

**293. J. W. Brühl: Ueber die Beziehungen zwischen der Dispersion und der chemischen Zusammensetzung der Körper nebst einer Neuberechnung der Atomrefractionen.**

[Auszug aus einer Abhandlung des Verfassers in Zeitschr. für physikalische Chemie VII, 140 (1891).]

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Schon bei den ersten Arbeiten über die Abhängigkeit des Refractionsvermögens der Körper von deren chemischer Beschaffenheit versuchte man auch die Dispersion mit in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. Diese Versuche sind jedoch bis in die neueste Zeit nur von geringem Erfolge gewesen. Eine einfache Beziehung zwischen Refractions- und Dispersionsvermögen einerseits und der chemischen Zusammensetzung andererseits wurde nicht aufgefunden. Eine eingehendere Untersuchung dieses Gegenstandes wurde erst in den letzten Jahren von J. H. Gladstone<sup>1)</sup> angebahnt, welcher an Stelle des bisher benutzten specifischen das auf vergleichbare Gewichtsmengen bezogene, also das moleculare Dispersionsvermögen seinen Betrachtungen zu Grunde legte. Es gelang ihm so in der That, einen Connex zwischen der Farbenzerstreuung und der chemischen Natur der organischen Verbindungen nachzuweisen. Doch lässt sich nicht verkennen, dass die von diesem hochverdienten Forscher aufgestellten Relationen der genügenden Schärfe entbehren, und er selbst macht darauf aufmerksam, dass die aufgefundenen Verhältnisse hier weniger einfach und von geringerer Genauigkeit sind, als hinsichtlich der Molecularbrechung.

Gladstone benutzt als Maass des specifischen Brechungsvermögens die empirische Constante  $\frac{n-1}{d}$ . Indem er diesen Werth für zwei verschiedene Strahlen des Spectrums, zum Beispiel für die Sonnenlinien H und A bestimmt und diese Grössen von einander abzieht, erhält er einen Ausdruck für das specifische Dispersionsvermögen und durch Multiplication dieser Differenz mit dem Moleculargewicht P die Moleculardispersion:

$$\left(\frac{n_H - 1}{d} - \frac{n_A - 1}{d}\right) P = \left(\frac{n_H - n_A}{d}\right) P.$$

Mehrere Jahre später haben Barbier und Roux<sup>2)</sup> die Dispersion zum Gegenstand einer chemisch-physikalischen Untersuchung gemacht,

<sup>1)</sup> J. H. Gladstone, Arch. Soc. Helv. scien. nat. 16, 192, 1886; Proceed. Lond. Roy. Soc. 42, 401, 1887; Chem. Soc. Journ. 50, 609, 1886.

<sup>2)</sup> Ph. Barbier und L. Roux, Bull. soc. chim. (3) 3, 255 und 419; 4, 9, 1890; Compt. rend. 110, 457, 527, 1071; 111, 180, 235, 1890.

und zwar behaupten sie seltsamer Weise, die ersten Pioniere auf diesem Gebiete gewesen zu sein. Da sie den vermeintlich constanten, sogenannten »Dispersionscoefficienten« B der alten, längst widerlegten Formel Cauchy's als Maass der Farbenzerstreuung benutzen, so lohnt es hier um so weniger, auf ihre Resultate einzugehen, als dieselben in keiner Weise zu etwas praktisch Brauchbarem geführt haben.

Nachdem schon früher <sup>1)</sup> und neuerdings wieder (man vergleiche die vorstehende Abhandlung) von mir nachgewiesen worden war, dass die Constante  $\frac{n-1}{d}$  nicht das zur Zeit vollkommenste Maass der Refraction darstellt, vielmehr dem theoretischen Ausdruck  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$  wie in physikalischer, so auch namentlich in chemischer Beziehung entschieden nachsteht, lag es nahe, diesen letzteren auch zur Darstellung der Dispersion zu verwerthen. Man durfte hoffen, auf diese Weise vielleicht zu einer genaueren Relation zwischen chemischer Beschaffenheit und Zerstreuungsvermögen zu gelangen als dies bisher erreicht worden war, und dies hat sich denn auch in der That bestätigt.

Als Ausdruck der specifischen Dispersion habe ich versuchsweise die einfache Differenz der theoretischen Refractionswerthe für zwei Strahlen benutzt, also die Grösse

$$\frac{n_1^2-1}{(n_1^2+2)d} - \frac{n^2-1}{(n^2+2)d}.$$

Es ergab sich nun sogleich, dass dieselbe eine von Druck und Temperatur und namentlich auch vom Aggregatzustand nahezu ganz unabhängige Constante darstellt, während dies in Bezug auf den älteren Dispersionsausdruck  $\frac{n_1-n}{d}$  keineswegs in dem Maasse der Fall ist.

Die folgende Tabelle bringt diese Thatsache zur Anschauung. Die zu Grunde liegenden Beobachtungen sind die schon in der vorigen Abhandlung besprochenen von Lorenz und Prytz, mit Ausnahme der Messungen für schweflige Säure, welche von Ketteler herrühren. Die zur Anwendung gekommenen Lichtarten sind in allen Fällen Natrium- und Lithiumlicht. Während die Dämpfe bei 100° untersucht wurden, lag die Beobachtungstemperatur bei denselben Körpern im flüssigen Zustande in der Regel zwischen etwa 10 und 20°.

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 235, 1, 1836.

Tabelle 1.

I.	II.		III. Differenz	IV.		V. Differenz
	$\frac{n_{Na}^2 - 1}{(n_{Na}^2 + 2)d}$ Dampf	$\frac{n_{Li}^2 - 1}{(n_{Li}^2 + 2)d}$ Flüssigkeit		$\frac{n_{Na} - n_{Li}}{d}$ Dampf	Flüssigkeit	
Methylalkohol . .	0.0010	0.0013	—0.0003	0.0015	0.0022	—0.0007
Aethylalkohol . .	0.0015	0.0015	≐ 0	0.0023	0.0028	— 5
Aethyläther . . .	0.0014	0.0016	— 2	0.0021	0.0029	— 8
Methylacetat . .	0.0012	0.0013	— 1	0.0018	0.0022	— 4
Aethylformiat . .	0.0013	0.0011	+ 2	0.0020	0.0021	— 1
Methylpropionat .	0.0013	0.0014	— 1	0.0019	0.0025	— 6
Aethylacetat . .	0.0013	0.0014	— 1	0.0020	0.0024	— 4
Methyljodid . . .	0.0012	0.0014	— 2	0.0018	0.0029	— 11
Aethyljodid . . .	0.0013	0.0014	— 1	0.0020	0.0029	— 9
Propyljodid . . .	0.0012	0.0014	— 2	0.0018	0.0028	— 10
Aceton . . . . .	0.0015	0.0016	— 1	0.0023	0.0027	— 4
Chloroform . . .	0.0009	0.0010	— 1	0.0013	0.0021	— 8
Aethylenchlorid .	0.0012	0.0012	≐ 0	0.0018	0.0023	— 5
Aethylidenchlorid	0.0010	0.0015	— 5	0.0015	0.0023	— 8
Benzol . . . . .	0.0026	0.0032	— 6	0.0039	0.0065	— 26
Schwefelkolenstoff	0.0040	0.0039	+ 1	0.0060	0.0088	— 28
Wasser . . . . .	(0.0012)	0.0012	≐ 0	(0.0017)	0.0023	— 6
Schweflige Säure .	0.0011	0.0011	≐ 0	0.0016	0.0020	— 4

Aus vorstehender Zusammenstellung ist ersichtlich, dass der neue Dispersionsausdruck für die verschiedenen Aggregatzustände und Temperaturen nahezu identische Werthe ergibt. Die in Spalte III angegebenen Differenzen liegen fast durchgehends noch innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler. Viel grösser sind die in Col. V enthaltenen Abweichungen zwischen dem Zerstreuungsvermögen der Dämpfe und Flüssigkeiten, mit Zugrundelegung des Gladstone'schen Dispersionsausdrucks. Namentlich bei den stärker zerstreuernden Substanzen, wie Benzol und Schwefelkohlensstoff, entfernt sich der Werth  $\frac{n_{Na} - n_{Li}}{d}$  bei Verschiedenheit des Aggregatzustandes in sehr beträchtlichem Maasse von der verlangten Constanz.

Da demnach der versuchsweise in Anwendung gebrachte neuere Dispersionsausdruck von äusseren, zufälligen Umständen, dem Aggregat-

zustand u. s. w., so gut wie unabhängig ist, aber von Substanz zu Substanz wechselt, also nur von der chemischen Beschaffenheit derselben beeinflusst wird, so kann er als Maass des Dispersionsvermögens der Körper, als spezifische Aeusserung ihrer stofflichen Zusammensetzung verwerthet werden und verdient aus diesem Grunde vor dem Ausdruck  $\frac{n_1 - n}{d}$  entschieden den Vorzug.

Meinen weiteren Untersuchungen wurde nun der die blaue und die rothe Wasserstofflinie,  $\gamma$  und  $\alpha$ , umfassende Strahlungsumfang zu Grunde gelegt, und demnach als spezifische Dispersion der Werth

$$\frac{n_\gamma^2 - 1}{(n_\gamma^2 + 2)d} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{(n_\alpha^2 + 2)d}$$

und als moleculare der mit dem Moleculargewicht P multiplicirte

$$\left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2}\right)\frac{P}{d} - \left(\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right)\frac{P}{d}$$

in Anwendung gebracht. Eine Prüfung auf den Einfluss der Versuchsfehler ergab, dass die erstere Constante auf etwa 2—3 Einheiten der vierten Decimale sicher bestimmt werden kann.

Es war zunächst die Frage zu untersuchen, wie verhalten sich isomere Körper in Bezug auf die Dispersion? Man hat auch hier, gerade wie für die Refraktionsverhältnisse, zu unterscheiden zwischen Orts- und Sättigungsisomeren. Die ersteren zeigen nun, in der Fettreihe, soweit die Erfahrung reicht, ganz allgemein gleiches oder doch sehr nahezu gleiches Zerstreungsvermögen. Bezeichnet man mit  $\mathfrak{N}_\gamma$  resp.  $\mathfrak{N}_\alpha$  die spezifische Refraction  $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$  für den Strahl  $\gamma$  bzw.  $\alpha$  des Wasserstofflichts und mit  $\mathfrak{M}_\gamma$  und  $\mathfrak{M}_\alpha$  die entsprechenden Molecularrefractionen, so ist also die spezifische und die moleculare Dispersion ausdrückbar durch die abgekürzten Zeichen  $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$  resp.  $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ . Für die Butylalkohole fand man z. B. folgende Werthe:

	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Butylalkohol . . . . .	0.0070	0.52
Isobutylalkohol . . . . .	0.0069	0.51
Trimethylcarbinol . . . . .	0.0072	0.53

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O'

Auch Ortsisomere anderer Reihen, z. B. der olefinischen oder der aromatischen, besitzen in der Regel fast identisches Dispersionsvermögen, so unter Anderem

	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Metaxylo! . . . . .	0.0145	1.54
Aethylbenzol . . . . .		
	0.0142	1.50

Indessen zeigen sich Ausnahmen bei aromatischen Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette, indem z. B. die Allylbenzolderivate, welche die Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  enthalten, durchweg ein kleineres Dispersions- und auch Refractionsvermögen besitzen als die Propenylbenzole mit der Seitenkette  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ .

Während die Ortsisomeren, bis auf die eben erwähnten Ausnahmen, als Regel die Gleichheit des Dispersionsvermögens ergeben, findet man eine solche niemals bei Sättigungsisomeren, wie folgende Beispiele lehren:

	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Allylalkohol . . . . .	0.0093	0.54
Propylaldehyd . . . . .	0.0071	0.41
Acrolein . . . . .	0.0130	0.73
Propargylalkohol . . . . .	0.0080	0.45

Das Verhalten der sättigungsisomeren Verbindungen ist demnach ebenso wie dasjenige der ortsisomeren hinsichtlich der Dispersion ganz ähnlich wie in Bezug auf Refraction.

Es wurde nun versucht, ob sich durch Vergleichung der Moleculardispersion von Körpern analoger Constitution und gleicher Zusammensetzungsdifferenz constante Dispersionsbeträge, also den früher ermittelten Atomrefractionen der Elemente entsprechende Atomdispersionen ergeben. Da hierbei ein zum Theil noch nicht verwerthetes, sehr reiches Beobachtungsmaterial zur Anwendung kam, so wurde die Gelegenheit benutzt gleichzeitig eine Neuberechnung der Atomrefractionen für die Wasserstofflinie  $\alpha$  vorzunehmen. Diese Revision ergab nach mehreren Richtungen erweiterte Gesichtspunkte, auf welche indessen an diesem Orte nicht eingegangen werden kann. Es sei nur bemerkt, dass sich in Bezug auf den Sauerstoff eine Verschiedenheit der Atomrefractionen nicht nur im Falle der Hydroxyl- und der Carbonylbindung, sondern auch für die Verkettung mit zwei Kohlenstoffatomen, wie in den Aethern, herausstellte, ein auch schon von Conrady, und zwar in Bezug auf Natriumlicht, nachgewiesener Umstand.

Die Atomrefractionen der übrigen Elemente haben durch diese Revision gleichfalls eine Berichtigung erfahren und die betreffenden Zahlen sind am Schlusse dieser Abhandlung zusammengestellt.

Auch bezüglich der Dispersion beschränken wir uns auf die kurze Erwähnung der Resultate, welche die Untersuchung ergeben hat.

Es zeigte sich zunächst, dass die Moleculardispersion  $M_\gamma - M_\alpha$  homologer Verbindungen für die Zusammensetzungsdifferenz von  $\text{CH}_2$  um einen sehr annähernd constanten Betrag zunimmt, für welchen in der Fettreihe der Mittelwerth 0.110 gefunden wurde.

Zieht man von der Moleculardispersion der Aldehyde und Ketone  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}''$  das Dispersionsäquivalent von  ${}_n\text{CH}_2$  ab, so ergibt sich als mittlere Atomdispersion des Carbonylsauerstoffes  $\text{O}''$  der Werth 0.086.

Durch Vergleichung der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}''\text{O}'$  und der Aldehyde  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}''$ , ebenso auch durch Zusammenstellung dieser Säuren und der entsprechenden Oxy Säuren und der ein- und mehrwerthigen Alkohole erhält man für den Hydroxylsauerstoff  $\text{O}'$  die Atomdispersion 0.022, während aus den Säuren und Oxy Säuren durch Subtraction des Dispersionsäquivalents für  ${}_n(\text{CH}_2)\text{O}''$  die Atomdispersion für  $\text{O}'$  zu 0.016 gefunden wird. Als Hauptmittel ergibt sich demnach für den Hydroxylsauerstoff die Atomdispersion zu 0.019.

Die Atomdispersion des an zwei Kohlenstoffatome geketteten Sauerstoffes ergibt sich aus den Moleculardispersionen der Ester, wenn von diesen Werthen die Dispersionsäquivalente des mit jenem Sauerstoffatom, welchem wir das Zeichen  $\text{O}^c$  beilegen, verbundenen Restes abgezogen wird. Aehnlich kann man diesen Werth aus den Aethern und Acetalen ableiten und findet so im Mittel die Zahl 0.012.

Von Interesse ist es, die Atomrefractionen und -Dispersionen des Sauerstoffes in seinen verschiedenen Bindungsformen neben einander zu stellen. Bezeichnen wir diese Constanten mit  $r_\alpha$  beziehungsweise  $r_\gamma - r_\alpha$ , so ergab sich:

		$r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
Carbonylsauerstoff . . . . .	$\text{O}''$	2.328	0.086
Hydroxylsauerstoff . . . . .	$\text{O}'$	1.506	0.019
Aethersauerstoff . . . . .	$\text{O}^c$	1.655	0.012

Die Atomrefraction des doppelt an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatoms ist demnach um circa 54 pCt. grösser als der entsprechende Werth für den Hydroxylsauerstoff. Die Atomdispersion des Sauerstoffes in der ersteren Bindungsform ist dagegen um nicht

weniger als 453 pCt. grösser als in der anderen. Die dispergirende Kraft des Sauerstoffatoms nimmt demnach durch die sogenannte doppelte Bindung in einem gewaltig stärkeren Maasse zu als die brechende Kraft. Die Atomrefraction des Aethersauerstoffes ist um 10 pCt. höher als diejenige des Hydroxylsauerstoffes, während die Atomdispersion dieses Elementes in der letzteren Bindungsform die geringere ist. Hier zeigt sich also, wie in vielen anderen Fällen, dass Refraction und Dispersion keineswegs correlative Eigenschaften sind.

Aus den Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O'$  kann durch Abzug des Dispersionsäquivalents von  $n(CH_2)O'$  der Dispersionswerth des Wasserstoffes ermittelt werden. In ähnlicher Weise sind zu diesem Zwecke die mehrwerthigen Alkohole, die Aether, Acetale, Paraffine etc. verwendbar und man findet dann als Hauptmittelwerth für die Atomdispersion des Wasserstoffes die Zahl 0.036. Die Atomdispersion des einfach gebundenen Kohlenstoffes wird durch Abzug des Werthes für zwei Wasserstoffatome von demjenigen von  $CH_2$  zu 0.039 erhalten.

In dieser Art wurden auch die Atomdispersionen des Stickstoffs und der Halogene ermittelt und es ergab sich, dass die Atomdispersionen der letzteren Elemente in derselben Weise wie die Atomrefractionen als angenähert constant betrachtet werden dürfen, dass indessen constitutive Einflüsse auf die numerischen Werthe immerhin, und zwar in Bezug auf beide optischen Eigenschaften, bemerkbar sind. Hinsichtlich des Stickstoffs sind die Beobachtungen zur Entscheidung dieser Frage noch nicht zahlreich genug.

Ein umfangliches Material wurde herangezogen, um festzustellen, ob für die Aethylenbindung ein bestimmtes Dispersionsäquivalent existirt. Hinsichtlich der Refraction hatte man bekanntlich früher gefunden, und es bestätigte sich dies jetzt aufs Neue, dass in der That der Aethylenbindung ein angenähert constantes Refractionsincrement zukommt und dass in gewissen, durch die Dispersion gegebenen Grenzen die Refractionsüberschüsse der ungesättigten Verbindungen der Anzahl in ihnen vorkommender Aethylgruppen annähernd proportional sind. Wenn schon constitutive Einflüsse auf das Refractionsincrement der Aethylenabkömmlinge ganz unverkennbar wirksam sind, so war zu erwarten, dass dies in Bezug auf die Dispersion noch in beträchtlicherem Maasse der Fall sein würde. Denn wie wir schon bei der Mittheilung der Atomdispersionen des Sauerstoffes sahen, ist die Dispersion die gegen constitutive Einflüsse bei Weitem empfindlichere optische Eigenschaft. Es ergab sich denn auch thatsächlich eine viel stärkere Variabilität des Dispersionswerthes der Aethylenbildung, als dies in Bezug auf die Refraction stattfindet. Ganz ausnahmslos findet man die Moleculardispersion der olefinischen Körper viel grösser als die Rechnung mittelst der vorher angeführten Atom-

dispersionen der Elemente ergibt; dieses Increment variirt aber bei gleicher Anzahl vorhandener Aethylengruppen so stark und wächst so wenig proportional mit der Anzahl derselben, dass ein bestimmtes, auch nur annähernd constantes Dispersionsincrement der Aethylenbindung vorläufig nicht nachgewiesen werden kann. Möglicher Weise existirt ein solches, und gewisse Anzeichen scheinen dafür zu sprechen, aber zur Feststellung desselben wird es eines noch sehr erweiterten Beobachtungsmaterials bedürfen, welches die verschiedenen constitutiven Einflüsse, welche auf die Moleculardispersion wirken, näher kennen lehrt. Solche Einflüsse sind jetzt schon ganz deutlich nachweisbar. So findet man z. B., dass eine an äthylenisch gebundenen Kohlenstoff direct angelagerte Carbonylgruppe die Moleculardispersion ganz ausserordentlich erhöht, wie es bei Acrolein und allen analog gebauten Aldehyden der Fall ist. Ebenso erhöht, wie vorher schon angedeutet wurde, die directe Verkettung eines äthylenisch gebundenen Kohlenstoffatoms mit der Phenylgruppe die Moleculardispersion ganz beträchtlich.

Die Moleculardispersion kann also nach Vorstehendem vor der Hand noch nicht dazu benützt werden, festzustellen, wie viele Aethylenbindungen in einem ungesättigten Körper enthalten sind und in dieser Hinsicht steht diese Constante zur Zeit noch der Molecularrefraction, in Bezug auf praktische Anwendbarkeit, entschieden nach. Dagegen ist sie schon jetzt durchaus brauchbar, um nachzuweisen, ob überhaupt Aethylenbindungen in einer Substanz vorkommen oder nicht. Ich habe dies neulich erst in diesen Berichten<sup>1)</sup> am Epichlorhydrin gezeigt, welcher Körper nach seiner empirischen Formel  $C_3H_5ClO$  eine Aethylenbindung oder eine Carbonylgruppe enthalten könnte. Dass keines von beiden der Fall ist, ergibt die Moleculardispersion mindestens eben so sicher, wie die Molecularrefraction. Beide führen zu der Saturationsformel  $C_3H_5ClO^s$ , nach welcher ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom im Epichlorhydrin enthalten ist und dieser Körper daher ein ringförmiges Gebilde darstellt, wie es auch nach seiner Bildungsweise angenommen wird. Die Molecularrefraction und in noch auffallenderer Weise die Moleculardispersion würde bedeutend höher gefunden worden sein, wenn dem Epichlorhydrin die Saturationsformel  $C_3H_5ClO'$  oder  $C_3H_5ClO''$  zukommen würde.

Die Moleculardispersion kann demnach auch benutzt werden zur erneuten Prüfung der schon so oft erörterten und doch so reizvollen Frage nach der Constitution der Benzolverbindungen. Alle diese Körper besitzen ein so hohes Zerstreuungsvermögen, dass in ihnen mindestens drei Aethylenbindungen oder etwas dem sehr Aehnliches

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, a. a. O. XXIV, 656, 1891.



(centrisch-potentielle) angenommen werden müssen. Wollte man dagegen die Annahme machen, dass neun einfache Kohlenstoffverkettungen vorhanden sind, also drei Diagonal- oder Parabindungen, so müsste man voraussetzen, dass zwei einfache Bindungen und eine äthylenische optisch äquivalent sind. Hinsichtlich der Refraction ist dies bereits längst widerlegt worden und dass eine derartige Annahme auch bezüglich der Dispersion ganz unzulässig ist, habe ich neuerdings experimentell festgestellt und werde darüber demnächst berichten.

Auch die Acetylenbindung ist in Rücksicht auf ihr Dispersionsvermögen untersucht worden, und zwar hat sich hierbei herausgestellt, dass derselben nicht allein, wie der Aethylenbindung, ein Dispersionsincrement zukommt, sondern dass dieses merkwürdiger Weise auch recht annähernd constant ist. Freilich ist das Beobachtungsmaterial, welches zu dieser Prüfung herangezogen werden konnte, ein verhältnissmässig kleines.

Ueberblickt man die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate, so ergiebt sich, dass die versuchsweise zur Anwendung gebrachten Ausdrücke  $\frac{n_{\gamma}^2 - 1}{(n_{\gamma}^2 + 2)d} - \frac{n_{\alpha}^2 - 1}{(n_{\alpha}^2 + 2)d} = \mathfrak{N}_{\gamma} - \mathfrak{N}_{\alpha}$  für die specifische und  $\left(\frac{n_{\gamma}^2 - 1}{n_{\gamma}^2 + 2}\right) \frac{P}{d} - \left(\frac{n_{\alpha}^2 - 1}{n_{\alpha}^2 + 2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}_{\gamma} - \mathfrak{M}_{\alpha}$  für die Moleculardispersion sich im Ganzen als praktisch brauchbar bewährt haben. Diese Ausdrücke bleiben für einen bestimmten Körper bei verschiedenen Temperaturen, Dichten und Aggregatzuständen sehr annähernd constant, wechseln aber von Substanz zu Substanz und sind daher nur von deren chemischer Beschaffenheit abhängig. Die Moleculardispersion hat sich als eine vorzugsweise constitutive Eigenschaft erwiesen, noch entschieden empfindlicher gegen structurelle Einfüsse als die Molecularrefraction. Bei Körpern, in denen keine Aethylenbindungen vorkommen, lässt sich die Moleculardispersion mit Annäherung als Summe constant gesetzter Atomdispersionen, die aus den Reihen der Fettkörper ableitbar sind, darstellen. Auch die Gegenwart oder Abwesenheit von Aethylengruppen wird durch die Moleculardispersion erkenntlich, die Anzahl solcher Gruppen lässt sich jedoch zur Zeit auf diese Weise nicht mit gleicher Sicherheit wie mittelst der Molecularrefraction feststellen. Beide optischen Constanten ergänzen sich aber und controlliren sich und können demnach mit um so grösserem Zutrauen als physikalische Hilfsmittel zur Erforschung der chemischen Constitution der Körper herangezogen werden.

Zum Schlusse stelle ich noch die Atomdispersionen und die neuerdings abgeleiteten Atomrefractionen zusammen, zum Vergleich auch die früher ermittelten und bisher gebräuchlichen Refractionswerthe hinzufügend.

Tabelle 2.

	Symbol	Atom- gewicht $p$	frühere Atom- refraction $r_a$	neue Atom- refraction $r_a$	Atom- dispersion $r_\gamma - r_a$
Einfach gebundener Kohlenstoff . . .	C'	12	2.48	2.365	0.039
Wasserstoff . . . . .	H	1	1.04	1.103	0.036
Hydroxylsauerstoff . . . . .	O'	16	1.58	1.506	0.019
Aethersauerstoff . . . . .	O <sup>c</sup>			1.655	0.012
Carboxylsauerstoff . . . . .	O''			2.34	2.328
Einfach, nur an C gebundener Stickstoff	N'	14	3.02	2.76	0.19
Chlor . . . . .	Cl	35.5	6.02	6.014	0.176
Brom . . . . .	Br	80	8.95	8.863	0.348
Jod . . . . .	J	127	13.99	13.808	0.774
Aethylenbindung . . . . .			1.78	1.836	0.23 <sup>1)</sup>
Acetylenbindung . . . . .	≡		1.97	2.22	0.19

Heidelberg, im Mai 1891.

#### 294. Robert Otto: Zur Frage nach der Verseifbarkeit von Sulfonen.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Ueber die »Verseifbarkeit« von Sulfonen wurden in jüngster Zeit in dem Laboratorium des Hrn. Professor E. Baumann eine Reihe interessanter und umfangreicher Untersuchungen in der Absicht ausgeführt, die Gesetze, von denen diese Eigenschaft beherrscht wird, klar zu stellen<sup>2)</sup>. Die Verseifbarkeit der Disulfone anlangend, so wurde von E. Stuffer das Gesetz aufgestellt, dass alle diejenigen

<sup>1)</sup> Nicht constanter Schätzungswerth.

<sup>2)</sup> Vergl. namentlich: E. Stuffer: Ueber die Spaltbarkeit der Sulfone, diese Berichte XXIII, 1408, 3226. W. Autenrieth: Ueber einige substituirte Sulfonale, diese Berichte XXIV, 166. Derselbe: Ueber einige Sulfon-derivate und deren Spaltung durch Alkalien, diese Berichte XXIV, 1512.