den Kern oder die Seitenkette eintritt, z. B.

o-Chlortoluol	= 1.5230	Benzylchlorid	= 1.53601
Toluol	= <u>1.4934</u>	Toluol	= <u>1.49340</u>
	0.0296		0.04261.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um die Richtung meiner Arbeit zu beurtheilen.

Wie bekannt, hat man aber früher den Ausdruck  $\frac{n^2-1}{d}$  und noch jetzt den Ausdruck  $\frac{n-1}{d}$  berechnet, um den Einfluss desselben auf die Natur der Verbindungen zu bestimmen — und später den Ausdruck  $M \left( \frac{n-1}{d} \right)$ , wobei M das Molekulargewicht der Substanz in gasförmigem Zustande bedeutet.

Für Benzol ergibt sich das molekulare Refraktionsvermögen bei 15° C. 44.38  $\left( M \frac{n-1}{d} \right)$ , für Toluol = 52.65 die Differenz ist hier über 8.2.

Der Fall gestaltet sich wesentlich anders, wenn wir es mit Isomeren zu thun haben, die offenbar dasselbe Molekulargewicht besitzen, da auch bei grösseren Differenzen der Refraktionsexponenten durch die rein arithmetische Operation das Resultat undeutlich wird. Die Differenz der Werthe  $\left( \frac{n-1}{d} \right) M$  wird scheinbar so klein gegen die ganze Zahl, dass dieselbe nicht berücksichtigt wird<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Dass die Differenz hierbei etwas grösser ist, schreibe ich der Schwierigkeit der Reindarstellung des Monoorthochlortoluols zu.

<sup>2)</sup> Da in beiden Gruppen auch die Dichten annähernd in demselben Maasse sich ändern als die Exponenten.

Als Beispiel sei:

Propylalkohol dessen $n_d = 1.3865$ ( $15^\circ$ )	$n_\alpha = 1.38345$ <sup>1)</sup>
Isopropylalkohol $n_d = 1.3780$	$n_\alpha = 1.37569$
0.0085	0.00776.

Nimmt man auch die zweite, also geringere Differenz zu Grunde, so ergibt sich für Propylalkohol  $M \left( \frac{n-1}{d} \right) = 28.6014$

$$\text{Isopropylalkohol} = 28.578,$$

also offenbar gleiche Werthe, d. h. der Einfluss der Verschiedenheit der Atomgruppierung ist hier nicht sichtbar, weshalb man, unter der Voraussetzung, dass die Constante  $M \left( \frac{n-1}{d} \right)$  einen Einblick in die Struktur des Moleküls gewährt, zu dem Schlusse kommt, dass das Molekularrefraktionsvermögen gleich ist und somit bei Isomeren durch die Lagerung der Atome keine Aenderung erfährt. Dass der Schluss auch einer arithmetischen Täuschung unterliegt, ist klar. Und aus diesem Grunde habe ich bei meinen Arbeiten von dem Werthe abgesehen; aber noch andere Gründe zwangen mich dazu. Ich habe die Beobachtungen Müllers u. a. m. auch für Benzolderivate bestätigt gefunden<sup>2)</sup>, dass der Index  $n$  nicht nach derselben Curve abnimmt wie die Dichte bei zunehmender Temperatur, und gezeigt, dass die Werthe  $\left( \frac{n-1}{d} \right)$  im Ganzen und Grossen nicht sehr verschieden, aber bei erheblichen Temperaturintervallen merklich schwankend werden, und deshalb beim Studium des Einflusses der Constitution des Moleküls auf das Brechungsvermögen den Factor fallen lassen und sich nur der Constante  $n$  — also des Refraktionsexponenten bedient.

In Folge dieser Erörterungen glaube ich auf den, in meiner oben citirten Abhandlung aufgestellten Sätzen beharren zu können; dieselben lassen sich kurz folgend fassen:

- 1) Der Refraktionsexponent (somit auch das Refraktionsvermögen) der Kohlenstoffverbindungen ist sowohl von der Zahl als von der Art der Lagerung der Atome im Molekül abhängig.
- 2) Isomere Substanzen zeigen ungleiche Brechungsexponenten.
- 3) Der Refraktionsexponent äquivalent der Elemente ist variabel (in ihren Verbindungen) und abhängig von der Qualität und Quantität der in dem Molekül vorhandenen Atome.

1) Nach Brühl's Bestimmung für  $d_{20}^\circ$  —.

2) Siehe a. a. O. 551 u. ff.

- 4) Bei aromatischen Verbindungen ist es selbst bei gleicher Qualität und<sup>1)</sup> Quantität des eintretenden Restes von Einfluss, ob derselbe im Kern oder die Seitenkette eintritt.
- 5) Ebenso besitzen die internen Isomeren ungleiche Exponenten<sup>2)</sup> nach der Stellung im Benzolkerne.

Schliesslich komme ich noch zu der Folgerung, dass der Exponent eines im flüssigen Aggregatzustande befindlichen Körpers von dem des Körpers im festen (auf gleiche Temperatur gerechnet) verschieden ist, und behalte mir vor über letztere Eigenthümlichkeit, die die Bestimmung der Molekülgewichtsänderung beim Uebergang eines Körpers in den andern Aggregatzustand zulässt, später zu berichten.

Reichenberg, 5. December 1880.

**538. August Bernthsen: Das hydroschweflige saure Natron und seine Verwendung zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs, des Kupfers, des Indigos und anderer Farbstoffe.** [3. Mittheilung aus dem Privatlaboratorium von A. Bernthsen in Heidelberg]. (Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hru. A. Pinner).

Durch Einstellen von Zinkstreifen in eine wässrige Lösung von schwefliger Säure erhält man bekanntlich eine gelbroth gefärbte Lösung, welche Indigosulfosäure energisch zu Indigoweißsulfosäure reducirt, aber sehr unbeständig ist und das Einfärbungsvermögen für Indigo schnell verliert. In dieser Lösung ist, wie dies 1869 von Schützenberger<sup>3)</sup> mitgetheilt wurde, eine besondere leicht zersetzliche Säure des Schwefels, die sogenannte hydroschweflige Säure<sup>4)</sup>, enthalten.

Leichter erhält man das Natriumsalz derselben, indem man eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsauren Natron mit Zinkstreifen oder -schnitzeln (auch Zinkstaub), unter Luftabschluss behandelt; dabei scheidet sich ein krystallinisches Salz, ein Zinknatriumsulfid ab, das

<sup>1)</sup> u. z. besitzen externe Isomerien einen grösseren Exponenten wie interne,

<sup>2)</sup> und Parapräparate, soweit ich sie untersucht, grössere Exponenten als Metapräparate.

<sup>3)</sup> Comptes rendus 69, 196.

<sup>4)</sup> Roscoe und Schorlemmer bezeichnen in ihrem „Ausführlichen Lehrbuch der Chemie“ die Säure als „unterschweflige Säure“, indem sie für die letztere den Namen „Thioschwefelsäure“, für ihre Salze die Bezeichnung „Thiosulfat“ ausschliesslich benutzen. Obgleich R. v. Wagner (Dingl. pol. J. 225, 383) diese Neuerung lebhaft unterstützt und sie auch von theoretischem Gesichtspunkt aus geeigneter erscheinen mag, ziehe ich doch vor, zur Vermeidung der sonst resultirenden zahllosen Verwechslungen die Schützenberger'sche Bezeichnung beizubehalten.