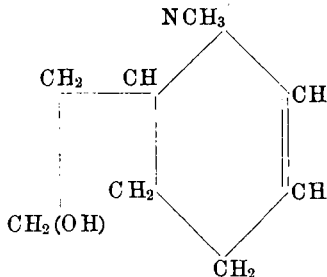


wird, so darf man schon jetzt für das Tropin die untenstehende Strukturformel als wahrscheinlich bezeichnen:



### 201. H. Landolt: Ueber die Molekularrefraktion flüssiger organischer Verbindungen.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 29. April.)

Im Jahre 1880 sind zwei Abhandlungen über die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte erschienen; die eine von dem holländischen Physiker Hrn. H. A. Lorentz<sup>1)</sup>, die andere von Hrn. L. Lorenz<sup>2)</sup> in Kopenhagen. Auf theoretischem Wege und zwar von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, kommen beide Autoren zu dem übereinstimmenden Resultate, dass jene Relation sich durch die Formel:

$$I. \quad \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \text{const.}$$

ausdrücken lassen muss, worin  $n$  den Brechungsindex und  $d$  die Dichte der Substanz bezeichnet. Hr. L. Lorenz, welcher die betreffenden Arbeiten bereits in den Jahren 1869 und 1875 in dänischer Sprache publicirte, hat die Formel durch eine Reihe von Beobachtungen bestätigt, und ebenso ist durch spätere Versuche von Hrn. K. Prytz<sup>3)</sup> die Gültigkeit derselben dargethan worden.

Die bisherigen Untersuchungen über die genannte Beziehung hatten bekanntlich ergeben, dass die aus der Emissionstheorie des Lichtes abgeleitete Formel  $\frac{n^2 - 1}{d} = \text{const.}$  mit den Beobachtungen durchaus nicht im Einklange steht, dass dagegen der empirische Ausdruck:

<sup>1)</sup> H. A. Lorentz, Wied. Ann. der Phys. u. Chem. 9, 641 (1880).

<sup>2)</sup> L. Lorenz, ebendasselbst 11, 70 (1880).

<sup>3)</sup> K. Prytz, ebendasselbst 11, 104 (1880).

$$\text{II.} \quad \frac{n-1}{d} = \text{const.}$$

der geforderten Bedingung mit grosser Annäherung entspricht.

Da nun dieser letztere Quotient, die sogenannte spezifische Brechung, vielfach benutzt worden ist, um Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Brechungsvermögen organischer Substanzen abzuleiten, so war es von grossem Interesse zu prüfen, ob die gefundenen Resultate sich auch bei Anwendung der Lorenz'schen Formel wieder einstellen. Ich habe die betreffenden Rechnungen vorgenommen, muss indess die Mittheilung der erhaltenen Zahlentabellen ihres Umfanges wegen in eine in den Liebigschen Annalen erscheinende ausführliche Abhandlung verlegen und kann mich hier nur auf eine gedrängte Angabe der Resultate beschränken.

### I.

Um zunächst zu untersuchen, welche von den beiden Formeln den Anforderungen besser entspricht, liess sich folgendes Beobachtungsmaterial verwenden:

1) Die von Hrn. L. Lorenz ausgeführten Bestimmungen der Brechungsindices und Dichten einer Anzahl Körper (Wasser, Alkohol, Aether, Aethylacetat, Aethyljodid, Chloroform, Schwefelkohlenstoff) im flüssigen Zustande bei den Temperaturen  $10^0$  und  $20^0$ , und sodann im Dampfzustand bei  $100^0$ . Wie der genannte Beobachter bereits fand, liefert die Formel I. trotz der bedeutenden Aenderungen, welche  $n$  und  $d$  beim Wechsel des Aggregatzustandes erfahren, meist bis in die dritte Decimale constant bleibende Quotienten; indessen zeigt sich, dass dieselben mit steigender Temperatur bei allen Substanzen zunehmen. Das Umgekehrte tritt bei Formel II auf, es werden die Werthe stets kleiner, und zwar zwischen  $20^0$  und  $100^0$  in einem Grade, welcher schon die zweite Decimale erheblich beeinflusst. Beispielsweise sind für Alkohol bei Zugrundelegung des Brechungsexponenten  $n_D$  folgende Zahlen erhalten worden:

Aggregatzustand	Temp.	$n^2$ Formel	Diff.	$n$ Formel	Diff.
Flüssig	$10^0$	0.2804	+ 0.0003	0.4582	— 0.0001
Flüssig	$20^0$	0.2807	+ 0.0018	0.4581	— 0.0344
Dampf	$100^0$	0.2825		0.4237	

Zu dem gleichen Resultate, dass die Lorenz'sche Formel innerhalb eines grösseren Temperaturumfanges gültig ist, als die andere, ist auch bereits Hr. Prytz durch seine Beobachtungen gelangt.

2) Versuche von Hrn. B. C. Damien<sup>1)</sup>, welche sich auf die Entwicklung der spezifischen Gewichte und Brechungsexponenten von

<sup>1)</sup> Damien, Ann. de l'Ecole norm. (2) 10, 233 (1881).

festem und flüssigem Phosphor bei der nämlichen Temperatur, sowie von Essigsäure und geschmolzenen wasserhaltigen Salzen (Calciumnitrat und Natriumhyposulfit) bei erheblich verschiedenen Temperaturen erstrecken. Dieselben ergaben beim Phosphor eine vollständige Constanz auf 4 Decimalen für die einfache  $n$ Formel, wogegen die  $n^2$ Formel Unterschiede in der dritten Decimale giebt. Bezüglich der Salze liefern beide Ausdrücke Werthe von gleicher Veränderlichkeit, welche sich in der vierten Decimale kund giebt, und zwar zeigt wieder die  $n^2$ Formel eine Zunahme, die andere dagegen Abnahme bei steigender Temperatur.

3) Frühere von mir<sup>1)</sup> angestellte Versuche hatten ergeben, dass bei Gemengen aus zwei Flüssigkeiten die Gleichung:

$$\text{III.} \quad \frac{N-1}{D}(p+p_1) = \frac{n-1}{d}p + \frac{n_1-1}{d_1}p_1,$$

in welcher  $N$  und  $D$  Brechungsindex und Dichte der Mischung,  $n$   $n_1$   $d$   $d_1$  die gleichen Werthe für die Bestandtheile und  $p$   $p_1$  die Gewichtsmengen der letzteren bezeichnet, Resultate liefert, die mit den Beobachtungen in sehr befriedigender Uebereinstimmung stehen. Ferner zeigte sich, dass auf diesem Wege auch das Gewichtsverhältniss der beiden Bestandtheile mit einer Sicherheit von 0.1 bis 0.3 pCt. abgeleitet werden kann. (Optische Analyse.)<sup>2)</sup>

Die Anwendung der Gleichung:

$$\text{IV.} \quad \frac{N^2-1}{(N^2+2)D}(p+p_1) = \frac{n^2-1}{(n^2+2)d}p + \frac{n_1^2-1}{(n_1^2+2)d_1}p_1$$

auf die nämlichen Beobachtungen ergab Resultate, welche im Wesentlichen von denjenigen der erstern Formel nicht sehr verschieden sind, es treten bei beiden zwischen der berechneten und der gefundenen specifischen Brechung positive wie negative Abweichungen in der vierten Decimale auf. In denjenigen Fällen, wo in den Mischungen stark brechende Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff, Bittermandelöl) vorhanden sind, kann dagegen Gleichung IV auch zu grösseren Differenzen führen. Hinsichtlich der optisch-chemischen Analyse zeigte es sich, dass die einfachere Formel entschieden vorzuziehen ist, indem die andere das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile bis zu 1.4 pCt. fehlerhaft ergeben kann.

## II.

Das durch die empirische Formel II. ausgedrückte specifische Brechungsvermögen ist schon vor längerer Zeit von mir<sup>3)</sup> und später

<sup>1)</sup> Landolt, Pogg. Ann. 123, 623 (1864).

<sup>2)</sup> Landolt, Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplbd. 4, 1 (1865).

<sup>3)</sup> Landolt Pogg. Ann. 123, 995 (1864).

in ausgedehnter Weise von Hrn. J. W. Brühl<sup>1)</sup> benutzt worden, um Beziehungen zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der atomischen Zusammensetzung aus C, H und O bestehender Körper aufzusuchen. Zu diesem Zwecke wurde jene Grösse durch Multiplication mit dem Molekulargewicht P auf chemisch vergleichbare Massen bezogen, und die sogenannte Molekularrefraktion oder des Refraktionsäquivalent einer grössern Anzahl flüssiger organischer Substanzen in verschiedener Weise combinirt. Zur Bestimmung der Brechungsindices hatten bei jenen Untersuchungen die Wasserstofflinien  $H_{\alpha\beta\gamma}$  gedient, und indem man aus  $n_{\alpha}$  und  $n_{\gamma}$  die Refraktionsconstante A der Cauchy'schen Dispersionsformel:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

ableitete, wurde schliesslich diese sowie der Brechungsindex  $n_{\alpha}$  zur Berechnung der Molekular-Refraktionen:

$$V. \quad P \frac{n_{\alpha} - 1}{d} = M_{\alpha} \quad \text{und} \quad P \frac{A - 1}{d} = M_A$$

gewählt.

Die von Hrn. Brühl und mir ausgeführten Beobachtungen, welche von ersterem in Tabellen<sup>2)</sup> zusammengestellt worden sind, habe ich benutzt, um sämtliche Rechnungen mit Hilfe der Formeln:

$$VI. \quad P \frac{n_{\alpha}^2 - 1}{(n_{\alpha}^2 + 2)d} = \mathfrak{M}_{\alpha} \quad \text{und} \quad P \frac{A^2 - 1}{(A^2 + 2)d} = \mathfrak{M}_A$$

zu wiederholen. Die Vergleichung der auf diese Weise für die verschiedenen Substanzen erhaltenen Molekular-Refraktionen, welche sämtlich um ungefähr  $\frac{1}{3}$  kleiner ausfallen als diejenigen der Formeln V, führten nun zu Resultaten, welche den von der letztern gelieferten ganz analog sind. Beide Ausdrücke ergeben folgende Relationen zwischen chemischer Zusammensetzung und optischen Verhalten:

1) Bei Körpern, deren C-Atome sämtlich nur durch eine Valenz vereinigt sind, und welche ferner die O-Atome in gleicher Weise gebunden enthalten, übt die übrige Verschiedenheit in der Atomgruppierung keinen bestimmt nachweisbaren Einfluss auf die Molekularrefraktion aus; dieselbe ist bei isomeren und metameren Substanzen dieser Art

<sup>1)</sup> Brühl, Liebig's Ann. 200, 139. 203, 1, 255, 363. (1880). Diese Berichte: XII, 2135. XIII, 1119, 1520 (1880). XIV, 2533, 2735, 2797 (1881). Sitzungsberichte d. Wiener Akademie, II. Abth. 84, 1 (1881).

Siehe ferner: Haagen, Pogg. Ann. 131, 117 (1867). Gladstone Lond. R. Soc. Proc. 16, 439 (1868) — 18, 49 (1869). Chem. Soc. J. (2) 8, 101, 147 (1870) — Phil. Mag. (5) 11, 54, Lond. R. Soc. Proc. 31, 327 (1881). — Kannonikow, diese Berichte XIV, 1697 (1881). — Flawitzky, diese Berichte XV, 15 (1882).

<sup>2)</sup> Brühl, Liebig's Ann. 203, 1.

übereinstimmend. Isomere Körper von verschiedener chemischer Constitution (z. B. Allylalkohol und Propylaldehyd) können dagegen erhebliche Differenzen in der Molekularrefraktion zeigen.

2) Gleichen Differenzen in den empirischen chemischen Formeln gesättigter Körper entsprechen constante Unterschiede im Refraktionsäquivalent. Man kann daher durch passende Zusammenstellung verschiedener Substanzen die Atomrefraktion ihrer Elemente ableiten, und zwar lässt sich für C, H und O nachstehender Weg einschlagen: (Die bezüglich der Formel VI erhaltenen Atomrefraktionen sind in der Folge mit deutsch  $r_\alpha$  und  $r_A$  bezeichnet, diejenigen der Formel V entsprechenden, welche ich hier ebenfalls anführe, mit lateinisch  $r_\alpha$  und  $r_A$ .)

a) Aus den homologen Reihen der einwerthigen Alkohole und Säuren, sowie der Ester, resultiren für die Gruppe  $\text{CH}_2$  im Mittel die Zahlen:

$$\begin{array}{ll} M_\alpha = 7.60 & M_A = 7.44 \\ \mathfrak{M}_\alpha = 4.56 & \mathfrak{M}_A = 4.47. \end{array}$$

b) Bei der Ableitung der Atomrefraktion des Sauerstoffs hat es sich gezeigt, dass man für dieselbe verschiedene Werthe erhält, je nachdem das O-Atom nur mit einer seiner beiden Valenzen an 1 Atom C gebunden ist, oder eine sogenannte doppelte Bindung stattfindet: (Brühl).

Zieht man zunächst von der Molekularrefraktion der Aldehyde  $(\text{CH}_2)_n \text{O}''$  die nach a) erhaltenen Werthe für  $(\text{CH}_2)_n$  ab, so bleibt als Atomrefraktion des doppelt gebundenen Sauerstoffs:

$$\text{O}'' \left\{ \begin{array}{ll} r_\alpha = 3.40 & r_A = 3.29 \\ r_\alpha = 2.34 & r_A = 2.29. \end{array} \right.$$

Die Atomrefraktion des mit einer Valenz an C gebundenen Sauerstoffs O' (Hydroxylsauerstoffs) lässt sich ableiten: 1. aus der Vergleichung der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}''\text{O}'$  mit den Aldehyden  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}''$ ; — 2. aus den Säuren und Estern durch Abziehen der aus der vorhergehenden Zahlen berechneten Werthen für  $(\text{CH}_2)_n + \text{O}''$ . Im Mittel wurde gefunden:

$$\text{O}' \left\{ \begin{array}{ll} r_\alpha = 2.80 & r_A = 2.71 \\ r_\alpha = 1.58 & r_A = 1.56. \end{array} \right.$$

c) Die Atomrefraktion des Wasserstoffs resultirt, indem man von den Molekularrefraktionen der Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 2\text{O}'$  die berechneten Werthe für  $(\text{CH}_2)_n + \text{O}'$  abzieht. Aus den für  $\text{H}_2$  erhaltenen Differenzen ergibt sich durch Halbierung:

$$\text{H} \left\{ \begin{array}{ll} r_\alpha = 1.30 & r_A = 1.29 \\ r_\alpha = 1.04 & r_A = 1.02. \end{array} \right.$$

d) Aus der Differenz der Werthe von  $\text{CH}_2$  und  $\text{H}_2$  leitet sich die Refraktion der mit einer Valenz gebundenen Kohlenstoffatome ab. Es resultirt für:

$$\text{C} \quad \left\{ \begin{array}{l} r_{\alpha} = 5.00 \\ r_{\alpha} = 2.48 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} r_{\text{A}} = 4.86 \\ r_{\text{A}} = 2.43. \end{array}$$

e) Auf dieselbe Weise wurde aus der Molekularrefraktion chlorhaltiger Kohlenstoffverbindungen die Atomrefraktion des betreffenden Elements abgeleitet, wobei sich ergab:

$$\text{Cl} \quad \left\{ \begin{array}{l} r_{\alpha} = 9.79 \\ r_{\alpha} = 6.02 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} r_{\text{A}} = 9.53 \\ r_{\text{A}} = 5.89. \end{array}$$

3. Die Molekularrefraktion einer gesättigten Kohlenstoffverbindung ergibt sich mit Zugrundelegung ihrer chemischen Formel durch Summirung der Atomrefraktionen.

Der Nachweis hierfür ist bezüglich der älteren Formel V bereits ausführlich in den Arbeiten von Brühl und mir geliefert worden. Für die Lorenz'sche Formel VI hat man, wenn  $\mathfrak{R}_{\alpha}$  und  $\mathfrak{R}_{\text{A}}$  die berechneten Molekularrefraktionen bedeuten, die Gleichungen:

$$\mathfrak{R}_{\alpha} (\text{C}_a \text{H}_b \text{O}'_c \text{O}'_d) = 2.48 a + 1.04 b + 2.34 c + 1.58 d$$

$$\mathfrak{R}_{\text{A}} (\text{C}_a \text{H}_b \text{O}'_c \text{O}'_d) = 2.43 a + 1.02 b + 2.29 c + 1.56 d,$$

und zur Beurtheilung der erreichbaren Uebereinstimmung mit den beobachteten Werthen führe ich nachstehend einige Beispiele an (siehe nebenstehende Tabelle, Seite 1037).

Die berechneten Molekularrefraktionen weichen somit von den beobachteten stets nur wenig, und zwar in positivem wie negativem Sinne ab.

4. Berechnet man mit Hülfe der auf Formel V basirenden Atomrefraktionen  $r_{\alpha}$   $r_{\text{A}}$  die Molekularrefraktion  $R_{\alpha}$   $R_{\text{A}}$  ungesättigter organischer Körper, d. h. solcher, welche sogenannte doppelte Kohlenstoffverbindungen enthalten, so zeigt sich, dass diese Werthe stets erheblich kleiner sind, als die beobachteten Molekularrefraktionen  $M_{\alpha}$  und  $M_{\text{A}}$ . Wie Brühl nachgewiesen hat, beträgt bei Substanzen mit einer Doppelbindung (Allylgruppe) die Differenz  $M_{\alpha} - R_{\alpha} = 2.4$  und  $M_{\text{A}} - R_{\text{A}} = 2.1$ ; bei solchen mit zwei (Valerylen, Diallyl) ist sie 4.5 resp. 4.0; endlich bei drei Doppelbindungen (Benzolkörper) findet man  $M_{\alpha} - R_{\alpha} = 7.2$  und  $M_{\text{A}} - R_{\text{A}} = 6.0$ . Da die Zahlen 2.4 : 4.5 : 7.2 oder 2.1 : 4.0 : 6.0 in dem Verhältnisse von 1 : 2 : 3 stehen, so tritt also für je eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatome eine Vermehrung der Molekularrefraktion um die Werthe

$$2.4 \text{ für } R_{\alpha} \text{ und } 2.0 \text{ für } R_{\text{A}}$$

ein.

Die Prüfung, ob diese Verhältnisse sich auch bei Anwendung der Lorenz'schen Formel wieder einstellen, bot nun das Hauptinteresse

	$\mathfrak{M}_\alpha$ Beobachtung	$\mathfrak{M}_\alpha$ Rechnung	Differenz	$\mathfrak{M}_A$ Beobachtung	$\mathfrak{M}_A$ Rechnung	Differenz
Wasser . . . . .	3.69	3.66	- 0.03	3.62	3.61	- 0.01
Methylalkohol . . . . .	8.16	8.22	+ 0.06	8.01	8.08	+ 0.07
Aethylalkohol . . . . .	12.71	12.78	+ 0.07	12.47	12.55	+ 0.08
Propylalkohol, normaler . . . . .	17.42	17.34	- 0.08	17.09	17.02	- 0.07
Butylalkohol, normaler . . . . .	22.01	21.90	- 0.11	21.60	21.49	- 0.11
Amylalkohol . . . . .	26.61	26.46	- 0.15	26.11	25.96	- 0.15
Acetaldehyd . . . . .	11.50	11.46	- 0.04	11.27	11.23	- 0.04
Propylaldehyd . . . . .	15.93	16.02	+ 0.09	15.61	15.70	+ 0.09
Ameisensäure . . . . .	8.52	8.48	- 0.04	8.34	8.33	- 0.01
Essigsäure . . . . .	12.93	13.04	+ 0.11	12.67	12.80	+ 0.13
Buttersäure . . . . .	22.03	22.16	+ 0.13	21.61	21.74	+ 0.13
Capronsäure . . . . .	31.22	31.28	+ 0.06	30.62	30.68	+ 0.06
Aethylenalkohol . . . . .	14.33	14.36	+ 0.03	14.07	14.12	+ 0.05
Aceton . . . . .	16.05	16.02	- 0.03	15.71	15.70	- 0.01
Milchsäure . . . . .	19.09	19.18	+ 0.09	18.73	18.84	+ 0.11
Glycerin . . . . .	20.41	20.50	+ 0.09	20.06	20.16	+ 0.10
Hexan . . . . .	29.70	29.44	- 0.26	29.14	28.86	- 0.28
Kohlentetrachlorid . . . . .	26.40	26.56	+ 0.16	25.82	25.99	- 0.17
Chloral . . . . .	26.37	26.40	+ 0.03	25.78	25.84	+ 0.06
Propylchlorid . . . . .	20.75	20.74	- 0.01	20.35	20.32	- 0.03
Butyrylchlorid . . . . .	25.66	25.56	- 0.10	25.11	25.04	- 0.07

der vorliegenden Arbeit. Den betreffenden Rechnungen wurden im Wesentlichen die nämlichen Substanzen zu Grunde gelegt, welche Hr. Brühl<sup>1)</sup> benutzt hatte, und es haben dieselben zu folgenden Zahlen geführt:

		$M_{\alpha}$	$R_{\alpha}$	Diff.	$M_A$	$R_A$	Diff.
		(Beob.)	(Rech.)		(Beob.)	(Rech.)	
<b>Körper mit einer Kohlenstoffdoppelbindung:</b>							
Acrolein . . . . .	$C_3H_4O''$	16.01	13.94	2.07	15.43	13.66	1.77
Allylalkohol . . . . .	$C_3H_6O'$	16.85	15.26	1.59	16.42	14.98	1.44
Allylchlorid . . . . .	$C_3H_5Cl$	20.32	18.66	1.66	19.78	18.28	1.50
Allylacetat . . . . .	$C_5H_8O''O'$	26.26	24.64	1.62	25.64	24.17	1.47
Allyläthyläther . . . . .	$C_5H_{10}O'$	26.39	24.38	2.01	25.76	23.92	1.84
Methacrylsäure . . . . .	$C_4H_6O''O'$	21.80	20.08	1.72	21.17	19.70	1.47
Amylen . . . . .	$C_5H_{10}$	24.64	22.80	1.84	24.06	22.35	1.71
		Mittel: 1.79			Mittel: 1.60		
<b>Körper mit zwei Kohlenstoffdoppelbindungen:</b>							
Valerylen . . . . .	$C_5H_8$	24.16	20.72	3.44	23.52	20.31	3.21
Diallyl . . . . .	$C_6H_{10}$	28.77	25.28	3.49	27.99	24.78	3.21
		Mittel: 3.47			Mittel: 3.21		
<b>Körper mit drei Kohlenstoffdoppelbindungen:</b>							
Benzol . . . . .	$C_6H_6$	25.93	21.12	4.81	24.99	20.70	4.29
Phenol . . . . .	$C_6H_6O'$	27.75	22.70	5.05	26.72	22.27	4.45
Toluol . . . . .	$C_7H_8$	30.79	25.68	5.11	29.71	25.17	4.54
Benzylalkohol . . . . .	$C_7H_8O'$	32.23	27.26	4.97	31.14	26.74	4.40
Bittermandelöl . . . . .	$C_7H_6O''$	31.77	25.94	5.83	30.29	25.42	4.87
Salicylige Säure . . . . .	$C_7H_6O''O'$	34.03	27.52	6.51	31.87	26.99	4.88
Methylsalicylsäure . . . . .	$C_8H_8O''O'_2$	39.80	33.66	6.14	37.98	33.03	4.95
Benzoësaures Methyl . . . . .	$C_8H_8O''O'$	37.55	32.08	5.47	36.17	31.46	4.71
Benzoësaures Aethyl . . . . .	$C_9H_{10}O''O'$	42.20	36.64	5.56	40.72	35.93	4.79
Mesitylen . . . . .	$C_9H_{12}$	40.33	34.80	5.53	39.05	34.11	4.94
Phenylpropylalkohol . . . . .	$C_9H_{12}O'$	41.75	36.38	5.37	40.34	35.68	4.66
Hydrozimmtsaures Aethyl	$C_{11}H_{14}O''O'$	50.85	45.76	5.09	49.39	44.87	4.52
		Mittel: 5.45			Mittel: 4.67		

<sup>1)</sup> Brühl, Ann. Chem. Pharm. 200, 211 und 213.



Aus der Tabelle ergibt sich in der That, dass wieder die beobachteten Molekularrefraktionen ( $\mathfrak{M}$ ) stets grösser sind als die berechneten ( $\mathfrak{R}$ ), und dass die Differenzen im Zusammenhange stehen mit der Anzahl der vorhandenen Kohlenstoffdoppelbindungen. Bei Körpern ein und derselben Gruppe sind die Unterschiede immer sehr übereinstimmend, und es ist dieses namentlich der Fall, wenn man die von der Dispersion befreiten Werthe ( $\mathfrak{M}_A$   $\mathfrak{R}_A$ ) in Betracht zieht. Werden die bei jeder Gruppe erhaltenen Mittel zusammengestellt und die Differenz berechnet, welche je einer Kohlenstoffdoppelbindung entspricht, so resultiren folgende Zahlen:

Anzahl der C-Doppelbindungen	$\mathfrak{M}_\alpha - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_A - \mathfrak{R}_A$
1	1.79	1.60
2	3.47 = 2 · 1.735	3.21 = 2 · 1.605
3	5.45 = 3 · 1.817	4.67 = 3 · 1.557
	Mittel: 1.78	Mittel: 1.59.

Für je eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen vermehrt sich somit die mittelst der Atomrefraktionen aus der chemischen Formel der Substanz berechnete Molekularrefraktion um die Werthe:

$$1.78 \text{ für } \mathfrak{R}_\alpha, \quad 1.59 \text{ für } \mathfrak{R}_A.$$

Ist die durch die chemische Constitutionsformel der Substanz angezeigte Zahl der doppelten C-Bindungen richtig, so muss mit Berücksichtigung dieser Zahlen Uebereinstimmung mit der beobachteten Molekularrefraktion erhalten werden.

Die von Hrn. Brühl aufgefundenen Verhältnisse der Atomrefraktion des Kohlenstoffs haben sich somit vollkommen bestätigt.

Das Resultat der obigen Rechnungen ist also, dass die theoretische Formel  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$  zu ganz den nämlichen Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Lichtbrechung führt, wie der empirische Ausdruck  $\frac{n-1}{d}$ . Dieses Ergebniss liess sich nicht bestimmt voraussehen und es würde, wenn dasselbe nicht eingetreten wäre, die Bedeutung der von Hrn. Brühl und mir aufgestellten Regeln in bedeutender Weise geschwächt worden sein. Diese haben aber jetzt durch die nachgewiesene Uebereinstimmung eine erhöhte Sicherheit gewonnen, und man ist nunmehr im Stande, die betreffenden optisch-chemischen Rechnungen auf zwei Arten durchzuführen, welche sich controliren.

Zum Schlusse lasse ich noch eine Zusammenstellung von auf den beiden Formeln basirenden Atomrefraktionen, soweit sie bis jetzt bekannt sind, folgen. Dieselben beziehen sich, wie früher angeführt,

auf die rothe Wasserstofflinie  $H_{\alpha}$  und die Reduktionsconstante A der Cauchy'schen Dispersionsformel:

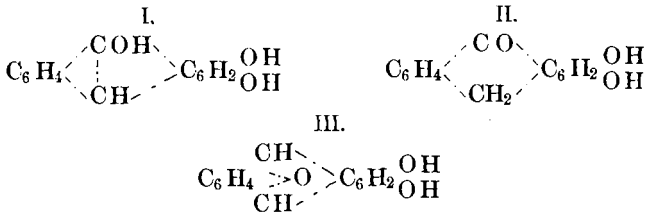
	$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	
	$H_{\alpha}$	A	$H_{\alpha}$	A
Einfach gebundener Kohlenstoff . . . C	5.0	4.86	2.48	2.43
Wasserstoff . . . . . H	1.3	1.29	1.04	1.02
Einfach gebundener Sauerstoff . . . O'	2.8	2.71	1.58	1.56
Doppelt gebundener Sauerstoff . . . O''	3.4	3.29	2.34	2.29
Chlor . . . . . Cl	9.8	9.53	6.02	5.89
Erhöhung für je eine doppelte Kohlenstoffbindung . . . . .	2.4	2.00	1.78	1.59

## 202. H. Roemer und M. Schwarzer: Ueber Desoxyisoanthraflavinsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 27. März von H. Roemer.]

(Eingegangen am 28. April.)

Unter dem Namen »Desoxyalizarin« hat der Eine<sup>1)</sup> von uns ein Reduktionsprodukt des Alizarins beschrieben, welches nach der Formel  $C_{14}H_{10}O_3$  zusammengesetzt ist. Es wurde nachgewiesen, dass die Reduktion nicht in den Hydroxylgruppen, sondern in der Ketongruppe vor sich geht, und dass dem Desoxyalizarin von den drei möglichen Constitutionsformeln:



die mit I. bezeichnete zukommt.

Es schien uns nun von Interesse ein Isomeres des Alizarins derselben Behandlung zu unterwerfen, um zu sehen ob ein Reduktionsprodukt von derselben Zusammensetzung und Constitution entsteht, oder ob durch die verschiedene Stellung der beiden Hydroxylgruppen

<sup>1)</sup> H. Roemer, diese Berichte XIV, 1259.