

in der Weise ein, dass sich Aldehyde bilden, also Verbindungen, welche nicht nur keinen Sauerstoff zur Oxydation abgeben können, sondern im Gegentheil geneigt sind, noch mehr Sauerstoff aufzunehmen, und denselben zu ihrer eigenen höheren Oxydation zu verwenden. Ein gleichzeitig vorhandener, leicht oxydirbarer Körper wie Schwefel, Schwefelkohlenstoff etc., wird daher in diesem Falle nicht oxydirt werden können. Ein ähnlicher Fall tritt ein bei secundären Alkoholen. Aus denselben wird durch die Einwirkung des Broms, abgesehen von der Substitution ein Keton resultiren, dem ebenfalls kein Sauerstoff für eine anderweitige Oxydation entzogen werden kann.

Bei Ketonen und Kohlenwasserstoffen ist die Wirkung des Broms überhaupt nur eine Wasserstoff substituierende. Eine Oxydation ist in diesem Falle ebenfalls nicht möglich. Das Verhalten des Broms bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff gegenüber den tertiären Alkoholen bleibt noch zu untersuchen.

Aus den bisherigen Beobachtungen geht unzweifelhaft hervor, dass der Schwefelkohlenstoff, dem Brom gegenüber, sich durchaus nicht indifferent verhält, dass er bei Ausschluss anderer Körper mit dem Brom zum Theil in einer einen gewissen Grenzwert nicht überschreitenden Menge ein Additionsprodukt bildet, bei Gegenwart von Wasser oder, was wir gleichfalls für sehr wichtig halten, von organischen Säuren dagegen vollständig oxydirt werden kann. Damit ist auch das räthselhafte Verhalten des Schwefelkohlenstoffs gegenüber einer Mischung von Brom und Essigsäure, welches der eine von uns früher beobachtete, aufgeklärt. Der Schwefelkohlenstoff wirkt eben dadurch, dass er durch Brom und Essigsäure oxydirt wird, und dass sich dabei reichliche Mengen von Bromwasserstoff bilden, welche dann mit Brom und Essigsäure das krystallisirte Additionsprodukt erzeugen.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule, April 1882.

189. H. Schröder: Fernere Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molekularrefraction flüssiger Verbindungen von ihrer chemischen Constitution.

(Eingegangen am 22. April.)

[Vorläufige Mittheilung.]

§ 1. In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾, und ausführlich in einer der K. Akademie der Wissenschaften zu München am 5. November 1881 vorgelegten Abhandlung (abgedruckt in deren Sitzungsberichten und daraus in Wiedemann's Ann. Phys. Chem. Bd. XV, 636—675)

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2513.

habe ich nachgewiesen, dass sich sehr einfache Gesetze über die Abhängigkeit der Molekularrefraction von der chemischen Zusammensetzung ergeben, wenn man, nach Landolt's und Brühl's Vorgang, mit den empirischen Constanten $\frac{\mu-1}{d}$, wo μ den Brechungsexponenten und d die Dichtigkeit bezeichnet, die Molekularrefraction $P \cdot \frac{\mu-1}{d}$ berechnet, worin P das Molekulargewicht der Verbindung ausdrückt.

Die Herren A. Lorentz ¹⁾ und L. Lorenz ²⁾ sind auf theoretischem Wege, der erste durch Entwicklungen, welche der elektromagnetischen Lichttheorie, der zweite durch solche, welche der gewöhnlichen Aethertheorie entnommen sind, zu dem übereinstimmenden Resultate gelangt, dass die Formel $\frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)d}$ eine Constante sein müsse.

In einer der K. Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 19. Januar d. J. vorgelegten Abhandlung hat nun Landolt gezeigt, dass die theoretische Formel $\frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)d}$ zu ganz den nämlichen Regeln zwischen chemischer Zusammensetzung und Lichtbrechung führt, wie sie von ihm und von Brühl für den empirischen Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ aufgestellt worden sind.

Auch Wiedemann ³⁾ macht darauf aufmerksam, dass man bei Untersuchungen über Brechungsverhältnisse die Lorenz'sche Constante zu Grunde legen sollte.

Es war mir daher von grossem Werthe, zu prüfen, ob sich für die mit der Lorenz'schen Formel berechnete Molekularrefraction der Verbindungen auch die nämlichen einfachen Gesetzmässigkeiten ergeben würden, welche ich l. c. für die mit den empirischen Constanten $\frac{\mu-1}{d}$ berechnete Molekularrefraction nachgewiesen habe.

Meine Absicht ist nun, durch die gegenwärtige vorläufige Mittheilung vorerst nur zu constatiren, dass die nach den Lorenz'schen Constanten berechneten Molekularrefractionen Schritt für Schritt zu den nämlichen Resultaten führen, zu welchen ich l. c. gelangt bin. Doch treten die einfachen Beziehungen der Einflüsse der Componenten und beziehungsweise der Elementaratome in noch schärferer und noch prägnanterer Weise hervor. Ebenso ergibt sich, dass es vortheilhafter ist, die wirklich beobachteten Brechungsexponenten bei der Rechnung anzuwenden, wie schon L. Lorenz ⁴⁾

¹⁾ Wiedemann's Ann. der Phys. u. Chemie 9, 641. (1880.)

²⁾ Ebendas. 11, 70. (1880.)

³⁾ Diese Berichte XV, 470.

⁴⁾ Wiedemann's Ann. 11, S. 88 u. 101.

hervorgehoben hat, als den für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge daraus berechneten Exponenten A.

§ 2. Es ergibt sich zunächst auch für die nach der Lorenz'schen Formel direct für den rothen und für den violetten Strahl berechneten Molekularrefractionen, ganz ebenso, wie ich dies l. c. abgeleitet habe, die Thatsache:

1. Das Refractionsmaass wächst mit dem Atomgewicht.
2. CO in jeder Verbindung hat den nämlichen Einfluss auf die Molekularrefraction wie CH₂.
3. Der Einfluss von O₂, d. h. der zwei Atome Sauerstoff des Carboxyls CO₂H einer Säure oder eines Esters auf die Molekularrefraction ist ganz der nämliche, wie der Einfluss von CH₂.
4. Die Gruppe OH₂ der Alkohole übt den nämlichen Einfluss aus, wie CH₂.
5. Der Einfluss des Sauerstoffatoms im Hydroxyl = OH einer Verbindung ist der dritte Theil des Einflusses von Mr . CH₂ = Mr OH₂ = Mr (O₂ des Carboxyls).
6. Aus dem Zusammenhange der erwähnten Thatsachen folgt, dass in den gesättigten Verbindungen die Atomrefractionen des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des einwerthig verketteten Sauerstoffs einander gleich sind. Nennt man diese Atomrefraction eine Refractionsstere, oder kurz eine Stere, so kommen also dem zweiwerthig an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatom in CO zwei Steren zu.

Drückt man die Sterenzahl durch eine Zahl rechts oben neben dem Zeichen eines Elementes aus, wie die Atomzahl durch eine Zahl rechts unten neben dem Zeichen des Elementes, so erhält man die Formeln, welche die Refractions-Constitution ausdrücken.

§ 3. Die Einfachheit der stattfindenden Beziehungen will ich hier nur durch ein paar Gruppen erläutern, indem ich die nach der Lorenz'schen Formel berechnete Molekularrefraction für die äussersten beobachteten Strahlen, den rothen μ_α und den violetten μ_γ nach den vorzüglichen Beobachtungen von Landolt und von Brühl zu Grunde lege; durch ein beigefügtes L. oder Br. bezeichne ich den Beobachter.

Für die Alkohole und Säuren, für die Aether und Ester erhält man z. B. folgende Werthe:

	Mr . μ_α	Mr . μ_γ
1. {	Propylalkohol = C ₃ H ₈ O	= 17.42 Br. — 17.83 Br.
{	Propionsäure = C ₃ H ₆ O ₂	= 17.42 L. — 17.84 L.
2. {	Butylalkohol = C ₄ H ₁₀ O	= 22.01 Br. — 22.53 Br.
{	Buttersäure = C ₄ H ₈ O ₂	= 22.01 L. — 22.55 L.
3. {	Phenylalkohol = C ₇ H ₁₂ O	= 26.62 Br. — 27.26 Br.
{	Valeriansäure = C ₅ H ₁₀ O ₂	= 26.72 L. — 27.38 L.

4.	{	Propargyläthyläther = C_5H_8O = 24.54 Br. — 25.23 Br.
		Propargylacetat = $C_5H_6O_2$ = 24.57 Br. — 25.27 Br.
5.	{	Allyläthyläther = $C_5H_{10}O$ = 26.39 Br. — 27.17 Br.
		Allylacetat = $C_5H_8O_2$ = 26.26 Br. — 27.03 Br.
6.	{	Propyläthyläther = $C_5H_{12}O$ = 26.79 Br. — 27.45 Br.
		Propylacetat = $C_5H_{10}O_2$ = 26.83 Br. — 27.47 Br.

Die Werthe der Molekularrefraction jedes Paares sowohl für den rothen als für den violetten Strahl stimmen, soweit die Beobachtungen genau sein können, vollkommen überein.

§ 4. Ich will ausserdem nur die Molekularrefraction der Säuren und Aldehyde vergleichen, aus welcher hervorgeht, dass diese Werthe im Verhältniss einfacher, ganzer Zahlen stehen.

Man hat für den rothen Strahl μ_α nach den Lorenz'schen Constanten berechnet:

1.	{	Mr. μ_α Essigsäure = $C_2^2H_4^4O_2^3$ = 12.93 L. = 9×1.437 .
		» » Aethylaldehyd = $C_2^2H_4^4O_1^2$ = 11.50 L. = 8×1.438 .
2.	{	Mr. μ_α Propionsäure = $C_3^3H_6^6O_2^3$ = 17.42 L. = 12×1.452 .
		» » Propylaldehyd = $C_3^3H_6^6O_1^2$ = 15.93 Br. = 11×1.448 .
3.	{	Mr. μ_α Buttersäure = $C_4^4H_8^8O_2^3$ = 22.01 L. = 15×1.467 .
		» » Butylaldehyd = $C_4^4H_8^8O_1^2$ = 20.52 Br. = 14×1.466 .
4.	{	» » Isobutylaldehyd = $C_4^4H_8^8O_1^2$ = 20.56 Br. = 14×1.469 .
		Mr. μ_α Isobuttersäure = $C_4^4H_8^8O_2^3$ = 22.03 Br. = 15×1.469 .
5.	{	Mr. μ_α Valeriansäure = $C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$ = 26.72 L. = 18×1.484 .
		» » Valeraldehyd = $C_5^5H_{10}^{10}O_1^2$ = 25.31 L. = 17×1.489 .
6.	{	Mr. μ_α Oenanthsäure = $C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$ = 35.85 L. = 24×1.494 .
		» » Oenanthol = $C_7^7H_{14}^{14}O_1^2$ = 34.20 Br. = 23×1.487 .

Für den violetten Strahl μ_γ , hat man ebenso:

1.	{	Mr. μ_γ Essigsäure = $C_2^2H_4^4O_2^3$ = 13.25 L. = 9×1.472 .
		» » Aethylaldehyd = $C_2^2H_4^4O_1^2$ = 11.81 L. = 8×1.476 .
2.	{	Mr. μ_γ Propionsäure = $C_3^3H_6^6O_2^3$ = 17.84 L. = 12×1.487 .
		» » Propylaldehyd = $C_3^3H_6^6O_1^2$ = 16.34 Br. = 11×1.485 .
3.	{	Mr. μ_γ Buttersäure = $C_4^4H_8^8O_2^3$ = 22.55 L. = 15×1.503 .
		» » Butylaldehyd = $C_4^4H_8^8O_1^2$ = 21.04 Br. = 14×1.503 .
4.	{	Mr. μ_γ Isobuttersäure = $C_4^4H_8^8O_2^3$ = 22.56 Br. = 15×1.504 .
		» » Isobutylaldehyd = $C_4^4H_8^8O_1^2$ = 21.09 Br. = 14×1.506 .
5.	{	Mr. μ_γ Valeriansäure = $C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$ = 27.38 L. = 18×1.521 .
		» » Valeraldehyd = $C_5^5H_{10}^{10}O_1^2$ = 25.96 L. = 17×1.527 .
6.	{	Mr. μ_γ Oenanthsäure = $C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$ = 36.74 L. = 24×1.531 .
		» » Oenanthol = $C_7^7H_{14}^{14}O_1^2$ = 35.03 Br. = 23×1.523 .

Das Refractionsmaass der Säuren und Aldehyde stimmt in allen 6 Paaren sowohl für den rothen als für den violetten Strahl auf 3 Ziffern vollkommen überein. Dem Aldehyd entspricht jedesmal genau eine Stere weniger, als der entsprechenden Säure.

Das Sterengesetz ist durch die vorstehenden Thatsachen in so klarer, in so prägnanter Weise bestätigt, dass es fortan wohl nicht mehr statthaft erscheinen dürfte, dasselbe zu ignoriren.

§ 5. Ebenso, wie mit den empirischen Constanten $\frac{\mu-1}{d}$ ergibt sich auch mit den Lorenz'schen für die ungesättigten Verbindungen die Thatsache, dass mehrfach mit einander verkettete Kohlenstoffatome die Atomrefraction C_1^2 , also die doppelte von derjenigen haben, welche den einfach verketteten Kohlenstoffatomen eigen ist; im Amylen und Valerylen, in den Allyl- und Propargylverbindungen unter einer kleinen Erniedrigung der Stere; ohne diese Erniedrigung im Crotonat; mit einer kleinen Erhöhung der Stere namentlich für die brechbareren Strahlen bei den aromatischen Verbindungen.

Sehr in die Augen fallend tritt das Sterengesetz z. B. wieder hervor bei dem Aethylcrotonat. Nach Brühl's Beobachtungen¹⁾ berechnet sich mit den Lorenz'schen Constanten:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Aethylcrotonat} = C_6H_{10}O_2 \cdot Mr. \mu_\alpha = 31.36 \text{ Br. } Mr. \mu_\gamma = 32.44 \text{ Br.} \\ \text{Aethylbutyrat} = C_6H_{12}O_2 \cdot Mr. \mu_\alpha = 31.20 \text{ L. } Mr. \mu_\gamma = 31.95 \text{ L.} \\ \text{Methylvalerat} = C_6H_{12}O_2 \cdot Mr. \mu_\alpha = 31.46 \text{ L. } Mr. \mu_\gamma = 32.24 \text{ L.} \\ \text{Amylformiat} = C_6H_{12}O_2 \cdot Mr. \mu_\alpha = 31.66 \text{ L. } Mr. \mu_\gamma = 32.43 \text{ L.} \end{array} \right.$$

Es ist, wie man sieht, die Molekularrefraction des Aethylcrotonats = $C_6^2H_{10}^2O_2^2$ mit derjenigen der Ester $C_6^2H_{12}^2O_2^2$ übereinstimmend.

§ 6. Das Chlor tritt als Cl_1^4 in die Verbindungen. Wenn es zugleich mit Wasserstoff an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, mit geringer, wenn ohne Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden, mit etwas grösserer Erhöhung des Refractionsmaasses.

§ 7. Der Paraldehyd erweist sich als $C_6^6H_{12}^2O_4^4$, also ein doppelt verkettetes Sauerstoffatom enthaltend, nicht als $C_6^6H_{12}^2O_3^3$.

§ 8. Die Formeln, welche für gesättigte Verbindungen die Refractionsconstitution ausdrücken, stimmen völlig überein mit den Formeln, welche der Volumconstitution dieser Verbindungen Ausdruck geben.

Für die mehrfach untereinander verketteten Kohlenstoffatome ungesättigter Verbindungen ändert sich jedoch die Sterenzahl in Bezug auf Raumerfüllung und Lichtbrechung in verschiedener Weise.

Karlsruhe, den 22. April 1882.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2797.