

Durch Messung der Verbrennungswärme des Methans, Aethans, Aethylens und Acetylens ermittelte Hr. Thomsen die Bildungswärme dieser vier Kohlenwasserstoffe. Auf Grund der so erhaltenen vier Zahlenwerthe baut nun derselbe eine höchst complicirte Theorie der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe auf, welche es gestatten soll, diese Werthe und ebenso die Verbrennungswärme aller Kohlenwasserstoffe von bekannter Constitution a priori zu berechnen. Die von Hr. Thomsen ermittelte Wärmetönung bei Bildung des Propans und Propylens stimmt mit seiner Theorie überein, dagegen liefert das Benzol eine Bildungswärme, welche der Theorie widerspricht, falls man für jenen Körper die übliche Constitution annimmt. Die gefundene Bildungswärme stimmt dagegen mit der theoretisch ermittelten, wenn man bei der Berechnung eine andere Constitution zu Grunde legt, nämlich annimmt, es seien in diesem Körper keine doppelten, sondern 9 einfache Bindungen der Kohlenstoffatome vorhanden. Hr. Thomsen schliesst daher, das Benzol besitze die letztgenannte Constitution.

Eine derartige Schlussfolgerung scheint mir denn doch nicht genügend begründet. Wenn eine Theorie, die auf vier Beobachtungen basirt, Resultate liefert, welche mit anderen Thatsachen und mit einer fast allgemein anerkannten Hypothese in Widerspruch stehen, so bedarf eine solche Theorie jedenfalls erst einer näheren Prüfung und erneuten experimentellen Bestätigung, ehe die Unrichtigkeit der ihr entgegenstehenden Anschauungen anerkannt werden könnte. Dass bloss zwei andere Beobachtungen diese Theorie bestätigen, ist meines Erachtens keine ausreichende Garantie ihrer Richtigkeit.

Lemberg (Oesterreich), im April 1881.

Chemisches Laborator. der k. k. techn. Hochschule.

#### 240. J. W. Brühl: Die optischen Untersuchungen des Herrn Janowsky.

(Eingegangen am 17. Mai; verlesen in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

In den Berichten der Wiener Akademie Bd. 81, S. 539 u. Bd. 82, S. 147, im Auszuge Bd. 13, S. 2272 der vorliegenden Zeitschrift, hat Hr. Janowsky eine Untersuchung veröffentlicht, deren experimenteller Theil ebenso wenig wie die hieraus gezogenen Schlussfolgerungen einer Berücksichtigung meinerseits bedurft hätten. Die Kritik meiner eigenen Arbeiten in dem letztgenannten Aufsätze nöthigt mich indessen zu einer Erwiderung.

Hr. Janowsky verwirft zunächst den auch von mir benutzten Ausdruck  $\frac{n-1}{d}$  für das spezifische Brechungsvermögen, ohne irgend welche Beweise für dessen Unbrauchbarkeit beizubringen, lediglich aus dem Grunde, weil diese Constante nicht absolut genau, d. h. nicht vollkommen von der Temperatur unabhängig sei. Statt dessen bedient er sich als Maass des Lichtbrechungsvermögens des Brechungsexponenten. — Dieser ist nun überhaupt gar kein constanter, sondern ein mit der Dichte der Körper durchaus variabler Werth, wie das Verhalten der Gase am augenfälligsten lehrt. Da sich nun die Dichte der flüssigen und auch der festen Substanzen mit der Temperatur in ganz verschiedener Weise ändert, so wird das Verhältniss ihrer Brechungsindices bei jedem Wärmegrad ein anderes sein. Hat man daher für eine bestimmte Temperatur gewisse Beziehungen zwischen den Indices zweier Körper gefunden, so haben diese Beziehungen nur für die betreffende Temperatur Gültigkeit, aber für keine andere, und sind daher von gar keiner allgemeinen Bedeutung. Es ist auch bisher noch keinem Sachverständigen eingefallen den Brechungsindex als Ausdruck für das Lichtbrechungsvermögen der verschiedenen Körper anzusehen, und Hr. Janowsky's unbestrittenes Verdienst bleibt es, der Erste gewesen zu sein, der auf diesen unglücklichen Gedanken gekommen ist.

Was nun Hr. Janowsky unter „Molekularrefraktionsvermögen“ verstanden wissen will, bleibt unklar, das Eine nur behauptet er, dass der von mir benutzte Werth  $P \left( \frac{n-1}{d} \right)$  eine arithmetische Täuschung sei. Er führt als Beweis die von mir mitgetheilten Beobachtungen für die beiden Propylalkohole an, für welche ich die Brechungsindices verschieden, die Molekularrefraktion dagegen gleich fand:

	$n_\alpha$	$P \left( \frac{n_\alpha - 1}{d} \right)$
Propylalkohol . . . .	1.38345	28.60
Isopropylalkohol . . . .	1.37569	28.58.

Hr. Janowsky geht nämlich von dem selbstverkündeten Dogma aus, dass die Molekularrefraktion unter allen Umständen von der Constitution der Körper abhängig sein müsse, weil die Brechungsindices von Isomeren immer verschieden sind. Die beobachtete Gleichheit der Molekularrefraktion erscheint ihm daher als etwas Unmögliches. Er übersieht hierbei, dass trotz ganz verschiedener Brechungsindices doch das Brechungsvermögen isomerer Verbindungen genau gleich sein kann, indem ja die Werthe  $n-1$  nur im Verhältniss der Dichtigkeiten  $d$  zu stehen brauchen, unter welchen Umständen die Constanten  $\frac{n-1}{d}$  und  $P \left( \frac{n-1}{d} \right)$  nothwendig identisch sein

müssen. Dies ist eben bei Isomeren gleichen Sättigungsgrades, wie Propyl- und Isopropylalkohol, der Fall. Beruht dagegen die Isomerie nicht allein auf einer verschiedenen Atomgruppierung, wie dies bei jenen Verbindungen stattfindet, sondern auf verschiedener Sättigung, so ist, was ich ebenfalls nachgewiesen habe, die Molekularrefraktion in der That verschieden. Folgende Beispiele lassen das erkennen:

		$P\left(\frac{n_D - 1}{d}\right)$
Allylalkohol . . . . .	} $C_3H_6O$	{ 27.88
Propylaldehyd . . . . .		
Acrolein . . . . .	} $C_3H_4O$	{ 26.38
Propargylalkohol . . . . .		
Allyläthyläther . . . . .	} $C_5H_{12}O$	{ 43.35
Valeral . . . . .		

Hr. Janowsky glaubt nun eine Entdeckung gemacht zu haben, indem er die Verschiedenheit der Brechungsindices von „wahren“ Isomeren, als welche er z. B. Buttersäure und Isobuttersäure, Propylbenzol und Isopropylbenzol bezeichnet, beobachtete. Aethylacetat und Methylpropionat sind nach Hrn. Janowsky ebenso wenig wie Mesitylen, Propylbenzol und Aethylmethylbenzol isomer, sondern nur metamer (Wien. Akad. Ber. 81, 545 und 82, 150). Er ist nun der Meinung, dass Gladstone und Landolt die Identität der Brechungsindices für Metamere, nicht aber für Isomere, nachgewiesen hätten, während sie in der That die Gleichheit für das spezifische und molekulare Brechungsvermögen, aber das gerade Gegenteil betreffs der Brechungsindices, nachwiesen. Es geht hieraus nur hervor, dass Janowsky die Abhandlungen, welche er citirt, niemals im Original gelesen hat. Da zwischen Isomeren und Metameren ein natürlicher Unterschied nicht besteht, so ist die vermeintliche Entdeckung des Hrn. Janowsky bereits vor 20 Jahren von jenen Forschern gemacht worden, welche die Verschiedenheit der Brechungsindices von Substanzen derselben empirischen Formel beobachteten.

Gehen wir jetzt zur Betrachtung des experimentellen Theils der Arbeiten des Hrn. Janowsky über.

Die Brechungsindices wurden von ihm nur für das Natriumlicht bestimmt. Ich habe bereits gezeigt (Ann. d. Chem. Bd. 200 S. 169 u. F.), dass bei stark zerstreuenen Körpern und zumal bei den Benzolderivaten, welche sämmtlich ein sehr bedeutendes Dispersionsvermögen besitzen, die Verwendung des rohen Brechungsindex zu irgend welchen Vergleichen ganz unstatthaft ist. Hr. Janowsky hat nun wesentlich Benzolverbindungen untersucht, und da seine Messungen sich einzig auf den Brechungsindex für das Natriumlicht beschränken, aus welchem sich der von der Dispersion unabhängige

Refraktionscoefficient nicht ermitteln lässt, so sind seine Zahlen überhaupt gar nicht unter einander vergleichbar. Eine Beziehung, die sich für zwei Substanzen ergeben hat, kann für zwei andere, homologe, wenn ihre Dispersion wesentlich verschieden ist, und das kommt gerade bei den Benzolderivaten sehr häufig vor, durch dieselbe total verändert und unter Umständen ganz umgekehrt werden. Was ferner für das Natriumlicht gefunden wurde, das kann sich für jede andere Lichtart ganz anders herausstellen. Schlüsse von allgemeinerer Bedeutung lassen sich daher aus den Beobachtungen Janowsky's in keiner Weise ableiten.

Ferner hat es der genannte Herr nicht einmal der Mühe werth erachtet, alle seine Beobachtungen bei ein und derselben Temperatur anzustellen, sondern sich einfach nach der jeweiligen Temperirung seines Arbeitsraumes gerichtet.

Da nun die Brechungsindices der Substanzen sich mit ihrer Temperatur ändern, und dieselbe bei den Versuchen ganz verschieden war, so sind die Zahlenwerthe auch aus diesem Grunde unter einander gar nicht vergleichbar.

Noch ist hier zu bemerken, dass sich Herr Janowsky zu seinen Messungen des Abbe'schen Refraktometers mit Doppelprisma bediente, welches Instrument zu wissenschaftlichen Bestimmungen nur eine sehr beschränkte Anwendung gestattet. Der zwischen den Flächen des Doppelprismas ausgebreitete Tropfen Substanz ist der Einwirkung der Luft, der Feuchtigkeitsanziehung, Oxydation und Verdampfung vollständig preis gegeben. Diese drei Fehlerquellen machen die Bestimmung des Brechungsindex in vielen Fällen ganz unsicher. Hierzu kommt noch die Unsicherheit betreffs der Temperatur der untersuchten Substanz hinzu. Hr. Janowsky macht sich die Sache allerdings sehr leicht. Wenn er bei niedrigen Temperaturen beobachten will, so trägt er seine Apparate und Präparate in ein nach Norden gelegenes Zimmer, welches, wie er sich ausdrückt, „eine ziemlich egale Temperatur von 6—6.5° besass“ (Wien, Akad. Ber. 81, 551). Wie er es bei Beobachtungen in höheren Temperaturen, z. B. bei Untersuchung des bei 33° schmelzenden Zimmtalkohols im flüssigen Zustande, angestellt hat, um die Temperatur des ändern, vermuthlich südlichen, Zimmers und der Präparate gleich und constant zu erhalten, wäre in der That interessant zu erfahren. Um die ohnehin ganz ungenauen Bestimmungen der überdies auch verschiedenen Temperaturen ein für allemal unnöthig zu machen, wäre es noch am einfachsten gewesen, in ein und demselben Lokale zu verbleiben und die mittlere Jahrestemperatur der Gewerbeschule in Reichenbach den Untersuchungen zu Grunde zu legen.

Der hier angeführte Inhalt der Janowsky'schen Arbeit wird es wohl genügend gerechtfertigt erscheinen lassen, wenn ich sowohl den experimentellen Theil derselben, als auch die Deduktionen des Verfassers als wissenschaftlich ganz werthlos bezeichne.

Lemberg (Oesterreich), im April 1881.

Chemisches Laborator. der k. k. techn. Hochschule.

### 241. C. Liebermann: Ueber $\beta$ -Naphtochinon verschiedenen Ursprungs.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Vor Kurzem <sup>1)</sup> hat Hr. P. Jacobson der Gesellschaft eine auf meine Veranlassung unternommene Versuchsreihe mitgetheilt, welche bezweckt, vom Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid aus durch Amido- $\beta$ -naphtol zum  $\beta$ -Naphtochinon zu gelangen. Er hatte dabei auch schliesslich einen dem  $\beta$ -Naphtochinon äusserlich sehr ähnlichen Körper erhalten, der aber hinsichtlich einiger Eigenschaften und namentlich des Schmelzpunkts von den über jenes vorliegenden Angaben von Stenhouse und Groves abwich. Da nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse, wenn einmal zwei Naphtochinone existiren auch ebensogut drei möglich erscheinen, so war am Schluss von Jacobson's Mittheilung ein genauerer Vergleich der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen in Aussicht genommen.

Dieser Vergleich ist jetzt, nachdem grössere Mengen  $\beta$ -Naphtochinons nach den Angaben von Stenhouse und Groves dargestellt worden sind, ausgeführt und zu Gunsten der Identität beider Verbindungen entschieden worden. Dabei hat es sich herausgestellt, dass die Angaben von Stenhouse und Groves über den Schmelzpunkt und die Krystallisationsfähigkeit ihres  $\beta$ -Naphtochinons, welche zunächst Zweifel an der Identität hervorgerufen hatten, irrtümlich sind.

In Folge der in Rede stehenden Notiz des Hrn. Jacobson theilte mir Hr. Dr. R. Nietzki in Biberich brieflich mit, dass auch er ein dem  $\beta$ -Naphtochinon ähnliches aber in einzelnen Eigenschaften abweichendes Chinon auf einem neuen Wege gewonnen habe. Der von Hrn. Nietzki eingeschlagene Weg nimmt den unter dem Namen  $\beta$ -Naphtolorange in Biberich fabricirten Farbstoff zum Ausgangspunkt. Diese Verbindung, welche die Formel:  $\text{SO}_2\text{H} \dots \text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{NC}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}(\beta)$  besitzt, wird zuerst durch Reduktion mit Zinnsalz und Salzsäure gespalten und das so entstandene Amidonaphtol weiter oxydirt. Hr. Nietzki ersuchte mich unter gütiger Uebersendung grösserer

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 803.