

gegenwärtig in die Discussion dieses Gegenstandes einzugehen, uns darauf beschränkend, thatsächliches Material zu erbringen«. Auf dem von Stohmann befolgten Wege der schrittweisen Aufklärung werden wir wohl auch über den thermodynamischen Zustand im Benzol im Vergleich zu demjenigen in anderen ungesättigten Verbindungen zuverlässiger erfahren.

Zu dem Ausgangspunkte unserer Betrachtungen zurückkehrend, glaube ich, dass die vorhandenen chemischen und calorimetrischen Thatsachen nicht hinreichen, um den Alkylenoxyden die eine oder die andere Constitutionsformel mit Bestimmtheit zuschreiben zu können. Ich habe es daher für angezeigt gehalten, dieser Frage von anderer Seite näher zu treten. Die experimentelle Behandlung derselben bildet den Gegenstand der folgenden Mittheilung.

Heidelberg, im Februar 1891.

117. J. W. Brühl: Ueber die Beziehungen zwischen den spectrometrischen Constanten und der chemischen Constitution des Epichlorhydrins, des Acet- und Paraldehyds und des Benzols.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Die den Alkylenoxyden gemeinlich zugeschriebene Structur scheint sich, wie in der vorhergehenden Abhandlung besprochen wurde, nicht vollständig mit dem chemischen Verhalten, der Additions- und Polymerisationsfähigkeit dieser Körper zu decken. Der Auffassung derselben als gesättigter Verbindungen ist auch das Resultat der calorimetrischen Untersuchung nicht gerade günstig. Es weist vielmehr auf einen bedeutenden Energieinhalt hin, also auf einen Zustand, wie er bei unvollkommenem Ausgleich der Valenzen in ungesättigten Verbindungen besteht.

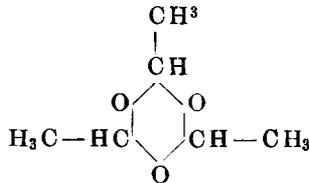
Diese Argumente können indessen doch nicht als ausreichend gelten, um die Alkylenoxyde in die Klasse der ungesättigten Verbindungen zu verweisen und dem Aethylenoxyd etwa die Formel $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ zu ertheilen. Denn durch zahlreiche Beispiele ist es erwiesen, dass auch gesättigte Verbindungen additionsfähig sind und sogar sehr beständige Additionsproducte bilden können und ebenso

sind gesättigte Körper auch polymerisationsfähig. In letzterer Beziehung sei an die Umwandlung von Sauerstoff in Ozon erinnert und an die Thatsache, dass die Dampfdichte des Chlors erst oberhalb 200° normal ist, bei niederen Temperaturen aber Werthe ergibt, welche auf die Gegenwart complexerer Aggregate als Cl_2 hinweisen ¹⁾. Analoges Verhalten der Dampfmolekeln ergeben die Versuche Horstmann's an Wasser und Aethyläther ²⁾. Andererseits giebt es entschieden ungesättigte Verbindungen, die absolut nicht polymerisationsfähig sind. Das frappanteste Beispiel bietet das Kohlenoxyd.

Additions- und Polymerisationsfähigkeit der Alkylenoxyde wurden daher bisher mit Recht nicht als Argumente angesehen, welche der Auffassung dieser Körper als ringförmig geschlossener Gebilde mit ausgeglichenen Valenzen entschieden entgegen stünden.

Noch weniger können die in der vorigen Mittheilung erörterten calorimetrischen Verhältnisse die Frage nach der Structur der erwähnten Körper in ausschlaggebender Weise entscheiden. Wollte man z. B. aus den vorliegenden Beobachtungen über die Verbrennungswärme des Acetaldehyds und seiner Polymerisationsproducte einen unmittelbaren Schluss auf die chemische Constitution dieser letzteren ziehen, so würde man annehmen müssen, dass der Paraldehyd ein Aggregat dreier unveränderter Molekeln von Acetaldehyd darstelle und der Metaldehyd ein solches von x Molekeln $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ — eine Anschauung, die sicherlich dem Thatbestande nicht entspricht.

Man erklärt sich vielmehr wie bekannt den Vorgang der Polymerisation in dem vorliegenden Falle derart, dass man annimmt, die doppelte Bindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff in dem Acetaldehyd werde gelöst und hierdurch Gelegenheit zur chemischen Vereinigung mehrerer Molekeln gegeben. Dem Paraldehyd wird demgemäss die Constitution



zugeschrieben.

Diese Structurformel wird nun, wie ich bereits vor 11 Jahren nachgewiesen habe ³⁾, durch die Molekularrefraction dieses Körpers

¹⁾ E. Ludwig, diese Berichte 1, 232 (1868).

²⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. 6, 63 und 64 (1868).

³⁾ J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 203, 43 (1880).

auf das Vollkommenste bestätigt. Seit jener Zeit hat die spectrochemische Forschung sich beträchtlich entwickelt und zugleich haben sich in derselben grundsätzliche Umwälzungen vollzogen. Ich erinnere nur daran, dass man den aus der Cauchy'schen Theorie abgeleiteten Refractionscoefficienten A für unendliche Wellenlänge als gänzlich illusorisch erkannt und preisgegeben hat ¹⁾, dass man ferner auch das bisher angewendete empirische Refractionsmaass $\frac{n-1}{d}$ durch den theoretisch begründeten und physikalisch wie chemisch überlegenen Ausdruck $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ ersetzte ²⁾. Endlich ist es in neuester Zeit auch gelungen, die Dispersion, welche bis dahin nur Störungen und Schwierigkeiten bereitete, in den Kreis der Untersuchung zu ziehen und zu verwerthen ³⁾. Es erscheint daher angezeigt, auf Grund des gegenwärtigen Standes der Wissenschaft, zunächst an dem Paraldehyd wieder zu prüfen, in welcher Weise die spectrometrischen Resultate zu Schlussfolgerungen in betreff der chemischen Constitution benutzt werden können.

Bezeichnet man mit p bzw. P das Atom- resp. Molekulargewicht und mit $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ das spezifische Brechungsvermögen, so wird für den gewöhnlich benutzten Strahl α des Wasserstoffspectrums die Atomrefraction durch den Ausdruck $\left(\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right) \frac{p}{d} = r_\alpha$ und die Molekularrefraction durch $\left(\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}_\alpha$ dargestellt. Bildet man dieselben Ausdrücke für eine andere Lichtart, z. B. für die Linie γ des Wasserstoffspectrums, so stellen die Differenzen der entsprechenden Refractionsgrössen für die verschiedenen Farben ein Maass des Zerstreuungsvermögens dar. Es bezeichnet demnach $\frac{n_\gamma^2-1}{(n_\gamma^2+2)d} - \frac{n_\alpha^2-1}{(n_\alpha^2+2)d}$ die spezifische Dispersion, ferner dieser mit den Atom- resp. Molekulargewichten multiplicirte Werth, also $r_\gamma - r_\alpha$ bzw. $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ die Atom- und die Molekulardispersion.

Für diese Ausdrücke habe ich neuerdings ⁴⁾ folgende Constanten abgeleitet:

¹⁾ J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 235, 1 und 236, 233 (1886), Zeitschr. physik. Chem. 1, 307 (1887).

²⁾ J. W. Brühl, loc. cit. und Zeitschr. physik. Chem. 7, 1 (1891).

³⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, 140 (1891).

⁴⁾ J. W. Brühl, am letzt angeführten Orte, S. 191.

Tabelle 1.

	Symbol	Atomgewicht p	Atomrefraction r_α	Atomdispersion $r_\gamma - r_\alpha$
Einfach gebundener Kohlenstoff	C'	12	2.365	0.039
Wasserstoff	H	1	1.103	0.036
Hydroxylsauerstoff	O'	16	1.506	0.019
An 2 Kohlenstoffatome gebundener (Aether-) Sauerstoff	O _c		1.655	0.012
Carbonylsauerstoff	O''		2.328	0.086
Chlor	Cl	35.5	6.014	0.176
Aethylenbindung	=		1.836	0.23 ¹⁾

Im folgenden stelle ich nun die beobachtete spezifische und molekulare Refraction und Dispersion für die beiden Aldehyde zusammen, nebst denjenigen Molekularconstanten, welche sich aus obigen Atomconstanten je nach der angenommenen chemischen Constitution der Körper ableiten lassen. Es bezeichne $\mathfrak{R}_\alpha = \frac{n_\alpha^2 - 1}{(n_\alpha^2 + 2)d}$, also die spezifische Refraction, demgemäss $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$ die spezifische Dispersion.

Tabelle 2.

	spezifische Refraction \mathfrak{R}_α	spezifische Dispersion $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	Molekularrefraction \mathfrak{M}_α	Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Aldehyd	0.2615	0.0070	11.50	0.31
Paraldehyd	0.2454	0.0054	32.40	0.71

Man bemerkt zunächst, dass durch Polymerisation des Acet- zu Paraldehyd die spezifische Refraction und Dispersion sehr stark abnimmt. Es ist dies eine Erscheinung, welche ganz allgemein bei Auflösung von doppelten Bindungen und Entstehung ringförmiger Gebilde auftritt.

Für den Acetaldehyd, C_2H_4O'' , ergibt sich nun mittelst der obigen Atomconstanten die berechnete Molekularrefraction zu 11.47 und die Molekulardispersion zu 0.308, welche Zahlen, wie ersichtlich, mit den experimentellen Daten ausgezeichnet übereinstimmen. Wäre

1) Arbiträrer Werth.

nun der Paraldehyd ein Aggregat dreier Molekeln C_2H_4O'' , so müsste seine Molekular-Refraction resp. -Dispersion drei Mal so gross sein als die entsprechenden Werthe bei Acetaldehyd, also $3 \times 11.47 = 34.41$ bzw. $3 \times 0.308 = 0.924$. Die Beobachtung lieferte aber ganz andere Resultate, nämlich $M_\alpha = 32.40$ und $M_\gamma - M_\alpha = 0.71$. Mit diesen nahezu vollkommen identischen Werthen, nämlich 32.391 und 0.702, ergeben sich aber a priori aus der Formel $C_6H_{12}O_3'$, welche der oben erwähnten Structur entspricht, mittelst der vorstehenden Atom-Refractionen und -Dispersionen. Diese Structur wird demnach sowohl durch das molekulare Brechungs- als auch durch das molekulare Zerstreuungsvermögen auf das Vollkommenste bestätigt.

Es schien mir nun eine interessante Aufgabe, Körper aus der Gruppe der Alkylenoxyde in spectrometrischer Beziehung zu untersuchen, da die denselben zugeschriebene Constitution einigermaassen an die der polymeren Aldehyde erinnert und, wie schon erwähnt, auf chemischem Wege ebenso wenig oder noch weniger streng bewiesen worden ist, als die des Paraldehyds, und als, wie gesagt, Thatsachen, chemische wie physikalische, vorliegen, welche der üblichen Structurauffassung zum Mindesten nicht als Stütze dienen können. Ich habe zunächst das Epichlorhydrin gewählt, weil dasselbe leicht rein darzustellen ist und auch wegen seiner geringen Flüchtigkeit zur Untersuchung geeigneter erscheint als Aethylenoxyd oder die Propylenoxyde.

Eine grössere Menge dieser Substanz präparirte ich mir nach dem gewöhnlichen Verfahren aus dem Gemenge von Dichlorhydrin und Acetodichlorhydrin, wie es aus Glycerin mittelst Salzsäuregas und Eisessig gewonnen wird, durch Zerlegung mit festem kaustischem Natron, unter Abkühlung. Bei der Fractionirung des abgeschiedenen Oeles wurde das zwischen $118-119^\circ$ übergehende besonders aufgefangen und diese Portion zur Untersuchung benutzt.

Bei der Elementaranalyse lieferte 0.2751 g Substanz 0.3943 g Kohlen-säure und 0.1354 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für C_3H_5ClO
C	39.09	38.92 pCt.
H	5.47	5.41 »

Die spectrometrische Untersuchung erfolgte nach der in der vorhergehenden Mittheilung über die Brechungsexponenten des Wassers erwähnten Methode und mit den dort angegebenen Apparaten. Die Bestimmung des specifischen Gewichts geschah mittelst des von mir beschriebenen, nach dem Sprengel'schen Princip construirten Pyknometers¹⁾. Das specifische Gewicht wurde bei derselben Temperatur wie die Brechungsindices gemessen, nämlich bei 16.1° und ferner

¹⁾ J. W. Brühl, Lieb. Ann. 203, 4 (1880).

auch bei 20°. Sämmtliche Constanten wurden zwei Mal bestimmt und aus den vorzüglich übereinstimmenden Einzelwerthen das Mittel genommen. Auf diese Weise wurden folgende Zahlen erhalten:

Tabelle 3.
Physikalische Constanten des Epichlorhydrins.

Spec. Gewicht	Brechungsindices n bei 16,1° gegen Luft für die Spectrallinien:							$\frac{n_\alpha^2 - 1}{(n_\alpha^2 + 2)d^{1/4}}$	$\frac{n_{Na}^2 - 1}{(n_{Na}^2 + 2)d^{1/4}}$	$\frac{n_\gamma^2 - 1}{(n_\gamma^2 + 2)d^{1/4}}$		
	K	Li	H $_\alpha$	Na	Tl	H $_\beta$	H $_\gamma$				H $_\delta$	
d^{20}_4	$d^{16,1}_4$											
1.1801	1.1848	1.43486	1.43702	1.43736	1.43969	1.44215	1.44524	1.44986	1.45266	0.2213	0.2223	0.2268
$\frac{(n_\alpha^2 - 1)P}{(n_\alpha^2 + 2)d}$	$\frac{P}{d} = \mathfrak{M}_\alpha$ beob.	\mathfrak{M}_α berechnet	$\frac{(n_{Na}^2 - 1)P}{(n_{Na}^2 + 2)d}$	$\frac{P}{d} = \mathfrak{M}_{Na}$ beob.	\mathfrak{M}_{Na} berechnet	$\frac{(n_\gamma^2 - 1)P}{(n_\gamma^2 + 2)d}$	$\frac{P}{d} = \mathfrak{M}_\gamma$ beob.	\mathfrak{M}_γ beobachtet	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ berechnet			
20.47	20.28	20.56	20.44	20.97	0.485							

In der vorstehenden Tabelle 3 sind die specifischen Gewichte und die Brechungsindices zusammengestellt, ferner das specifische Brechungsvermögen in Bezug auf den Strahl α des Wasserstoffspectrums, das Natrium-Licht und γ des Wasserstoffs, weiter die Producte aus diesen drei letzteren Constanten und dem Molekulargewicht $P = 92.5$ des Epichlorhydrins, also die beobachteten Molekularrefractionen, und endlich die Differenz dieser letzteren Werthe für die Wasserstofflinien γ und α , das ist die beobachtete Molekulardispersion.

Ausser diesen Beobachtungsdaten enthält die zweite Abtheilung der Tabelle auch noch die berechnete Molekularrefraction in Bezug auf das rothe Wasserstofflicht, \mathfrak{M}_α , und die Natriumflamme, \mathfrak{M}_{Na} . Zur Ableitung des letzteren Werthes wurden die von Conrady ¹⁾ angegebenen Atomrefractionen für diese Lichtart benutzt, während zur Berechnung von \mathfrak{M}_α , wie auch von $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ die oben angeführten, von mir ermittelten Atomconstanten dienten.

Der Berechnung dieser, sagen wir »theoretischen« oder besser »aprioristischen« Werthe ²⁾ wurde die Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ zu Grunde gelegt, also nach der herrschenden Auffassung angenommen, dass der Sauerstoff in der Art wie in den Aethern gebunden ist, entsprechend dem Structurschema $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}-\text{CH}_2$.



Man sieht nun aus der Tabelle, dass die beobachteten Molekularrefractionen, sowohl in Bezug auf die Wasserstofflinie α wie auf Natriumlicht, mit den unter Zugrundelegung der üblichen Constitutionsformel berechneten Werthen geradezu vorzüglich übereinstimmen. Ebenso ist die beobachtete Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ der erwarteten sehr nahe gleich. Bei dem Molekulargewicht des Epichlorhydrins von nahezu 100 würde die aus zulässigen Versuchsfehlern entstehende Discrepanz in Bezug auf die Molekularrefraction etwa 0.3 und hinsichtlich der Molekulardispersion ungefähr 0.03 betragen dürfen ³⁾. Die wirklich vorkommenden Abweichungen sind aber in allen drei Fällen viel kleiner.

Durch die Molekularrefraction in Bezug auf zwei verschiedene Lichtarten und in gleicher Weise durch die Molekulardispersion wird also die bisher angenommene, aber noch nicht sicher bewiesene Constitution des Epichlorhydrins auf das vollkommenste bestätigt.

Wollte man dem Epichlorhydrin die Saturationsformel $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ zuschreiben, in welchem Falle es also mit Chloraceton oder Chlorpropionaldehyd ortsisomer wäre, so würden die hiernach berechneten Constanten sein: $\mathfrak{M}_\alpha = 20.95$, $\mathfrak{M}_{\text{Na}} = 21.05$, $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 0.56$. Man sieht, dass alsdann beträchtliche Abweichungen von den beobachteten Werthen zu verzeichnen wären. Noch viel bedeutendere Unterschiede würden sich ergeben, wollte man das Epichlorhydrin als stellungsisomer mit Chlorallylalkohol betrachten und ihm demgemäss die Satura-

¹⁾ E. Conrady, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 210. 1889.

²⁾ Eine eigentliche Theorie der Refractionsconstanten, wie man häufig erwähnt findet, existirt nicht. Die bekannten Gesetzmässigkeiten sind vielmehr empirische, Erfahrungssätze.

³⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. für physik. Chem. 7, 140, 1891.

tionsformel C_3H_5ClO' \equiv beilegen. Denn alsdann liefert die Rechnung die Constanten:

$$\begin{aligned} M_\alpha &= 21.97, & M_{Na} &= 21.99, & M_\gamma - M_\alpha &= 0.72 \\ \text{anstatt } \gg &= 20.47, & \gg &= 20.56, & \gg &= 0.50, \end{aligned}$$

wie es das Experiment ergab.

Als letzte Möglichkeit würde noch die Annahme freier Valenzen im Epichlorhydrin übrig bleiben, entsprechend dem Schema $CH_2Cl-CH-CH_2-O-$. Diese, wie überhaupt die Annahme von *freien Valenzen* in den ungesättigten organischen Verbindungen z. B. in den Olefinen wird wohl nach der neueren Entwicklung der stereochemischen Anschauungen durch van't Hoff und Le Bel, Wislicenus, von Baeyer u. A. kaum noch Anhänger zählen. Das Kohlenoxyd kann hier nicht als evidente Ausnahme angeführt werden; insofern in diesem Körper im Gegensatz zu allen anderen organischen Verbindungen ein Ausgleich der Affinitäten innerhalb der Molekel überhaupt nicht möglich ist. Es lässt sich natürlich nichts Bestimmtes darüber sagen, ob mit *freien Valenzen* begabte Körper, ähnlich solchen, welche sogenannte mehrfache Bindungen enthalten, Refractions- und Dispersionsinereamente aufweisen würden, weil uns eben derartige Substanzen bisher nicht bekannt sind, man darf es aber für wahrscheinlich erachten, dass es wohl der Fall sein würde. Wenn nun auch das Kohlenoxyd bezüglich seines Sättigungszustandes mit keiner anderen organischen Verbindung vergleichbar ist, so wird es doch immerhin hier nicht ohne Interesse sein die spectrochemischen Verhältnisse dieses Körpers in Betracht zu ziehen.

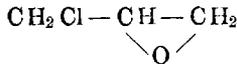
Aus einer kürzlich von mir veröffentlichten Arbeit über die Refraction der Gase und Dämpfe ist zu entnehmen, dass nach den sehr gut übereinstimmenden Messungen von Dulong für weisses und von Mascart für Natriumlicht, die Molekularrefraction $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d}$ des Kohlenoxyds sich im Mittel zu 5.04 ergibt ¹⁾. Mit Conrady's Atomrefractionen für die Natriumlinie berechnet sich für diese Lichtart und die Zusammensetzung CO'' die Molekularrefraction zu 4.79. Der Unterschied zwischen beobachtetem und berechnetem Werth ist anscheinend klein, er beträgt nur + 0.25. Bedenkt man aber, wie gering das Molekulargewicht dieses Körpers ist, 28, unter welchen Umständen der Versuchsfehler für den flüssigen Zustand nur 0.076 (0.27 für das Molekulargewicht von 100) erreichen würde, so wird die gefundene Discrepanz von + 0.25 recht bedeutend. Sie überschreitet thatsächlich 5 pCt. der Molekularbrechung, während die Einzelbeobachtungen beim Kohlenoxyd ungeachtet der verschiedenen Lichtarten nur um ca.

¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chemie VII, 16, 1891.

1 pCt. differiren. Die Molekularrefraction des Kohlenoxyds ist demnach merklich höher als der Formel CO'' entsprechen würde und das optische Verhalten dieses Körpers schliesst sich demnach demjenigen der anderen ungesättigten Kohlenstoffverbindungen an.

Beim Epichlorhydrin sind die Verhältnisse ganz anders. Wir bemerkten schon, dass die Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen der Molekularrefraction dort nicht einmal die zulässigen Versuchsfehler erreichen. Benutzen wir wie beim Kohlenoxyd zur Vergleichung die für Natriumlicht geltenden Constanten, so ergibt sich zwischen dem beobachteten Werth 20.56 und dem berechneten 20.44 nur ein Unterschied von nicht ganz + 0.6 pCt. Die Abweichung ist also hier fast zehnmal kleiner als beim Kohlenoxyd.

Das optische Verhalten des Kohlenoxyds und des Epichlorhydrins bietet also gar keinen Anlass zur Annahme freier Valenzen in dem letzteren Körper. Es bleibt hiernach nur noch die einzige mögliche Structurformel



für denselben übrig, mit welcher seine Refractions- und Dispersionsverhältnisse auf das Vollkommenste übereinstimmen.

Die den Alkylenoxyden zugeschriebene hypothetische Constitutionsformel hat somit durch die optische Untersuchung eine, wie mir scheint, recht wünschenswerthe Bestätigung erfahren. Die spectrometrische Methode zur Erforschung der chemischen Constitution hat sich demnach auch in diesem Falle wieder als ein werthvolles und zuverlässiges Hilfsmittel für die chemische Forschung bewährt. Nachdem nunmehr aufser der Refraction auch die Dispersion zur Diagnose herangezogen werden kann, zweifle ich um so weniger, dass die spectrometrische Methode in geeigneten Händen zur Förderung der chemischen Wissenschaft beitragen werde.

Die optischen Verhältnisse sind vorzugsweise verwendbar zur Ermittlung des Saturationszustandes der Körper, also zur Entscheidung der Fragen, ob und welche Arten von mehrfachen Bindungen oder von Ringschliessungen vorhanden sind. Die Additions-, Polymerisations- und überhaupt die chemische Umwandlungsfähigkeit ist aber offenbar nicht allein von der Anwesenheit mehrfacher Bindungen abhängig, sondern auch von gewissen Zuständen innerhalb der Körper, deren Bedeutung zuerst von Adolf von Baeyer erkannt und deren Inbetrachtung unter der Bezeichnung von Spannungszuständen von ihm in die Wissenschaft eingeführt wurde. Diese letzteren Zustände sind, wie es scheint, auf das refractometrische Verhalten von keinem

wesentlichen Einfluss, von ganz hervorragendem aber auf das thermodynamische. Die Wärmeenergien der Alkylenoxyde sind, wie aus der vorhergehenden Mittheilung ersichtlich, ungefähr ebenso gross als diejenigen der isomeren Olefinalkohole. Die in Form von Spannungen aufgespeicherte Kraft scheint also bei derartigen Isomeren ungefähr gleich zu sein, und dies erklärt die ausgesprochene Neigung der Alkylenoxyde zur Polymerisation und Addition, während die Structur dieser Körper von derjenigen der Olefinalkohole total verschieden ist. Ergiebt die Verbrennungswärme in erster Linie diese Spannungszustände, welche, wie die Erfahrung lehrt, bei sättigungsisomeren, also structurell gänzlich verschiedenartigen Verbindungen unter Umständen doch annähernd gleich sein können, so giebt die Molekularrefraction vorzugsweise gerade diese structurellen Verhältnisse an. So kann es kommen, dass die refractometrischen und die calorimetrischen Resultate, welche im Grossen und Ganzen parallel gehen, zum Beispiel im Allgemeinen annähernde Constanz der Zahlenwerthe bei ortsisomeren Körpern ergeben, in einzelnen Fällen zu anscheinend widersprechenden Ergebnissen führen. Dies wäre gerade bei den Alkylenoxyden der Fall, deren Refraction und auch Dispersion beträchtlich kleiner ist als die entsprechenden Werthe bei den isomeren Aldehyden und Ketonen und noch viel kleiner als diejenigen bei den isomeren Olefinalkoholen, während die Verbrennungswärme das umgekehrte Verhältniss zeigt.

Ähnliches wird voraussichtlich die optische Untersuchung der Trimethylenderivate, über welche ich demnächst zu berichten hoffe, ergeben. Die Wärmetönung des Trimethylens zeigt einen Spannungszustand an, ungefähr gleich demjenigen des Propylens, wodurch die Sprengbarkeit des Ringes durch Halogen und Halogenwasserstoff erklärlich wird, während die Molekularrefraction und wohl auch -dispersion die Abwesenheit einer Aethylengruppe und die Gegenwart einer Ringschliessung in dem ersteren Körper voraussichtlich bestätigen werden.

Ein geradezu klassisches Beispiel bietet aber das Benzol. Die Verbrennungswärme desselben ist bekanntlich bedeutend geringer als diejenige des isomeren Dipropargyls, die Molekularrefraction und -dispersion sind aber nach den bisherigen Erfahrungen an Propargylverbindungen aller Wahrscheinlichkeit nach die kleineren bei dem Dipropargyl. Die Spannung in der Benzolmolekel ist also sicherlich viel kleiner als im Dipropargyl, sie scheint nach Stohmann's neuesten Untersuchungen auch kleiner zu sein als der Gegenwart dreier gewöhnlicher Aethylengruppen entsprechen würde, aber viel grösser als bei Anwesenheit von neun einfachen Bindungen zu erwarten wäre.¹⁾

¹⁾ Dies scheint sich aus der Vergleichung der Verbrennungswärmen der Benzolverbindungen und ihrer Hydrirungsproducte mit denjenigen paraffi-

Hieraus gleich bestimmte Schlüsse auf die Constitution des Benzols zu ziehen, wäre indessen verfrüht und Stohmann unterlässt dies auch geflissentlich. Die calorimetrischen Verhältnisse der ringförmigen Gebilde bilden eben zur Zeit noch eine terra incognita, auch ist der thermodynamische Effect der Aethylenbindung, wie Stohmann's Arbeiten zeigen, in den verschiedenen Reihen keineswegs identisch, so dass es in der That sehr rathsam ist, weitere Erfahrungen auf diesem Gebiete abzuwarten.

Das Benzol verhält sich nun bekanntlich in Bezug auf seine Molekularrefraction derart, als wenn in diesem Körper drei Aethylenbindungen vorhanden wären, entsprechend der Kekulé'schen Annahme. Hiermit stehen die schliesslichen Resultate der denkwürdigen Untersuchungen von Baeyer's im Einklang, nach welchen das Benzol entweder drei Aethylenbindungen enthält oder etwas dem im Wesen sehr nahe Stehendes — »centrische«, nach Bamberger »potentielle« Bindungen — die von gewöhnlichen, einfachen Para- oder Diagonalbindungen wesentlich verschieden zu sein scheinen.

Nimmt man die Anschauungen von Baeyer's und Bamberger's als zutreffend an, so würde also daraus folgen, dass eine Aethylenbindung und eine centrisch-potentielle in Bezug auf die Refraction gleichwerthig oder nahezu gleichwerthig sind, ein Resultat, welches nach den vorstehenden Erwägungen keineswegs überraschend ist. Denn die Refraktionsverhältnisse zeigen, wie erwähnt, in der Hauptsache den Sättigungszustand an. Der Sättigungszustand in den Benzolkörpern ist nun aber nur qualitativ, nicht quantitativ verschieden von demjenigen olefinischer Substanzen mit drei Aethylengruppen und die Molekularrefraction scheint auf derartige qualitative Unterschiede wenig oder gar nicht zu reagiren. Empfindlicher gegen constitutive Einflüsse ist im Allgemeinen die Dispersion, und aus dem molekularen Zerstreuungsvermögen der aromatischen Verbindungen geht in der That, wie ich kürzlich ausgeführt habe¹⁾, hervor, dass die Dispersionsverhältnisse der Gegenwart dreier gewöhnlicher Aethylengruppen nicht vollkommen entsprechen, aber diesem Zustande ähnlich sind, dagegen ganz abweichend von demjenigen, was bei Anwesenheit lauter einfacher Bindungen zu erwarten wäre. Die geringere Additionsfähigkeit und auch Polymerisirbarkeit des Benzols deutet darauf hin, dass in diesem Körper eine geringere Spannung besteht als in Gegenwart dreier gewöhnlicher Aethylenbindungen zu erwarten wäre, und diesen chemischen Argumenten scheint das thermochemische Verhalten

nischer und olefinischer Körper zu ergeben. Da die Untersuchungen Stohmann's in dieser fundamentalen Frage noch nicht abgeschlossen sind, so soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, 184 ff. 1891.

der aromatischen Verbindungen, wie oben erwähnt, ebenfalls zu entsprechen.

Man ersieht hieraus, in welch interessanter und für die Erkenntniss des Wesens der Atombindung in den verschiedenen Körpern werthvoller Weise die Resultate der chemischen, der calorimetrischen und der optischen Untersuchung sich combiniren lassen. Es ist zu erwarten, dass diese Forschungsmethoden sich nach verschiedenen Richtungen unterstützen und ergänzen werden.

Das spectrometriche Verhalten giebt uns über die Statik der Körper Aufschluss, es ist ein Maass der Aetherdichtigkeit und daher auch der diese beeinflussenden mittleren Entfernung der Atome — der relativen Molekulardichte. In der That ist ja durch Franz Exner¹⁾, ausgehend von der elektromagnetischen Theorie des Lichtes, nachgewiesen worden, dass der Ausdruck $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)\frac{P}{d}$ für die Molekularrefraction als angenähertes relatives Maass für die wahre Raumerfüllung der Molekeln zu betrachten ist. Hierdurch wird es verständlich, dass die Beziehungen des gewöhnlichen oder scheinbaren Molekularvolumens, d. h. des Volumens, welchen in der Molekel die stofflichen Bestandtheile sammt ihren Zwischenräumen erfüllen, zu der chemischen Structur der Körper, wie Horstmann²⁾ nachgewiesen hat, im grossen und ganzen derselben Ordnung sind, wie die Relationen zwischen der chemischen Constitution und der Molekularrefraction. Der letztere, relative Näherungsausdruck für das wahre Molekularvolum ergiebt im allgemeinen einfache e und gleichmässigere Resultate, wahrscheinlich wegen seiner sehr geringen Abhängigkeit von Temperatur und Aggregatzustand.

Bei ortsisomeren Verbindungen ist die Molekularrefraction, also auch das wahre Molekularvolum, in der Regel annähernd gleich. Diese Gleichheit bezieht sich somit auf die relative Entfernung der Atome, also auf die Statik der Ortsisomeren, aber auch die dynamischen Verhältnisse sind in solchen Fällen nahezu dieselben, wie sich eben aus der Thatsache, dass die Verbrennungswärmen ortsisomerer Verbindungen fast identisch sind, ergiebt.

Die Dispersion ist, wie schon erwähnt, eine gegen constitutive Einflüsse im allgemeinen viel empfindlichere physikalische Eigenschaft als die Refraction. Ob die Dispersion, ähnlich der Refraction, hauptsächlich nur die statischen Verhältnisse darstellt, oder ob sie auch und in wie weit von den dynamischen abhängig ist, kann zur Zeit

¹⁾ Franz Exner, Monatsh. d. Chem. 6, 249, 1885. J. W. Brühl, diese Berichte XIX, 2755 (1886).

²⁾ A. Horstmann, diese Berichte XIX, 1579 (1886), XX, 766 (1887).

noch nicht entschieden werden. Da die Dispersion erst in der jüngsten Zeit in den Kreis chemisch-optischer Untersuchungen gezogen wurde, steht zu erwarten, dass fortgesetzte experimentelle Forschung hierüber Aufschluss bringen werde. Die Vergleichung des optischen Verhaltens mit dem calorimetrischen wird hierbei von dem grössten Werthe sein.

Aus der Verbrennungswärme kann also auf die dynamischen Verhältnisse, auf die Spannungszustände, aber im allgemeinen wohl nicht ohne weiteres auch auf die statischen, das heisst auf die durch unsere Formeln ausgedrückte Atomverkettung geschlossen werden. Denn dass zwei Körper, wie Allylalkohol und Propylenoxyd, oder Vinylalkohol und Aethylenoxyd, wie es wahrscheinlich ist, nahezu gleiche Verbrennungswärme besitzen, beweist keineswegs, dass sie auch von gleichem Sättigungsgrade sind, analoge statische Verhältnisse, analoge Atomverkettung aufweisen, ebenso wenig wie dies aus der gleichen Verbrennungswärme für die polymeren Aldehyde gefolgert werden dürfte. Aus der Wärmeenergie heterogener Körper unmittelbar auf die Atomverkettung derselben zu schliessen, wie man es bisher mehrfach versucht hat, wird jedenfalls selten von Erfolg sein, wohl aber darf man erwarten, dahin gehende Einblicke zu gewinnen, durch schrittweise Verfolgung der calorimetrischen Erscheinungen bei den Umwandlungen der Körper in Derivate — ein weiterer, aber sicherer Weg, wie er durch Stohmann's bahnbrechende Arbeiten eröffnet wurde.

Dass durch Vergleichung der calorimetrischen mit den optischen und chemischen Verhältnissen das Wesen der verschiedenen Verbindungen und die Natur der innerhalb ihrer Molekeln herrschenden statischen und dynamischen Zustände näher erschlossen wird, dass die Constitutionsformeln dann eine neue und interessante Bedeutung gewinnen, hoffe ich durch die hier und in der vorhergehenden Abhandlung erörterten Verhältnisse dargelegt zu haben.

Heidelberg, im Februar 1891.
