

auf Chlorphosphor ein! Nun wenn Hr. Wallach mit diesen Worten auszudrücken pflegt, dass bei einer Reaktion höhere Temperatur vermieden sei — dann habe ich allerdings in diesem Fall Hr. Wallach »eine Ansicht unterstellt, die nie von ihm getheilt ist!« —

3. auf meine Auffassung der, von mir erhaltenen, Phosphorverbindung: — dass aus meinen hierauf bezüglichen Worten Jemand, der der Sache ferner steht, wie Hr. Wallach fürchtet, den Schluss ziehen könnte, er (Wallach) habe über die Constitution der von mir besprochenen Phosphorverbindung einmal irgendwo eine augenscheinlich ganz abgeschmackte Ansicht geäußert — das ist mir, offen gestanden, vollkommen unverständlich. Und eine Aufforderung an Hr. Wallach, seine früher ausgesprochene Ansicht über die Natur der von ihm besprochenen Phosphorverbindungen zu ändern, wird aus meinen, von Hr. Wallach citirten, Worten wohl kaum Jemand herauslesen können.

Soweit sich die Bemerkungen des Hr. Wallach auf sachliche Erörterungen beziehen, dürften dieselben hierdurch beantwortet sein; die, den Schluss von Hr. Wallach's Abhandlung bildenden, Bemerkungen persönlicher Natur lasse ich unerörtert.

Freiburg i./B., 10. Februar 1882.

89. Wiedemann: Ueber einige von den Herren J. W. Brühl und V. Zenger aufgestellte Beziehungen zwischen physikalischen Constanten chemischer Verbindungen.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Hr. J. W. Brühl hat eine Reihe von Beziehungen zwischen dem specifischen Brechungsvermögen von organischen Körpern und ihrer Zusammensetzung entwickelt und zwar besonders für die Fälle, wo eine Substitution oder ein Aufsteigen in einer homologen Reihe eintritt.

Diese Beziehungen ergeben sich ohne Weiteres als algebraische Folgerungen des Satzes, dass die Molekularrefraktion gleich der Summe der Atomrefraktionen der in den Körpern enthaltenen Atome ist, sowie aus den Werthen, die diesen zukommen.

Sind in einem Körper n -, m -, p -, q -Atome der Elemente A, B, C, D enthalten, welche die Atomrefraktionen a , b , c , d besitzen und ist das specifische Brechungsvermögen des Körpers φ , so ist bekanntlich:

$$(nA + mB + pC + \dots) \varphi = na + mb + pc + \dots$$

Haben wir nun zwei Körper, die einen gleichen Atomcomplex X haben, zu dem aber in einem anderen ein Complex Y, in einem weiteren ein Complex 2 Y u. s. f. hinzukommt, und ist die Summe der Atomrefraktionen im Atomcomplex X gleich x, in Y gleich y und sind endlich die specifischen Refraktionen $\varphi, \varphi_1, \varphi_2 \dots$, so wird:

$$\begin{aligned} X \varphi &= x \\ (X + Y) \varphi_1 &= x + y \\ (X + 2 Y) \varphi_2 &= x + 2 y. \end{aligned}$$

Daraus ergaben sich die Werthe:

$$\begin{aligned} \varphi_1 - \varphi &= \frac{X y - Y x}{X (X + Y)} \\ \varphi_2 - \varphi_1 &= \frac{X y - Y x}{(X + Y) (X + 2 Y)} \end{aligned}$$

Da die Zähler in $\varphi_1 - \varphi$ und $\varphi_2 - \varphi_1$ gleich sind und der Nenner im zweiten Falle grösser ist als im ersten, so muss selbstverständlich beim Aufsteigen in einer homologen Reihe die Differenz zwischen dem specifischen Brechungsvermögen abnehmen. Dies ist aber einer der Sätze des Hrn. Brühl.

Um den Werth von $X y - Y x$ für die Reihe der homologen Alkohole $C_n H_{2n+2} O$, für welche $Y = CH_2$ ist, zu berechnen, gehen wir von Methylalkohol aus. Für ihn ist:

$$X = CH_4O = 32, \quad x = 4.86 + 4 \cdot 1.3 + 2.71 = 12.77,$$

$$Y = CH_2 = 14, \quad y = 4.86 + 2 \cdot 1.3 = 7.46,$$

und es wird daher:

$$X y - Y x = 238.72 - 178.78 = 59.94.$$

Da dieser Werth positiv ist, so wächst φ mit zunehmendem Molekulargewicht.

Haben wir es hingegen mit einer Substitution zu thun, so lassen sich, wenn Y der in der Verbindung X substituirt, Z der substituierende Atomcomplex ist, folgende Gleichungen aufstellen:

$$\begin{aligned} (X - Y) \varphi &= x - y, & \varphi &= \frac{x - y}{X - Y}, \\ & \text{oder} & & \\ (X + Z) \varphi_1 &= x + z, & \varphi_1 &= \frac{x + z}{X + Z}. \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\varphi_1 - \varphi = \frac{X (y + z) - [Y (x + z) + Z (x - y)]}{(X + Z) (X - Y)}.$$

Auch hier muss mit steigendem X, also bei höheren Gliedern der homologen Reihen, die Differenz $\varphi_1 - \varphi$ immer kleiner werden.

Ob diese Differenz positiv oder negativ ist, hängt davon ab, ob das erste Glied des Zählers grösser ist als die Summe der beiden anderen Glieder. Die numerische Berechnung giebt mit den Resultaten von Brühl übereinstimmende Werthe.

Gehen wir zum Beispiel von Methylalkohol aus und denken wir uns H_2 durch O ersetzt, so ist:

$$\begin{aligned} X = CH_4O &= 32, & x &= 12.77, \\ Y = H_2 &= 2, & y &= 2 \cdot 1.3 = 2.6, \\ Z = O &= 16, & z &= 2.71, \end{aligned}$$

also wird der Zähler:

$$32 \cdot 5.31 - [2 \cdot 15.48 + 16 \cdot 10.17] = - 23.76$$

d. h. negativ.

Infolge dessen nimmt das specifische Brechungsvermögen bei der Substitution von H_2 durch O ab, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

Alle anderen Resultate lassen sich in analoger Weise entwickeln.

Ueber die thermischen Beziehungen, welche Hr. Brühl aufgestellt, hat sich bereits Hr. Thomsen geäußert.

Von Hrn. Zenger ist der Satz aufgestellt worden, dass die Produkte aus der specifischen Wärme mit der Dichte für bestimmte Gruppen der Elemente und isomorphe Verbindungen gleich sind und dass in letzterem Falle ein Zusammenhang zwischen der Grösse der Winkel der Krystalle und der Grösse des obigen Produktes statthat.

Dieser Satz ist eine unmittelbare algebraische Consequenz des Dulong-Petit-Neumann'schen Gesetzes und des Satzes, dass bei gewissen Elementen und bei isomorphen Krystallen die Molekularvolumina gleich sind, resp. mit den Krystallwinkeln sich in bestimmter Weise ändern.

Ist nämlich m das Molekulargewicht, d die Dichte, c die specifische Wärme und sind C_1 und C_2 zwei Constanten, so ist für die obigen Gruppen:

$$\frac{m}{d} = C_1, \quad m c = C_2,$$

also durch Division:

$$c d = \frac{C_2}{C_1} = \text{Const.}$$

Dies ist das erste Gesetz von Zenger.

Sobald aber

$$\frac{m}{d} = C$$

bei constantem $m c = C_2$ von einem Körper zum anderen bestimmten Aenderungen unterliegt, so muss dies auch für $c d$ der Fall sein. Kopp hat nachgewiesen, dass für Körper derselben isomorphen Gruppe solche Veränderungen von $m c$ mit den kleinen Aenderungen der Krystallwinkel austreten, woraus der zweite Theil des Zenger'schen Satzes ohne weiteres folgt.

Man bringt neuerdings vielfach die verschiedenen physikalischen Eigenschaften, welche den Gliedern derselben homologen Reihe oder in bestimmter Weise substituirten Körpern zukommen, mit einander in Verbindung.

Diese Beziehungen sind aber dann zunächst rein äusserliche, wenn sich die Eigenschaften der Moleküle angenähert als Summe derer der Atome darstellen, wie beim Molekularvolumen, bei der Molekularrefraktion, der Verbrennungswärme gewisser Gruppen von Verbindungen.

In allen diesen Fällen lassen sich die auf das Molekül oder die Gewichtseinheit bezogenen physikalischen Grössen auf algebraischem Wege in rein formaler Weise parallelisiren, wie dies von Brühl für die Verbrennungswärme und die spezifische Refraktion geschehen ist.

Wirkliche Beziehungen treten erst dann ein, wenn die Constanten, welche die Eigenschaften der Atome bestimmen, sich in Zusammenhang bringen lassen. Dazu ist freilich nöthig, Grössen von physikalischer Bedeutung zu vergleichen. So sollte man bei Untersuchungen über die Brechungsverhältnisse an Stelle der aus rein empirischen Gründen discutirten Grösse $\frac{A-1}{d}$ stets $\frac{A^2-1}{A^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ untersuchen, wo A der Brechungsindex für unendlich lange Wellen ist. Der letztere Ausdruck muss nach Entwicklungen, welche sowohl der elektromagnetischen Lichttheorie als auch der gewöhnlichen Aethertheorie entnommen sind, für denselben Körper in flüssigem und dampfförmigem Zustande eine Constante sein, und er ist es auch in weit höherem Grade als $\frac{A-1}{d}$.

Leipzig, 24. Februar 1882.

90. S. M. Losanitsch: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *p*-Nitranilin.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

m-Nitranilin (Schmp. 111^o) und Schwefelkohlenstoff, in alkalischer Lösung, verwandeln sich beim Kochen in *m*-Dinitrodiphenylthioharnstoff. Ein kleiner Zusatz von Kalilauge befördert diese Reaction. Aehnliche Versuche habe ich mit *p*-Nitranilin (Schmp. 147^o) ausgeführt. *p*-Nitranilin und Schwefelkohlenstoff wirken nicht aufeinander ein, wenn man sie in alkoholischer Lösung kocht; setzt man aber zu dieser Lösung etwas Kalilauge, so treten sie langsam in Reaction, jedoch entsteht bei