

Über den Zusammenhang zwischen den optischen und den thermischen Eigenschaften flüssiger organischer Körper.

Von **Julius Wilhelm Brühl.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1881.)

Seit einiger Zeit mit dem Studium der Beziehungen der chemischen Constitution der Körper zu ihren physikalischen Eigenschaften beschäftigt, habe ich bisher den Zusammenhang, welcher zwischen der Atomgruppierung der organischen Verbindungen und ihrem Lichtbrechungsvermögen besteht, untersucht und ferner nachgewiesen, dass die Dichte, der Brechungsindex, der Siedepunkt, die Transpirationszeit und vermuthlich auch das Molecularvolumen der flüssigen Kohlenstoffverbindungen unter einander und zu der chemischen Zusammensetzung dieser Substanzen in einfacher Correlation stehen.¹

Die Ergebnisse dieser vergleichenden Untersuchungen führten zu der Überzeugung, dass alle physikalischen Eigenschaften der organischen Substanzen, als Äusserungen der chemischen Zusammensetzung, nach Art, Zahl und Anordnung der Atome in der Molekel, nothwendig in einfachem Zusammenhang stehen müssen und leiteten mich daher auch zur Prüfung ihrer thermischen Äusserungen und zur Vergleichung derselben mit den optischen Eigenschaften dieser Körper.

Schon in den ersten Anfängen optischer Untersuchungen war die Abhängigkeit des Lichtbrechungsvermögens von der

¹ Liebig's Annalen Bd. 200, S. 139; Bd. 203, S. 1, 255 und 363; Berlin, Chem. Ber. Bd. 12, S. 2135; Bd. 13, S. 1119 und 1520.

chemischen Natur der Körper und die Wechselbeziehung, in welcher jene Erscheinung zu der Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen steht, beobachtet worden. Newton hatte gefunden, dass brennbare Stoffe, wie Schwefel, Bernstein, Harze und Öle, auch ein besonders starkes Brechungsvermögen besitzen und er erklärte, dass der Diamant, dessen Beschaffenheit damals noch unbekannt war, brennbar sein müsse, da er das Licht mächtig breche.

Während zweier Jahrhunderte blieben solche Beobachtungen vereinzelt und unfruchtbar. Durch die Untersuchung von Dulong¹ über das Lichtbrechungsvermögen der Gase wurden zwar auch für diese Körper ähnliche Beziehungen gefunden, doch ohne dass hiedurch ein Fortschritt in der Erschliessung der Ursachen des genannten Zusammenhanges, oder in irgend welcher wissenschaftlicher oder praktischer Verwerthung der Kenntniss desselben gemacht worden wäre.

Erst die in neuester Zeit erfolgte Ausdehnung der optisch- und thermisch-chemischen Forschungen gestattet es, die beiden physikalischen Äusserungen der Körper, namentlich aber der flüssigen Kohlenstoffverbindungen, einer eingehenden Vergleichung zu unterwerfen, Schlüsse betreffs der Ursache ihres Zusammenhanges zu ziehen und die Abhängigkeit der optischen und thermischen Erscheinungen von der chemischen Beschaffenheit der Stoffe näher zu erkennen.

Aus Dulong's Beobachtungen ergibt sich, dass das spezifische Brechungsvermögen der gasförmigen Substanzen mit ihrer Verbrennungswärme in gewissem Zusammenhange steht, dass nämlich unter allen bekannten Gasen der Wasserstoff, welchem die grösste Verbrennungswärme zukommt, auch das grösste und der Sauerstoff das kleinste Lichtbrechungsvermögen besitzt, und dass ferner das Brechungsvermögen der Gase, wie dies betreffs der Verbrennungswärme stattfindet, um so grösser ist, je mehr Wasserstoff, und um so kleiner, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Aus den genannten Messungen lässt sich indessen auch nachweisen, dass die Verbrennungswärme und das Brechungsvermögen der gasförmigen Substanzen, welche aus ungleichen

¹ Ann. Chim. Phys. t. 31, p. 154; Poggend. Ann. Bd. 6, S. 393.

Elementen bestehen, zwar häufig, dass sie aber nicht immer correlativ sind.

Friedrich Mohr¹ hat vor zehn Jahren die Beobachtungen Dulong's einer erneuerten Discussion unterzogen, und das Brechungsvermögen mit der „Brennbarkeit“ oder „Verbrennlichkeit“ der Gase verglichen. Diese Vergleichen haben indessen zu keinem nennenswerthen und bis dahin nicht schon bekannten Resultate geführt.

Für den Zusammenhang zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme der gasförmigen Körper lässt sich zwar in den neueren Beobachtungen eine Bestätigung finden, und die angeführten Resultate können, namentlich durch die umfangreichen optischen Untersuchungen von Mascart,² Lorenz³ und Prytz⁴ und durch die thermischen von Berthelot⁵ und J. Thomsen⁶ ergänzt werden, ohne dass sich jedoch damit für unsern hier nächstliegenden Zweck, den Nachweis des Zusammenhangs zwischen der Atomgruppierung der Körper und ihren thermischen und optischen Eigenschaften, wesentlich neue Gesichtspunkte gewinnen liessen. Ich werde auf die bei den gasförmigen Substanzen bestehenden Beziehungen vielleicht später in einer besonderen Mittheilung ausführlicher zurückkommen und gehe jetzt zu dem eigentlichen Gegenstand dieser Abhandlung, der Erörterung der Verhältnisse bei den flüssigen Kohlenstoffverbindungen, über.

Die vorliegende Abhandlung ist in folgender Weise gegliedert:

I. Abschnitt. Die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme der Körper. (Seite 719 bis 760.)

¹ Zeitschr. f. Mathem. u. Phys. 16, 492; Berl. Chem. Berichte 4, 149 und 156.

² Compt. rend. 78, p. 617; Poggend. Ann. 153, p. 149; Compt. rend. 86, p. 321 und 1182.

³ Wiedemann's Ann. 11, p. 70.

⁴ Loc. cit. 11, p. 104.

⁵ Compt. rend. 90, p. 1240 u. s. w.

⁶ Berl. Chem. Ber. 13, p. 1325 u. 1392.

1. **Capitel.** Der Einfluss der Oxydation der Körper auf das Brechungsvermögen und die Verbrennungswärme derselben. (Seite 721 bis 732.)
 2. **Capitel.** Die Substitution des Wasserstoffs durch Halogene. (Seite 732 bis 737.)
 3. **Capitel.** Homologe Reihen. (Seite 737 bis 740.)
 4. **Capitel.** Die optischen und thermischen Erscheinungen bei den Isomeren von gleichem Sättigungsgrade. (Seite 740 bis 747.)
 5. **Capitel.** Polymere Verbindungen. (Seite 748 bis 750.)
 6. **Capitel.** Das Verhalten der Isomeren ungleichen Sättigungsgrades. (Seite 750 bis 760.)
- II. Abschnitt.** Schlussfolgerungen aus den Beobachtungen: Über das Wesen der doppelten Bindung der Atome. (Seite 760 bis 774.)

I. Abschnitt.

Die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme der Körper.

Der Zusammenhang zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der „Brennbarkeit“ oder „Verbrennlichkeit“ der flüssigen und auch der festen Substanzen ist ebenfalls von Friedrich Mohr in der angeführten Abhandlung untersucht worden, indem er für die flüssigen Körper meist die optischen Beobachtungen von Landolt, für die festen die Messungen mehrerer anderer Autoren benutzte. Mohr beging jedoch den Fehler, „brechende Kraft“ und „Brechungsindex“ zu identificiren. Während er bei den Gasen, die den absoluten brechenden Kräften $n-1$ proportionalen brechenden Kräfte gegen Luft = 1 zu den Vergleichen benutzte, verwandte er bei den festen und flüssigen Körpern die Brechungsindices n selbst. Er verglich hier die auf gleiche Dichte reducirten Indices, $\frac{n}{d}$, während er sich bei den Gasen der den Grössen $\frac{n-1}{d}$ proportionalen Werthe bediente. Es ist natürlich,

dass er auf diese Weise ganz verschiedene Resultate erhielt, und er gelangte denn auch zu Schlussfolgerungen betreffs des Zusammenhangs zwischen der sogenannten Verbrennlichkeit und dem Brechungsvermögen fester und flüssiger Körper, welche den für die Gase gefundenen Beziehungen vollständig widersprechen und ganz unhaltbar sind.

So erklärte er z. B., dass das spezifische Brechungsvermögen des flüssigen Schwefelkohlenstoffs kleiner sei, als dasjenige des Wassers, das des Diamanten kleiner, als dasjenige des Glases, des Alauns und der Schwefelsäure, weil die Werthe $\frac{n}{d}$ in diesem Verhältnisse stehen. Nun ist der Schwefelkohlenstoff, dessen ausserordentlich starkes Lichtbrechungsvermögen allgemein bekannt ist, in hohem Grade brennbar, das Wasser aber gar nicht. Ebenso ist der Diamant brennbar, das Glas, der Alaun und die Schwefelsäure nicht, und dass das Brechungsvermögen des Diamanten grösser ist, als das des Glases und der beiden andern Körper lehrt schon der blosse Augenschein. Ich werde daher im Folgenden auf die Auseinandersetzungen Mohr's, welche voll solcher, durch die Benutzung der ganz unbegründeten Masseinheit $\frac{n}{d}$ für das Brechungsvermögen der flüssigen und festen Körper erwachsenen Widersprüche sind, keine Rücksicht nehmen.

Zu den nachstehenden Betrachtungen sind die Werthe $\frac{A-1}{d^{\frac{20}{4}}}$ für das spezifische Brechungsvermögen, welche sich aus Landolt's und meinen eigenen Beobachtungen ergaben, und die ich anderen Orts tabellarisch zusammengestellt habe,¹ benutzt worden. Die thermischen Constanten, deren ich mich in dieser Abhandlung bediene, entstammen den Untersuchungen von Favre und Silbermann (bezeichnet mit F. S.), Berthelot (B.), Louguinine (L.), Ogier (O.) und Troost und Hautefeuille (T. H.). Von

¹ Liebig's Ann. Bd. 203, S. 1 u. f.

diesen Beobachtungen sind diejenigen, bei welchen die Literatur nicht besonders angeführt ist, einer in Alex. Naumann's Handbuch der allgemeinen und physikalischen Chemie gegebenen Zusammenstellung entnommen.

Die Zahl der flüssigen Kohlenstoffverbindungen, deren Bildungs- oder Verbrennungswärme bestimmt wurde, ist eine viel geringere als die Reihe derjenigen, von welchen das Lichtbrechungsvermögen bekannt ist. Eine Vergleichung der optischen und thermischen Eigenschaften dieser Körper kann daher zur Zeit keine vollständige sein. Indessen ist das vorliegende Material bereits gross genug, um gewisse Beziehungen deutlich erkennen, Andere wieder mit Wahrscheinlichkeit voraussehen zu lassen und so zur experimentellen Prüfung Anregung zu bieten.

1. Capitel.

Der Einfluss der Oxydation der Körper auf das Brechungsvermögen und die Verbrennungswärme derselben.

§. 1. Es ist eine bekannte Thatsache, dass ebenso wie bei der eigentlichen Verbrennung auch bei der allmäligen Vereinerung der organischen Körper mit Sauerstoff Wärme entwickelt wird. Diese Wärmemenge ist um so grösser, je vollständiger die Oxydation ist und erreicht ihr Maximum bei vollkommener Verbrennung, Bildung von Kohlensäure und Wasser.

Es ist ferner ein Postulat der mechanischen Theorie der Wärme, welches durch die Beobachtung allgemein bestätigt wird, dass die bei der Entstehung einer chemischen Verbindung entwickelte Wärmemenge gleich ist der Summe aller derjenigen Wärmemengen, welche bei der Bildung aller Zwischenglieder entwickelt oder verbraucht werden, wenn dieselben einzeln und unabhängig von einander gebildet würden.

So entwickelt bekanntlich der Kohlenstoff, wenn er zu Kohlensäure verbrannt wird, dieselbe Wärmemenge, als wenn er zunächst zu Kohlenoxyd und dieses zu Kohlensäure oxydirt wird. Ein Kohlenwasserstoff muss bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser dieselbe Wärmemenge entwickeln, als wenn er zuerst in Alkohol, dann in Aldehyd, Säure etc. verwandelt, und endlich zu Kohlensäure und Wasser verbrannt würde.

Aus alledem folgt, dass die Verbrennungswärme der Säuren stets geringer sein wird, als diejenige gleicher Gewichtsmengen der entsprechenden Aldehyde und die Verbrennungswärme dieser wieder kleiner, als die der Alkohole u. s. w.

In einer Oxydationsreihe ist die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen der einzelnen Glieder um so kleiner, je mehr Sauerstoff und je weniger Wasserstoff dieselben enthalten. Die Verbrennungswärme der Körper sinkt sowohl durch Vereinigung derselben mit Sauerstoff, als auch durch Entziehung von Wasserstoff oder durch Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff.

Ganz denselben Einfluss übt nun die Oxydation der Substanzen auch auf ihr spezifisches Brechungsvermögen aus, was sich an einem sehr zahlreichen Beobachtungsmaterial nachweisen lässt.

Ich werde im Folgenden die verschiedenen Phasen des Oxydationsprocesses zunächst in den optischen Consequenzen untersuchen, und dann für jede einzelne Art des Oxydationsvorganges die thermischen Erscheinungen unmittelbar gegenüberstellen.

§. 2. In der nachstehenden Tabelle findet man die Dichte bei 20° bezogen auf Wasser von 4°, d_4^{20} , den Refractioncoefficienten A (1) und das Lichtbrechungsvermögen $\frac{A-1}{d_4^{20}}$ solcher Substanzen, deren Molecularformeln sich nur in der Zahl der Sauerstoffatome unterscheiden.

Tabelle I.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Aceton	C_3H_6O	0,7920	1,3489	0,4405
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	0,9039	1,3516	0,3889
Butyrylchlorid	C_4H_7ClO	1,0277	1,3998	0,3890
Chloressigester	$C_4H_7ClO_2$	1,1585	1,4115	0,3552

(1) Aus den Brechungsindices für den rothen und den violetten Strahl des Wasserstoffspectrums mit Hilfe der Dispersionsformel von Cauchy berechnet; vergl. Liebig's Ann. Bd. 200, S. 139 u. f.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	0,8856	1,3743	0,4226
Äthylcarbonat	$C_5H_{10}O_3$	0,9762	1,3757	0,3848
Valerylchlorid	C_5H_9ClO	0,9887	1,4032	0,4078
Äthyl α Chlorpro- pionat	$C_5H_9ClO_2$	1,0869	1,4070	0,3745
Hexan	C_6H_{14}	0,6603	1,3654	0,5534
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	0,8314	1,3722	0,4476
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,9237	1,4026	0,4359
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	0,9943	1,3953	0,3976
Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	1,0256	1,4073	0,3971
Äthyloxalat	$C_6H_{10}O_4$	1,0793	1,3992	0,3699
Mesitylen	C_9H_{12}	0,8558	1,4689	0,5479
Phenylpropylalkohol .	$C_9H_{12}O$	1,0079	1,5098	0,5058

Die hier verzeichneten Körper besitzen, wie man sieht, die verschiedenartigste Elementarzusammensetzung und Constitution; dennoch zeigt sich hier eine vollkommene Regelmässigkeit, insofern das spezifische Brechungsvermögen $\frac{A-1}{d_4^{20}}$ des an Sauerstoff reicheren Körpers stets bedeutend kleiner ist als das des andern, von sonst gleicher Formel. Der Einfluss der Sauerstoffaddition auf die Dichte der Körper besteht in einer, meist sehr erheblichen, Vergrösserung dieses Werthes, während der Refractionscoefficient A bald grösser, bald kleiner wird und gar keine Regelmässigkeit erkennen lässt.

Interessanter ist die Vergleichung der Körper von analoger Structur, z. B. der Aldehyde mit den entsprechenden Säuren, der einatomigen Alkohole mit den mehratomigen, der Säuren und Oxysäuren etc., wie solche mit den entsprechenden Constanten in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle II.

		d_{4}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{4}^{20}}$	Differenz
Acetaldehyd	C_2H_4O	0,7799	1,3223	0,4132	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1,0495	1,3618	0,3448	0,0684
Propylaldehyd . .	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785	0,0597
Butylaldehyd . . .	C_4H_8O	0,8170	1,3737	0,4574	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,9587	1,3871	0,4038	0,0536
Isobutylaldehyd .	C_4H_8O	0,7938	1,3626	0,4568	
Isobuttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	0,9490	1,3826	0,4031	0,0537
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,7984	1,3775	0,4728	
Valeriansäure . . .	$C_5H_{10}O_2$	0,9298	1,3934	0,4231	0,0497
Önanthol	$C_7H_{14}O$	0,8495	1,4143	0,4877	
Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	0,9160	1,4101	0,4477	0,0400
Äthylalkohol	C_2H_6O	0,8000	1,3532	0,4415	
Äthylenalkohol . .	$C_2H_6O_2$	1,1072	1,4165	0,3762	0,0653
Propylalkohol . . .	C_3H_8O	0,8044	1,3754	0,4667	
Glycerin	$C_3H_8O_3$	1,2590	1,4612	0,3663	2·0,0502
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785	
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	1,2403	1,4297	0,3464	0,0321
Benzol	C_6H_6	0,8799	1,4756	0,5405	
Phenol	C_6H_6O	1,0702	1,5204	0,4862	0,0543
Toluol	C_7H_8	0,8656	1,4710	0,5441	
Benzylalkohol . .	C_7H_8O	1,0429	1,5133	0,4922	0,0519
Bittermandelöl . .	C_7H_6O	1,0455	1,5094	0,4872	
Salicylige Säure .	$C_7H_6O_2$	1,1671	1,5217	0,4470	0,0402
Methylbenzoat . . .	$C_8H_8O_2$	1,0862	1,4896	0,4508	
Methylsalicylsäure	$C_8H_8O_3$	1,1801	1,5015	0,4249	0,0259

Man findet in dieser Tabelle dieselben Erscheinungen, welche wir vorher kennen lernten, aber mit grösserer Deutlichkeit ausgedrückt. Durch die Addition von Sauerstoff nimmt die Dichte der Körper stets sehr bedeutend zu, gleichgiltig, welche Art von Verbindung, ob Säure, Alkohol, Oxysäure etc. hierdurch gebildet wird. Gleichzeitig, aber weit schwächer, wächst auch der Brechungsindex.¹ Dem entsprechend ist denn auch die auf gleiche Dichte reducirte brechende Kraft, oder das Brechungsvermögen, bei dem an Sauerstoff reicheren Körper stets kleiner. Man bemerkt indessen, dass bei der Oxydation der Glieder einer homologen Reihe das Brechungsvermögen der einzelnen Körper nicht um denselben Betrag abnimmt. Die Differenz zwischen den Constanten der an Sauerstoff ärmeren und reicheren Verbindungen wird vielmehr mit steigendem Moleculargewicht immer geringer. Diese Erscheinung zeigt sich in der Benzolreihe ebenso deutlich wie bei den Fettkörpern, bei der Bildung von Säuren, wie von Alkoholen. Die Ursache dieser Abnahme der Differenzen ist natürlich die, dass ein Atom Sauerstoff auf das Brechungsvermögen und auch auf alle anderen Eigenschaften eines Körpers einen um so geringeren Einfluss ausüben muss, je mehr andere Atome vorhanden sind, d. h. je höher das Moleculargewicht der Verbindung. Bei gleichem Moleculargewicht und analogem chemischen Charakter wird der Einfluss der Addition gleicher Gewichtsmengen Sauerstoff derselbe sein. So ist in der That die Differenz des Brechungsvermögens zwischen den beiden Butylaldehyden und ihren entsprechenden Säuren gleich.

Ganz dieselben Beziehungen ergeben sich nun, wenn man die Wärmemengen vergleicht, welche bei der Verbrennung gleicher Gewichtstheile von Körpern analoger Structur, die sich nur in der Zahl der enthaltenen Sauerstoffatome unterscheiden, entwickelt werden, wie sich aus nachstehender Tabelle ersehen lässt.

¹ Bei der Önanthensäure wird derselbe sogar noch etwas kleiner als bei dem Önanthol.

Tabelle III.

		Beob- achter	Wärme- entwicklung für 1 Grm. Substanz	Differenz
Aldehyd	C_2H_4O	B.	6364 ^{cal.}	2859
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	F. S.	3505	
Propylaldehyd	C_3H_6O	B.	7241	2571
1 Propionsäure	$C_3H_6O_2$	F. S.	4670	
2 Valeral	$C_5H_{10}O$	L.	8620	2181
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	F. S.	6439	
3 Önanthol	$C_7H_{14}O$	L.	9321	1891
1 Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	F. S.	7430	
Äthylalkohol	C_2H_6O	F. S.	7184	2615
4 Äthylenalkohol	$C_2H_6O_2$	L.	4569	
3 Norm. Propylalkohol.	C_3H_8O	L.	8005	2332
5 Norm. Propylenalkohol	$C_3H_8O_2$	L.	5673	
4 Glycerin	$C_3H_8O_3$	L.	4266	1407

Wir sehen hier, dass, ebenso wie das Brechungsvermögen auch die Verbrennungswärme der durch Sauerstoffaddition entstandenen Substanz die kleinere ist, und wir finden wie vorher, dass die Differenzen in den homologen Reihen und mit wachsendem Molekulargewicht immer kleiner werden.

§. 3. Wenn durch die Oxydation keine Verbindung mit Sauerstoff, sondern eine Entziehung von Wasserstoff erfolgt, so nimmt das Lichtbrechungsvermögen und auch der Wärmehalt gleichfalls ab.

Ich habe bereits früher (6) an einem zahlreichen experimentellen Material nachgewiesen, dass das Brechungsvermögen der Aldehyde und Ketone stets erheblich kleiner ist, als dasjenige der

¹ Von Favre u. Silbermann aus ihren Messungen an den Fettsäuren durch Interpolation abgeleitet. Jahresber. d. Chem. 1852, p. 21.

² Compt. rend. 92, 455.

³ L. c. 90, 1279.

⁴ L. c. 90, 367.

⁵ L. c. 91, 297.

⁶ Liebig's Annal., Bd. 203, S. 52.

entsprechenden Alkohole und ferner auch gezeigt, dass die Differenzen mit wachsendem Moleculargewicht abnehmen. Diese Beobachtungen seien der Übersichtlichkeit halber hier ebenfalls angeführt.

Tabelle IV.

		d_{4}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{4}^{20}}$	Differenz
Athylalkohol	C_2H_6O	0,7988	1,3532	0,4422	0,0283
Acetaldehyd	C_2H_4O	0,7787	1,3223	0,4139	
Propylalkohol	C_3H_8O	0,8044	1,3754	0,4667	0,0285
Propylaldehyd	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382	
Isopropylalkohol	C_3H_8O	0,7887	1,3679	0,4665	0,0260
Aceton	C_3H_6O	0,7920	1,3489	0,4405	
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,8099	1,3889	0,4790	0,0216
Butylaldehyd	C_4H_8O	0,8170	1,3737	0,4574	
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,8062	1,3858	0,4785	0,0217
Isobutylaldehyd	C_4H_8O	0,7938	1,3626	0,4568	
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,8104	1,3966	0,4893	0,0158
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,7972	1,3775	0,4735	
Methylhexylcarbinol	$C_8H_{18}O$	0,8193	1,4133	0,5044	0,0099
Methylhexylketon	$C_8H_{16}O$	0,8185	1,4047	0,4945	

Andere Körper von verschiedenartiger Constitution, deren empirische Formeln sich auch nur in der Anzahl der Wasserstoffatome unterscheiden, verhalten sich betreffs ihres Brechungsvermögens wie die oben angeführten, was sich aus nachstehenden Beobachtungen ergibt.

Tabelle V.

		d_{4}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{4}^{20}}$
Athylenalkohol	$C_2H_6O_2$	1,1072	1,4165	0,3762
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1,0495	1,3618	0,3448
Methylal	$C_3H_8O_2$	0,8604	1,3448	0,4008
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Glycerin	$C_3H_8O_3$	1,2590	1,4612	0,3663
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	1,2403	1,4297	0,3464
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	0,8314	1,3722	0,4476
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,9237	1,4026	0,4359
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	0,9943	1,3953	0,3976
Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	1,0256	1,4073	0,3971

Denselben Effect, welchen die in einer Wasserstoffabsplaltung bestehende Oxydation auf das optische Verhalten der Körper ausübt, finden wir, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt, auch in thermischer Beziehung wieder.

Tabelle VI.

		Beob- achter	Wärme- entwicklung für 1 Grm. Substanz	Differenz
Äthylalkohol	C_2H_6O	F. S.	7184	820
Acetaldehyd	C_2H_4O	B.	6364	
1 Propylalkohol	C_3H_8O	L.	8005	764
Propylaldehyd	C_3H_6O	B.	7241	
1 Isopropylalkohol	C_3H_8O	L.	7971	668
Aceton	C_3H_6O	F. S.	7303	
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	F. S.	8959	339
2 Valeral	$C_5H_{10}O$	L.	8620	
3 Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	F. S.	9480	159
1 Önanthol	$C_7H_{14}O$	L.	9321	
4 Äthylglycol	$C_2H_6O_2$	L.	4569	1064
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	F. S.	3505	
5 Propylglycol	$C_3H_8O_2$	L.	5673	1003
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	F. S.	4670	

¹ Compt. rend. 90, 1279.

² L. c. 92, 455.

³ Von Favre u. Silbermann durch Interpolation abgeleitet; vergl. a. a. O.

⁴ L. c. 90, 367.

⁵ L. c. 91, 297.

		Beob- achter	Wärme- entwicklung für 1 Grm. Substanz	Differenz
6 Methylal	$C_3H_8O_2$	B. O.	5709	466
7 Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	B. O.	5243	
8 Pinakon	$C_6H_{14}O_2$	L.	7608	451
8 Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	L.	7157	

Auch hier zeigt sich, dass die Differenzen in homologen Reihen mit steigendem Moleculargewichte kleiner werden.

§. 4. Wenn in einer Verbindung der Wasserstoff durch Sauerstoff substituirt wird, so vermindert sich hierdurch, wie aus dem Vorhergehenden von selbst erfolgt, sowohl das Brechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme. Es wird jedoch nicht überflüssig sein, die betreffenden Constanten hier zusammenzustellen.

Tabelle VII.

		d_{4}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{4}^{20}}$	Differenz
Methylalkohol	CH_4O	0,7953	1,3214	0,4042	0,1083
Ameisensäure	CH_2O_2	1,2188	1,3606	0,2959	
Äthylalkohol	C_2H_6O	0,7988	1,3532	0,4422	0,0974
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1,0495	1,3618	0,3448	
Propylalkohol	C_3H_8O	0,8044	1,3754	0,4667	0,0882
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785	
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,8099	1,3889	0,4790	0,0752
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,9587	1,3871	0,4038	
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,8062	1,3858	0,4785	0,0754
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	0,9490	1,3826	0,4031	
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,8104	1,3966	0,4893	0,0662
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0,9298	1,3934	0,4231	

6 L. c. 92, 769.

7 L. c. 92, 669.

8 L. c. 92, 525.

		d_{4}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{4}^{20}}$	Differenz
Methylal	$C_3H_8O_2$	0,8604	1,3448	0,4008	
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	1,2403	1,4297	0,3464	0,0544
Isopropylalkohol . .	C_3H_8O	0,7887	1,3679	0,4665	
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	0,9039	1,3516	0,3889	0,0776
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	0,7157	1,3437	0,4802	
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	0,9007	1,3629	0,4029	0,0773
Essigsäureanhydrid	$C_4H_6O_3$	1,0816	1,3798	0,3512	0,0517
Propylchlorid	C_3H_7Cl	0,8898	1,3781	0,4250	
Propionylchlorid . .	C_3H_5ClO	1,0646	1,3927	0,3689	0,0561

Man bemerkt hier wieder die regelmässige Abnahme der Differenzen des Brechungsvermögens bei Körpern homologer Reihen.

Betreffs der Verbrennungswärme lässt sich aus der nachfolgenden Tabelle dieselbe Erscheinung erkennen.

Tabelle VIII.

		Beob- achter	Wärme- entwicklung für 1 Grm. Substanz	Differ.
Methylalkohol	CH_4O	F. S.	5307 ^{cal.}	
1 Ameisensäure	CH_2O_2	B.	1522	3785
Äthylalkohol	C_2H_6O	F. S.	7184	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	F. S.	3505	3679
2 Propylalkohol	C_3H_8O	L.	8005	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	F. S.	4670	3335
2 Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	L.	8604	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	F. S.	5647	2957
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	F. S.	8959	
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	F. S.	6439	2580

¹ Aus dem von Berthelot (Essai de mécanique chimique, fondée sur la thermochemie, tome I, p. 407) für die Bildung der flüssigen Ameisensäure aus den Elementen (Kohlenstoff als Diamant) angegebenen Wärmeentwicklung berechnet. Vergl. hierzu p. 80 des genannten Werkes.

² Compt. rend. 90, 1279.

		Beob- achter	Wärme- entwicklung für 1 Grm. Substanz	Differ.	
3	Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	F. S.	9240	2083
4	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	L.	7157	
4	Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	L.	9709	1929
3	Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	F. S.	7780	
	Äthal	$C_{16}H_{34}O$	F. S.	10629	1313
	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	F. S.	9316	
5	Äthylenalkohol	$C_2H_6O_2$	L.	4569	3900
	Oxalsäure, kryst.	$C_2H_2O_4$	B.	669	
6	Isopropylalkohol	C_3H_8O	L.	7971	2728
7	Athylformiat	$C_3H_6O_2$	B. O.	5243	
	Äthyläther	$C_4H_{10}O$	F. S.	9028	2735
8	Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	L.	6293	
4	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	L.	7157	1360
8	Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	L.	5797	

Hier findet man wieder bei Körpern homologer Zusammensetzung mit wachsendem Moleculargewicht eine regelmässige Abnahme der Differenzen⁹.)

³ Von Favre und Silbermann durch Interpolation ermittelt.

¹ Compt. rend. 92, 525.

⁵ L. c. 90, 367.

⁶ L. c. 90, 1279.

⁷ L. c. 92, 669.

⁸ L. c. 91, 329.

⁹ Von Favre und Silbermann wurde für Ameisensäure die Verbrennungswärme zu 2091^{cal.} für 1 Grm. gefunden. Zwischen Methylalkohol und Ameisensäure ergäbe sich dann unter Benutzung dieser und für Methylalkohol der oben angeführten Zahl die Differenz zu 3216^{cal.}, also kleiner, als bei den höheren Gliedern der Reihe — was der bis dahin nachgewiesenen Regelmässigkeit, sowohl betreffs des thermischen, als auch der optischen Constanten widerspricht. Ich gewann daher die Überzeugung, dass die zu diesen Vergleichen zuerst von mir benutzte, von Favre und Silbermann gemessene, Verbrennungswärme der Ameisensäure zu gross sein müsse, was denn auch durch die neueren Beobachtungen von Berthelot bestätigt wird. Man sieht wie bei derartigen Vergleichen die optischen Constanten auch die thermischen controliren und so etwaige Ungenauigkeiten entdeckt werden können.

§. 5. Das Resultat dieser Betrachtungen über den Einfluss der Oxydation organischer Körper auf ihr thermisches und optisches Verhalten lässt sich nun in folgende Sätze zusammenfassen:

Wenn durch Oxydation einer Substanz eine Vereinigung derselben mit Sauerstoff, oder eine Entziehung von Wasserstoff, oder auch eine Vertretung von Wasserstoff durch Sauerstoff erfolgt, so ist sowohl die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen der Oxydationsproducte, als auch das specifische Brechungsvermögen derselben umso **kleiner**, je weiter die Oxydation fortgeschritten ist. Die Differenzen nehmen bei analoger Constitution der Körper in allen Fällen, sowohl in thermischer, wie in optischer Beziehung, mit wachsendem Moleculargewicht ab.

2. Capitel.

Die Substitution des Wasserstoffs durch Halogene.

§. 6. Wie im Vorhergehenden erörtert wurde, bewirkt die Ersetzung des Wasserstoffs durch Sauerstoff stets eine Verminderung des specifischen Brechungsvermögens und auch der Verbrennungswärme. Die Substitution des Wasserstoffs in den organischen Verbindungen durch Halogene, ist ein Vorgang, welcher in jeder Beziehung dem Oxydationsprocesse an die Seite zu stellen ist. Wie hier, so wird auch bei der Halogenisation Wärme entwickelt, und zwar um so mehr, je vollständiger die Substitution ist. Es ist nun klar, dass die Verbrennungswärme solcher Substitutionsderivate kleiner sein muss, als diejenige gleicher Gewichtsmengen der Ausgangsproducte, und dass ferner die Verbrennungswärme eines Körpers um so geringer sein wird, je mehr Halogen darin enthalten ist.

Directe Messungen der Verbrennungswärme organischer Halogenverbindungen sind erst in jüngster Zeit ausgeführt worden. Die wenigen, bis jetzt vorliegenden Bestimmungen rühren von Berthelot her und bestätigen, wie zu erwarten war, vollkommen den obigen Satz.

Die beobachtete Wärmeentwicklung bei der Verbrennung von molecularen Mengen in Grammen beträgt für folgende Substanzen in Gasform, und zwar bei der Verbrennung zu CO_2 , H_2O (flüssig) und HCl (Gas), für:

Tabelle IX.

1	Methan	CH_4	213500 ^{cal.}
2	Methylchlorid	CH_3Cl	156500
3	Methylenchlorid	CH_2Cl_2	106800
4	Äthan	C_2H_6	389300
5	Äthylchlorid	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	309500
3	Äthylidenchlorid	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	267100

Für gleiche Gewichtsmengen (1 Grm.) dieser Körper ergeben sich demgemäss nachstehende Verbrennungswärmen:

Methan	13344 ^{cal.}
Methylchlorid	3099
Methylenchlorid	1256
Äthan	12977
Äthylchlorid	4798
Äthylidenchlorid	2698

Dem thermischen Verhalten der Chlorverbindungen entspricht auch das optische. Das specifische, d. h. das Brechungsvermögen gleicher Gewichtsmengen von Substanzen, welche bei im Übrigen gleicher empirischer Formel sich nur im Chlorgehalt unterscheiden, ist um so kleiner, je mehr Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind. Zum Beweise dessen führe ich folgende Beobachtungen an:

Tabelle X.

		d_{4}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{4}^{20}}$
Acetaldehyd	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	0,7799	1,3223	0,4132
Acetylchlorid	$\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$	1,1051	1,3775	0,3416
Chloral	C_2HOCl_3	1,5121	1,4414	0,2919

1 Berthelot, Compt. rend. 90. 1240.
 2 B., loc. cit., 91, 704.
 3 B. & Ogier, loc. cit., 92, 769.
 4 B., loc. cit., 91, 738.
 5 B., loc. cit., 91, 454.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Propylaldehyd	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382
Propionylchlorid	C_3H_5OCl	1,0646	1,3927	0,3689
Butylaldehyd	C_4H_8O	0,8170	1,3737	0,4574
Butyrylchlorid	C_4H_7OCl	1,0277	1,3998	0,3890
Butylchloral	$C_4H_5OCl_3$	1,3956	1,4611	0,3304
Isobutylaldehyd	C_4H_8O	0,7938	1,3626	0,4568
Isobutyrylchlorid	C_4H_7OCl	1,0174	1,3956	0,3888
Essigester	$C_4H_8O_2$	0,9007	1,3629	0,4029
Chloressigester	$C_4H_7O_2Cl$	1,1585	1,4115	0,3552
Dichloressigester	$C_4H_6O_2Cl_2$	1,2821	1,4262	0,3324
Trichloressigester	$C_4H_5O_2Cl_3$	1,3826	1,4373	0,3163
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,7984	1,3775	0,4728
Valerylchlorid	C_5H_9OCl	0,9887	1,4032	0,4078
Äthyl α Chlorpropionat	$C_5H_9O_2Cl$	1,0869	1,4070	0,3745
Äthylbichlorpropionat .	$C_5H_8O_2Cl_2$	1,2461	1,4354	0,3494
Äthylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	0,8892	1,3858	0,4339
Äthylchlorbutyrat	$C_6H_{11}O_2Cl$	1,0517	1,4130	0,3927

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass durch Ersetzung des Wasserstoffs durch Chlor das specifische Gewicht stets sehr bedeutend zunimmt. Auch der Refractioncoefficient wächst hierbei, jedoch in viel geringerem Grade, so dass das Brechungsvermögen mit steigendem Chlorgehalt immer kleiner wird.

§. 7. Berthelot und Louguinine¹ bestimmten auch die Wärmemengen, welche bei Umsetzung der Verbindungen mit verschiedenem Halogen entwickelt werden. So gaben z. B. die Halogenacetylene bei Einwirkung von Wasser und Bildung von Säure und gasförmigem Halogenwasserstoff folgende Wärmemengen:

Tabelle XI.

	Wärmeentbindung für vorstehende Formel
$C_2H_3OCl + H_2O = C_2H_4O_2 + HCl$	5500 ^{cal.}
$C_2H_3OBr + H_2O = C_2H_4O_2 + HBr$	2900
$C_2H_3OJ + H_2O = C_2H_4O_2 + HJ$	1800

¹ Jahresber. d. Chem. 1875, 88.

Aus diesen Zahlen geht also hervor, dass die Chloride der Säuren bei der Einwirkung von Wasser eine grössere Wärmemenge entbinden, als gleiche Gewichtsmengen der Bromide, und diese wieder eine grössere, als die Jodide. Bei der Zersetzung der Chloride und Bromide anderer Fettsäuren erhielt Louguinine¹ ganz analoge Resultate. Es ist somit zu vermuthen, dass die Chlorverbindungen auch bei der Oxydation mehr Wärme entwickeln, als gleiche Gewichtsmengen der entsprechenden Bromide und diese mehr, als die Jodide. Einige in der jüngsten Zeit von Berthelot² ausgeführte Bestimmungen bieten hierfür eine willkommene Bestätigung.

Für moleculare Mengen der nachstehenden Halogenverbindungen in Grammen wurden folgende Verbrennungswärmen gefunden:³

Tabelle XII.

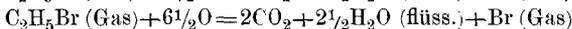
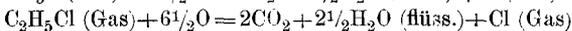
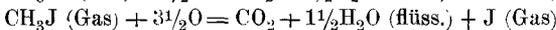
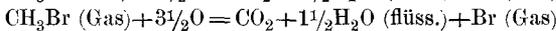
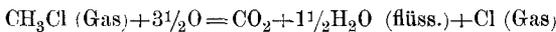
Chlormethyl	CH ₃ Cl	169000 ^{cal.}
Bromethyl	CH ₃ Br	180400
Jodmethyl	CH ₃ J	183300
Chloräthyl	C ₂ H ₅ Cl	322000
Bromäthyl	C ₂ H ₅ Br	329500

Hieraus ergeben sich für gleiche Gewichte (1 Grm.) dieser Substanzen folgende Wärmeentwicklungen:

¹ A. a. O.

² Compt. rend., 91, 454 und 704.

³ und zwar für die Reactionen:



Die Chlorverbindungen bildeten bei der Verbrennung kein freies Chlor, sondern HCl. Die hier für Chlormethyl und Chloräthyl angegebenen Werthe sind daher aus den von Berthelot direct beobachteten: 156.500c. und 309.500c. unter der Annahme des obigen Reactionsverlaufs von mir berechnet worden.

Chlormethyl	3347 ^{cal.}
Brommethyl	1899
Jodmethyl	1291
Chloräthyl	4992
Bromäthyl	3023

Ein ganz gleichartiges Verhalten zeigen nun solche Substitutionsproducte auch in optischer Beziehung. Das spezifische Brechungsvermögen der Chlorverbindungen ist grösser, als das der Bromverbindungen und das Brechungsvermögen dieser ist grösser, als dasjenige der jodirten Körper, wie sich aus folgender kleinen Tabelle ergibt:

Tabelle XIII.

		$d_{\frac{20}{4}}$	A	$\frac{A-1}{d_{\frac{20}{4}}}$
Propylehlorid	C_3H_7Cl	0,8898	1,3781	0,4250
Propylbromid	C_3H_7Br	1,3520	1,4199	0,3105
Propyljodid	C_3H_7J	1,7427	1,4823	0,2767
Isopropylbromid	C_3H_7Br	1,3097	1,4108	0,3137
Isopropyljodid	C_3H_7J	1,7033	1,4757	0,2793

Es können hier noch einige Halogenverbindungen angeführt werden, welche von Haagen¹ in optischer Beziehung untersucht wurden und durch deren Vergleichung sich dasselbe Resultat wie aus meinen eigenen Beobachtungen ableitet:

Tabelle XIV.

		$d_{\frac{20}{20}}$	A	$\frac{A-1}{d_{\frac{20}{20}}}$
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	1,2562	1,4318	0,3436
Äthylbromid	$C_2H_4Br_2$	2,1827	1,5160	0,2364

¹ Poggend. Ann. 131, 117.

		d_{20}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{20}^{20}}$
Bromäthyl	C_2H_5Br	1,4600	1,4095	0,2805
Jodäthyl	C_2H_5J	1,9350	1,4878	0,2517
Bromamyl	$C_5H_{11}Br$	1,2045	1,4272	0,3547
Jodamyl	$C_5H_{11}J$	1,4734	1,4714	0,3199

Man sieht aus diesen beiden Tabellen, dass sowohl die Dichte, als auch der Refractioncoefficient der Jodverbindungen am grössten, und dass diese Constanten bei den chlorhaltigen Körpern am kleinsten sind. Das specifische Brechungsvermögen dagegen zeigt das umgekehrte Verhältniss, entsprechend der Verbrennungswärme dieser Körper.

§. 8. Als Resultat der Vergleichen in diesem Capitel ergibt sich also eine vollkommene Übereinstimmung der optischen und der thermischen Eigenschaften auch der halogensubstituirten organischen Verbindungen. Das specifische Brechungsvermögen dieser Körper und ihre specifische Verbrennungswärme, d. h. die lichtbrechende Kraft und die Verbrennungswärme für gleiche Gewichtsmengen Substanz, ist um so kleiner, je mehr der Wasserstoff durch Halogen ersetzt wird. Diese Werthe sind bei den bromirten Producten kleiner als bei den chlorirten und sie sind am kleinsten bei den Jodverbindungen.

3. Capitel.

Homologe Reihen.

§. 9. Alle Forscher, welche sich mit dem Studium der Fortpflanzung des Lichtes in flüssigen organischen Substanzen beschäftigten, so Berthelot,¹ Schrauf,² namentlich aber Gladstone und Dale³ und Landolt⁴ haben übereinstimmend nach-

¹ Ann. Chim. Phys. t. 48, pag. 342.

² Poggend. Ann. 119, 461.

³ Lond. Roy. Soc. Proc. 12, pag. 448; Phil. Mag. 26, 484.

⁴ Poggend. Ann. 123, 595.

gewiesen, dass das spezifische Brechungsvermögen homologer Körper mit der Zunahme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wächst.

„Das spezifische Brechungsvermögen“ sagt Landolt a. a. O. „vergrössert sich stets mit dem Steigen der Reihe. Die Differenzen für das Increment CH_2 bleiben sich nicht gleich, sondern werden um so kleiner, je mehr die Zahl der C- und H-Atome in den Gliedern wächst.“

Ich begnüge mich, hier als Beispiel die aus Landolt's Beobachtungen ermittelten Werthe $\frac{A-1}{d_4^{20}}$ für die Fettsäuren und Akohole anzuführen. Bei Vergleichung der homologen, zusammengesetzten Äther ergeben sich durchaus dieselben Erscheinungen.

Tabelle XV.

	d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	Differenz
Ameisensäure CH_2O_2	1,2188	1,3606	0,2954	0,0494
Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	1,0495	1,3618	0,3448	0,0337
Propionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	0,9946	1,3764	0,3785	0,0249
Buttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0,9594	1,3870	0,4034	0,0197
Valeriansäure $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,9298	1,3934	0,4231	0,0128
Capronsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	0,9237	1,4026	0,4359	0,0118
Önanthsäure $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	0,9160	1,4101	0,4477	
Methylalkohol CH_4O	0,7953	1,3214	0,4042	0,0373
Äthylalkohol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	0,8000	1,3532	0,4415	0,0214
Isopropylalkohol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	0,8030	1,3717	0,4629	0,0156
Isobutylalkohol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	0,8062	1,3858	0,4785	0,0102
Gähr. Amylalkohol $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	0,8123	1,3971	0,4888	

Ein ganz gleichartiges Verhalten zeigen die Glieder homologer Reihen bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser. Die hierbei entwickelte Wärme für gleiche Gewichtsmengen Substanz ist um so grösser, je höher diese in der Reihe steht; und auch hier werden die Differenzen für das Increment CH_2 immer kleiner.

Für die Fettsäuren liegen folgende, meist von Favre und Silbermann herrührende Zahlen vor:

Tabelle XVI.

		Wärmeentwicklung für 1 Grm.	Differenz
¹ Ameisensäure	CH ₂ O ₂	1522 cal.	
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	3505	1983
Propionsäure	C ₃ H ₆ O ₂	4670	1165
Buttersäure	C ₄ H ₈ O ₂	5647	977
Valeriansäure	C ₅ H ₁₀ O ₂	6439	792
² Capronsäure	C ₆ H ₁₂ O ₂	7157	718
Palmitinsäure	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	9316	
Stearinsäure	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	9716	

Für die Alkohole der Fettreihe wurden von Favre und Silbermann und von Louguinine nachstehende Werthe gefunden.

Tabelle XVII.

		Wärmeentwicklung für 1 Grm.	Differenz
Methylalkohol	CH ₄ O	5307 cal.	
Äthylalkohol	C ₂ H ₆ O	7184	1877
Isopropylalkohol	C ₃ H ₈ O	7971	787
³ Isobutylalkohol	C ₄ H ₁₀ O	8604	633
Gähr. Amylalkohol	C ₅ H ₁₂ O	9018	414
² Caprylalkohol	C ₈ H ₁₈ O	9709	
Äthal	C ₁₆ H ₃₄ O	10629	

Eine thermische Vergleichung der homologen zusammengesetzten Äther ergibt ebenfalls bei steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wachsende Wärmeentwicklung und Abnahme der Differenzen dieser Werthe, ganz entsprechend dem Brechungsvermögen.

¹ Berthelot, Mécan. chim. I, p. 407.

² Louguinine, Compt. rend. 92, 525.

³ Louguinine, Compt. rend. 90, 1279.

§. 10. Es stimmen demnach die optischen und die thermischen Erscheinungen in den homologen Reihen ebenfalls vollständig überein. Sowohl das Lichtbrechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen homologer Verbindungen nimmt mit steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stetig zu, während die Differenzen für das Increment CH_2 bei beiden Constanten mit wachsendem Moleculargewicht abnehmen.

4. Capitel.

Die optischen und thermischen Erscheinungen bei den Isomeren von gleichem Sättigungsgrade.

§. 11. Der Einfluss der chemischen Constitution auf das spezifische Brechungsvermögen der Körper von gleicher empirischer Formel ist zuerst eingehender von Landolt (a. a. O.) untersucht worden. Er verglich hauptsächlich die Fettsäuren und die ihnen isomeren Ester, für welche sich folgende Werthe ergaben.

Tabelle XVIII.

	d_{4}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{4}^{20}}$	
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Propionsäure	0,9946	1,3764	0,3785
	Essigsäures Methyl . .	0,9039	1,3516	0,3889
	Ameisensaures Äthyl .	0,9064	1,3504	0,3866
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Buttersäure	0,9594	1,3870	0,4034
	Essigsäures Äthyl . . .	0,9007	1,3629	0,4029
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	Valeriansä re	0,9298	1,3934	0,4231
	Buttersäures Methyl . .	0,8962	1,3788	0,4227
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	Capronsäure	0,9237	1,4026	0,4359
	Valeriansäures Methyl	0,8795	1,3842	0,4368
	Buttersäures Äthyl . . .	0,8892	1,3858	0,4339
	Ameisensaures Amyl .	0,8802	1,3874	0,4401

	d_{4}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{4}^{20}}$	
$C_7H_{14}O_2$ {	Önanthylsäure	0,9160	1,4101	0,4477
	Valeriansaures Äthyl.	0,8661	1,3866	0,4464
	Essigsäures Amyl.	0,8561	1,3931	0,4592

Man findet hier, dass die Säuren in ihrem spezifischen Brechungsvermögen den Estern meist sehr nahe kommen, obgleich Dichte und Refractioncoefficient erheblich von einander abweichen. Die Unterschiede im Brechungsvermögen sind zum Theil so gering, dass sie durch Beobachtungsfehler vollkommen erklärt werden können, zuweilen scheinen indessen die Differenzen die Beobachtungsfehler zu übersteigen.

Vor Kurzem sind die physikalischen Eigenschaften einer grossen Zahl solcher zusammengesetzter Äther im Laboratorium des Herrn Lothar Meyer untersucht worden. Ich führe im Nachstehenden die von Herrn John H. Long ¹ angegebenen Brechungsindices für das Natriumlicht μ_D , nebst der Dichte d und dem hieraus berechneten Brechungsvermögen $\frac{\mu_D - 1}{d}$ an. Die Werthe beziehen sich auf die Temperatur 20° C.

Tabelle XIX.

	d	μ_D	$\frac{\mu_D - 1}{d}$	
$C_4H_8O_2$ {	Propylformiat	0,8962	1,3775	0,4212
	Methylpropionat	0,9246	1,3776	0,4084
$C_5H_{10}O_2$ {	Isobutylformiat	0,8657	1,3874	0,4475
	Äthylpropionat	0,8904	1,3842	0,4315
	Methylisobutytrat	0,8893	1,3840	0,4318
$C_6H_{12}O_2$ {	Propylpropionat	0,8828	1,3935	0,4457
	Äthylisobutytrat	0,8697	1,3880	0,4461
$C_7H_{14}O_2$ {	Isobutylpropionat	0,8694	1,3975	0,4572
	Propylisobutytrat	0,8738	1,3959	0,4531

¹ American Journ. of Science, 21. 279.

	d	μ_D	$\frac{\mu_D - 1}{d}$	
$C_8H_{16}O_2$	Amylpropionat	0,8703	1,4065	0,4671
	Isobutylbutyrat	0,8627	1,4045	0,4689
	Propylvalerat	0,8634	1,4036	0,4675
	Isobutylisobutytrat	0,8575	1,3999	0,4664
$C_9H_{18}O_2$	Amylbutyrat	0,8646	1,4110	0,4754
	Amylisobutytrat	0,8580	1,4076	0,4751
	Isobutylvalerat	0,8558	1,4063	0,4748

Aus dieser Tabelle ergibt sich ebenfalls, dass die isomeren Ester meist ein nahezu gleiches spezifisches Brechungsvermögen besitzen. Nur in den zwei ersten Paaren dieser Substanzen bemerkt man einen erheblichen Unterschied. Ich bin indessen geneigt, diese Differenzen der unvollkommenen Reinheit der Ameisensäure Äther zuzuschreiben, welche sich durch ihre besonders leichte Zersetzlichkeit auszeichnen.

Wenn daher auch eine vollständige Übereinstimmung der Säuren und der ihnen isomeren Ester betreffs des spezifischen Brechungsvermögen nicht stattzufinden scheint, so kann hier doch, wie sich aus den vorstehenden Tabellen ergibt, der Einfluss der Atomgruppierung, wenn ein solcher überhaupt vorhanden ist, jedenfalls nur ein sehr geringer sein.

Vergleichen wir nun die Säuren mit den ihnen isomeren Estern in thermischer Beziehung. In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen von Favre und Silbermann nebst einigen neueren von Berthelot und Ogier und von Louguinine, zusammengestellt.

Tabelle XX.

		Wärmeentwicklung	
		für 1 Grm.	für 1 Mol.
$C_2H_4O_2$	Essigsäure	3505	210300
	Methylformiat	3863	231800 ¹

¹ Berthelot und Ogier, Compt. rend. 92, 669.

		Wärmeentwicklung	
		für 1 Grm.	für 1 Mol.
$C_7H_{14}O_2$	}	Önanthsäure	7430 965900 ¹
		Äthylvalerat	7835 1018550
		Amylacetat	7971 1036230
$C_5H_8O_2$	}	Propionsäure	4670 345580
		Äthylformiat	5243 388000 ²
		Methylacetat	5342 395308
$C_4H_8O_2$	}	Buttersäure	5647 496936
		Äthylacetat	6293 553758 ³
$C_5H_{10}O_2$	}	Valeriansäure	6439 656778
		Methylbutyrat	6798 693447
$C_6H_{12}O_2$	}	Capronsäure	7157 830209 ⁴
		Äthylbutyrat	7091 822556
		Methylvalerat	7376 855616

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass die Verbrennungswärme der Säuren derjenigen ihrer isomeren Ester nicht gleich ist, sondern dass die Ersteren erheblich geringere Wärmemengen entbinden. Eine Ausnahme scheint das Äthylbutyrat zu machen, dessen Verbrennungswärme um circa ein Percent kleiner ist, als die der isomeren Capronsäure. Vielleicht ist die Ursache dieser Anomalie in einer mangelhaften Genauigkeit der Beobachtungen, respective Unreinheit der Substanzen, zu suchen. Soweit man aus diesen wenigen Messungen urtheilen kann, scheint es, als ob die Verbrennungswärmen der isomeren Ester sich nicht erheblich von einander unterscheiden. So ist der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme des Äthylformiats und Methylacetats ein viel kleinerer, als die Differenz zwischen diesen Werthen und demjenigen der isomeren Propionsäure. Ebenso entwickeln Äthylvalerat und Amylacetat sehr ähnliche Wärmemengen.

Es scheint daraus hervorzugehen, dass, je verschiedener der chemische Charakter der Isomeren ist, desto verschiedener auch ihre Wärmewirkungen sind. Bei der hier besprochenen Art von

¹ Von Favre u. Silbermann durch Interpolation abgeleitet.

² Berthelot und Ogier, Compt. rend. 92, 669.

³ Louguinine. loc. cit. 91, 329.

⁴ Derselbe a. a. O. 92, 525.

Isomerie würde, den vorstehenden Beobachtungen zufolge, der Einfluss der verschiedenen Atomgruppierung auf die thermischen Verhältnisse, ein grösserer sein, als in optischer Beziehung.

Das vorliegende Beobachtungsmaterial ist indessen zu dürftig und ausserdem bietet die genaue Ermittlung der thermischen Constanten der Ester, wegen der Unbeständigkeit dieser Substanzen, dieselben Schwierigkeiten, welche auch der genauen Feststellung ihres Lichtbrechungsvermögens entgegenstehen, so dass der Einfluss der Atomgruppierung der Körper auf ihre Verbrennungswärme aus den angeführten Beobachtungen nicht mit genügender Sicherheit zu erkennen ist.

§. 12. Die Frage, ob gleiche empirische Zusammensetzung auch gleiches Brechungsvermögen bedinge, ist in den früheren Theilen dieser Arbeit an der Hand eines zuverlässigeren und so reichhaltigen Beobachtungsmateriales untersucht worden, wie ein solches bis dahin noch nicht zur Verfügung gestanden hatte. Dasselbe umfasst Körper der verschiedenartigsten Classen und die eben erwähnte Frage ist wohl damit endgiltig zum Abschluss gebracht worden. Ich habe dort nachgewiesen, dass das Brechungsvermögen von Körpern derselben Molecularformel gleich oder nahezu gleich ist, wenn die Isomerie nur auf einer verschiedenen Gruppierung der Atome beruht, ihr Verbindungsvermögen aber in gleicher Weise befriedigt wird. Dagegen ist das Brechungsvermögen solcher Isomeren wesentlich verschieden, welche sich betreffs Beanspruchung der Verwandtschaftskraft ihrer Atome ungleichartig verhalten. Auf diesen letzteren Fall komme ich weiter unten zurück, hier soll zunächst das physikalische Verhalten von Isomeren gleichen Sättigungsgrades erörtert werden.

In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungsergebnisse für die isomeren Körper der Fettreihe zusammengestellt.

Tabelle XIX.

	d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	$P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$
$C_2H_4Cl_2$ { Äthylenchlorid	1,2521	1,4315	0,3446	34,12
{ Äthylidenchlorid	1,1743	1,4045	0,3445	34,10

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	$P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$
C_3H_8O	{ Propylalkohol	0,8044	1,3754	0,4667	28,00
	{ Isopropylalkohol	0,7887	1,3679	0,4665	27,99
C_3H_6O	{ Propylaldehyd	0,8066	1,3534	0,4382	25,42
	{ Aceton	0,7920	1,3489	0,4405	25,55
C_3H_7Br	{ Propylbromid	1,3520	1,4199	0,3105	38,20
	{ Isopropylbromid	1,3097	1,4108	0,3137	38,58
C_3H_7J	{ Propyljodid	1,7427	1,4823	0,2767	47,05
	{ Isopropyljodid	1,7033	1,4757	0,2793	47,48
$C_4H_{10}O$	{ Norm. Butylalkohol	0,8099	1,3889	0,4790	35,45
	{ Isobutylalkohol	0,8062	1,3858	0,4785	35,41
	{ Trimethylcarbinol	0,7864	1,3776	0,4802	35,53
C_4H_8O	{ Butylaldehyd	0,8170	1,3737	0,4574	32,93
	{ Isobutylaldehyd	0,7938	1,3626	0,4568	32,89
$C_4H_8O_2$	{ Buttersäure	0,9587	1,3871	0,4038	35,54
	{ Isobuttersäure	0,9490	1,3826	0,4031	35,48
C_4H_7OCl	{ Butyrylchlorid	1,0277	1,3998	0,3890	41,43
	{ Isobutyrylchlorid	1,0174	1,3956	0,3888	41,41
C_4H_9J	{ Norm. Butyljodid	1,6166	1,4786	0,2960	54,47
	{ Isobutyljodid	1,6056	1,4748	0,2957	54,41

Wie sich aus der vorstehenden Tabelle ergibt, besitzen die isomeren Alkohole, ebenso die isomeren Säuren, Aldehyde, Chloride, Bromide etc. meist nahezu ganz gleiches spezifisches und moleculeres Brechungsvermögen; die vorkommenden Differenzen sind so gering, dass sie durch die unvermeidlichen Versuchsfehler vollkommen erklärt werden können.

In thermischer Beziehung lagen bis vor Kurzem, abgesehen von den wenigen oben angeführten Messungen der Verbrennungswärme isomerer Ester, noch keine Untersuchungen betreffs der Isomerie innerhalb ein und derselben Classe von Körpern vor. Herr Berthelot hat zwar schon vor mehreren Jahren die Ansicht

ausgesprochen, dass isomere Körper von gleicher chemischer Function bei ihrer Entstehung und bei der Bildung von Abkömmlingen nahezu gleiche Wärmemengen entbinden, allein der experimentelle Nachweis hiefür ist erst in der jüngsten Zeit beigebracht worden.

Hauptsächlich sind es die Arbeiten von Louguinine, durch welche nachgewiesen wurde, dass isomere Körper derselben Classe der Fettreihe gleiche oder nahezu gleiche Wärmemengen bei der Verbrennung entwickeln.

So fand Louguinine ¹ die Verbrennungswärme von einem Molekül Normalpropylalkohol in Grammen zu 480313^{cal}; während die gleiche Gewichtsmenge Isopropylalkohol 478254^{cal} entwickelt. Diese beiden Werthe unterscheiden sich von einander kaum um ein halb Percent und sind daher als identisch zu betrachten. Derselbe Forscher bestimmte die Verbrennungswärme von Isobutylalkohol ² und Trimethylecarbinol ³ und fand für moleculare Mengen 636707^{cal}, respective 632818^{cal}, also ebenfalls eine Übereinstimmung bis auf circa zweidrittel Percent. ⁴ Die Verbrennungswärme des gewöhnlichen Gährungsamylalkohols, 793623^{cal} unterscheidet sich von derjenigen des Dimethyläthylcarbinols, 788543^{cal} um kaum 0.7 Percent. ⁵ Ebenso wie die isomeren einatomigen, so entwickeln auch die zweiatomigen Alkohole gleicher Molecularformel annähernd gleiche Wärmemengen. So wurde für Normal-Propylglycol 431171^{cal}, für Iso propylglycol 436240^{cal} gefunden. ⁶ Die Differenz beträgt circa ein Percent, übersteigt also kaum die gewöhnlichen Beobachtungsfehler. Für das Methylal, welches den Propylglycolen isomer und ebenfalls ein gesättigter Körper ist, wurde, trotzdem diese Substanz einer andern Classe angehört, von Berthelot und Ogier ⁷ ein Werth gefunden, welcher sich demjenigen der Glycole voll-

¹ Compt. rend., 90, 1279.

² Loc. cit.

³ Compt. rend., 92, 525.

⁴ Aus Favre und Silbermann's Untersuchungen ergibt sich für Butylalkohol durch Interpolation der Werth 633440^{cal}.

⁵ Louguinine, Compt. rend., 90, 1279.

⁶ Derselbe a. a. O., 91, 297.

⁷ Loc. cit. 92, 769.

kommen anschliesst, nämlich 433900^{cal.}. Ebenso besitzen Aceton und Propylaldehyd fast ganz gleiche Verbrennungswärme. Für ersteren Körper wurde von Favre und Silbermann gefunden 423574^{cal.}, für Propylaldehyd von Berthelot ¹ 419400^{cal.}. Der Unterschied beträgt weniger als ein Percent.

In der nachstehenden Tabelle sind die hier angeführten Werthe, nebst denjenigen für 1 Gr. Substanz übersichtlicher zusammengestellt.

Tabelle XXII.

		Wärmeentwicklung.	
		für 1 Gr.	für 1 Mol.
C_3H_8O	Propylalkohol	8005 ^{cal.}	480313 ^{cal.}
	Isopropylalkohol	7971	478254
$C_4H_{10}O$	Isobutylalkohol	8604	636707
	Trimethylcarbinol	8552	632818
$C_5H_{12}O$	Gähr. Amylalkohol	9018	793623
	Dimethyläthylcarbinol	8961	788543
C_3H_6O	Aceton	7303	423574
	Propylaldehyd	7231	419400
$C_3H_8O_2$	Propylglycol	5673	431171
	Isopropylglycol	5740	436240
	Methylal	5709	433900

§. 13. Aus diesem, allerdings noch wenig zahlreichen Beobachtungsmaterial geht doch schon deutlich genug hervor, dass das thermische Verhalten isomerer Körper gleichen Sättigungsgrades dem optischen analog ist. Ebenso wie das Brechungsvermögen isomerer Alkohole, Aldehyde und isomerer Körper anderer Classen der Fettreihe identisch ist, so entwickeln dieselben auch bei der Verbrennung gleiche, oder nahezu gleiche Wärmemengen.

¹ Compt. rend., 83, 415.

5. Capitel.

Polymere Verbindungen

§. 14. Es ist eine bekannte Erscheinung, dass der Process der Vereinigung mehrerer Molekel eines Körpers zu einer neuen Substanz von höherem Moleculargewicht immer mit einer bedeutenden Wärmeentwicklung verbunden ist. Berthelot und ferner Troost und Hautefeuille bestimmten die Wärmemengen, welche bei einigen solcher Polymerisationsvorgänge entwickelt werden und fanden folgende Werthe: ¹

Tabelle XXIII.

Diamylen . B.	2 C ₅ H ₁₀	flüss.	C ₁₀ H ₂₀	flüss.	11800 ^{cal.}
Benzol . . . B.	3 C ₂ H ₂	gas.	C ₆ H ₆	gas.	180000
Unlösliches					
Chloral . . B.	n C ₂ HCl ₃ O	flüss.	n(C ₂ HCl ₃ O)	fest	n × 8900
Cyanursäure T.H.	3 CHNO	„	C ₃ H ₃ N ₃ O ₃	„	43200
Cyamelid . . T.H.	n CHNO	„	n(CHNO)	„	n × 17600

Die Verbrennungswärme der Polymerisationsproducte muss demnach kleiner sein, als diejenige gleicher Gewichtsmengen der Muttersubstanzen. In der That wurde bereits von Favre und Silbermann beobachtet, dass gleiche Gewichtsmengen polymerer Verbindungen bei der Verbrennung ungleiche Wärmemengen entwickeln, und dass die Verbrennungswärme mit wachsendem Moleculargewicht stets abnimmt. So ergab sich die von 1 Gr. der nachstehenden Körper entwickelte Wärmemenge, wie folgt:

Tabelle XXIV.

C ₃ H ₆ O	Aceton	7303 ^{cal.}
C ₆ H ₁₂ O ₂	Äthylbutyrat	7091
C ₅ H ₁₀	Amylen	11491
C ₁₀ H ₂₀	Diamylen	11303
C ₁₆ H ₃₂	Ceten	11055
C ₂₀ H ₄₀	Tetramylen	10928

¹ Berthelot, Essai de mécanique chimique, I., pag. 411.

Ganz gleichartig verhalten sich nun die polymeren Körper auch in optischer Beziehung.

Von Landolt¹ wurde bereits nachgewiesen, dass während bei Verdopplung des Moleculargewichtes, Brechungsindex und Dichte der Körper wachsen, das specifische Brechungsvermögen dagegen stets eine Verminderung erleidet. Dies ergab sich aus folgenden Beobachtungen:

Tabelle XXV.

		d_{4}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{4}^{20}}$
C_2H_4O	Aldehyd	0,7799	1,3223	0,4132
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	0,9594	1,3870	0,4034
C_3H_6O	Aceton	0,7920	1,3489	0,4405
$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure	0,9237	1,4026	0,4359
$C_5H_{10}O$	Valeral	0,7984	1,3775	0,4728
$C_{10}H_{20}O_2$	Valeriansaures Amyl .	0,8568	1,4009	0,4679

Diese Erscheinung fand ich durch eine grössere Anzahl eigener Beobachtungen bestätigt, von denen indessen nur eine, welche ein näheres Interesse verdient, angeführt werden mag. Der Paraldehyd besitzt nämlich ebenfalls grössere Dichte und Refractionsindex, aber kleineres Brechungsvermögen, als der Acetaldehyd, aus welchem er durch Polymerisation entstanden ist.

Tabelle XXVI.

		d_{4}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{4}^{20}}$
C_2H_4O	Aldehyd	0,7799	1,3223	0,4132
$C_6H_{12}O_3$	Paraldehyd	0,9943	1,3953	0,3976

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass das optische und das thermische Verhalten der polymeren Verbindungen ebenfalls vollkommen übereinstimmt. Das Diamylen ist in optischer und der Paraldehyd in thermischer Beziehung noch nicht untersucht. Aber man kann mit Bestimmtheit voraussagen, dass das Brechungsvermögen des Diamylens kleiner ist, als dasjenige des Amylens

¹ Poggén d. Annal. 123, 595

und die Verbrennungswärme des Paraldehyds geringer als die einer gleichen Gewichtsmenge Acetaldehyd.

§. 15. Die hier angeführten Thatsachen ergeben, dass durch die Polymerisation sowohl das Lichtbrechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen der Körper vermindert wird, und dass beide Constanten um so stärker abnehmen, je höher das Moleculargewicht der neu entstehenden Verbindung ist.

6. Capitel.

Das Verhalten der Isomeren ungleichen Sättigungsgrades.

§. 16. In §. 3 ist gezeigt worden, dass wenn einem Alkohol zwei Wasserstoffatome entzogen werden, so dass derselbe in Aldehyd oder Keton umgewandelt wird, sowohl das spezifische Brechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme der Producte erheblich sinken.

Betreffs des Brechungsvermögens habe ich in den früheren Theilen dieser Untersuchungen nachgewiesen, dass ganz andere Erscheinungen auftreten, wenn einer Substanz ein oder mehrere Wasserstoffatompaaire in der Weise entzogen werden, dass hierdurch doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome entstehen. In diesem Falle nimmt das spezifische Brechungsvermögen nicht ab, sondern es nimmt in den meisten Fällen sogar noch etwas zu, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle XXVII.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Propylaldehyd . . .	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382
Acroleïn	C_3H_4O	0,8410	1,3801	0,4520
Propylalkohol . . .	C_3H_8O	0,8044	1,3754	0,4667
Allylalkohol	C_3H_6O	0,8540	1,3988	0,4670
Propylehlorid . . .	C_3H_7Cl	0,8898	1,3781	0,4250
Allylehlorid	C_3H_5Cl	0,9379	1,4001	0,4266
Isobuttersäure . .	$C_4H_8O_2$	0,9490	1,3826	0,4031
Methacrylsäure . . .	$C_4H_6O_2$	1,0153	1,4140	0,4078

		d_{4}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{4}^{20}}$
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	0,8856	1,3743	0,4226
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	0,9276	1,3915	0,4221
Propyläthyläther	$C_5H_{12}O$	0,7386	1,3598	0,4871
Allyläthyläther	$C_5H_{10}O$	0,7651	1,3755	0,4907
Amylen	C_5H_{10}	0,6476	1,3635	0,5613
Valerylen	C_5H_8	0,6786	1,3857	0,5683
Hexan	C_6H_{14}	0,6603	1,3654	0,5534
Diallyl	C_6H_{10}	0,6880	1,3859	0,5609

Ein Körper, in welchem mehrfache Anziehungen von Kohlenstoffatomen vorkommen, wird demnach ein grösseres Brechungsvermögen besitzen, als Isomere, in denen derartige Bindungen fehlen. Dass dies in der That der Fall ist, habe ich in den vorhergehenden Theilen dieser Untersuchungen ausführlich nachgewiesen und gezeigt, dass die Molecularrefraction und demgemäss auch das spezifische Brechungsvermögen der Körper, in welchen Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten sind, ausnahmslos grösser ist, als sich aus ihrer Elementarzusammensetzung ableitet, während bei denjenigen Substanzen, welchen solche Doppelbindungen fehlen, die beobachtete und die berechnete Molecularrefraction zusammenfallen.

Im zweiten Theil dieser Arbeit ¹ ist ferner dargethan worden, dass auch die doppelte Anziehung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff die Atomrefraction dieser Elemente erhöht, und demnach auch das Vorhandensein der Gruppe $C \equiv O$ eine Vermehrung des Brechungsvermögens der Körper bewirkt.

Ich habe indessen nachgewiesen, dass der optische Einfluss dieser zweifachen Anziehung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff ein viel kleinerer ist, als derjenige der Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, und dass deshalb bei einer Wasserstoffentziehung, welche eine doppelte Bindung von Sauerstoff zur Folge hat, das spezifische und moleculare Brechungsvermögen vermindert wird, während es nicht abnimmt, wenn durch die Wasserstoffabspaltung eine Doppelbindung von Kohlenstoffatomen

¹ Liebig's Annal. Bd. 203, S. 35 u. f.

erfolgt. Aus diesem Grunde eben besitzen die Aldehyde und Ketone ein erheblich geringeres Brechungsvermögen, als die ihnen isomeren Körper, welche Doppelbindungen der Kohlenstoffatome enthalten. So sind z. B. diese Constanten bei Propylaldehyd und Valeral viel kleiner, als bei den Isomeren Allylalkohol und Allyläthyläther, wie folgende kleine Tabelle zeigt:

Tabelle XXVIII.

		d_{4}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{4}^{20}}$	$\left(\frac{A-1}{d_{4}^{20}}\right)$
Propylaldehyd . . .	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382	25,42
Allylalkohol	C_3H_6O	0,8540	1,3988	0,4670	27,09
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,7984	1,3775	0,4728	40,66
Allyläthyläther . .	$C_5H_{10}O$	0,7651	1,3755	0,4907	41,91

§. 17. Wenn nun, wie die Erfahrung lehrt, die Molecularrefraction von Substanzen, welche zwei Wasserstoffatome weniger enthalten als der Sättigungscapazität der vorhandenen mehrwerthigen Elemente entspricht, nur in ganz bestimmten Fällen um 2 Einheiten grösser ist, als sich aus ihrer empirischen Formel ergibt, so ist das Eintreten dieses Umstandes nicht unabhängig von der Anordnung der Bestandtheile des Körpers. Dieser Refractionsüberschuss ist nicht einfach in dem Mindergehalt an Wasserstoff an sich, sondern in der doppelten Verkettung der Kohlenstoffatome begründet. — Denn andernfalls müsste die Molecularrefraction der Aldehyde und Ketone ebenfalls um zwei Einheiten grösser sein, als die Rechnung nach der Elementarzusammensetzung erwarten lässt, da auch diese Körper um zwei Wasserstoffatome ärmer sind als die correspondirenden Gesättigten — die Alkohole der Fettreihe.

Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung geht auch aus dem Verhalten des Benzols und seiner Derivate deutlich hervor.

Der dem Benzol entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoff, das Hexan, besitzt, wie der Versuch ergab, ¹ eine normale Molecularrefraction. Dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Hexylen kommt dagegen, wenn R das theoretische Refractions-

¹ I. Theil dieser Untersuchungen, a. a. O.

äquivalent bezeichnet, der Werth $R+2$ zu¹. Das Diallyl, in welchem vier Wasserstoffatome weniger als im Hexan vorkommen, zeigt, wie durch das Experiment nachgewiesen wurde, die Molecularrefraction $R+4$. Das Benzol enthält 8 Wasserstoffatome weniger als das Hexan. Wenn nun die Wasserstoffentziehung an sich das moleculare Brechungsvermögen erhöhte, so wäre zu erwarten, dass diese Constante bei dem Benzol $R+8$ betragen würde. Denn man hat:

		Molecularrefraction:
Hexan	C_6H_{14}	Normal
Hexylen	$C_6H_{14}-2 H$	" + 2
Diallyl	$C_6H_{14}-4 H$	" + 4
Benzol	$C_6H_{14}-8 H$	" + 8.

Nun ist aber die Molecularrefraction des Benzols und seiner Abkömmlinge nicht um 8, sondern nur um 6 Einheiten grösser als die normale. Es geht hieraus klar hervor, dass nicht der Mindergehalt an Wasserstoff an sich die Ursache des grösseren Brechungsvermögens gewisser ungesättigter Körper sein kann, sondern, dass dasselbe durch eine bestimmte Atomgruppierung bedingt wird.

Da wir aber Grund haben, im Benzol und seinen Abkömmlingen drei doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome anzunehmen, welche, nach dem oben Erwähnten, die Molecularrefraction dieser Substanzen um 6 Einheiten erhöhen müssten, und da dies in der That der Refractionüberschuss der Benzolverbindungen ist, so erscheint die Annahme, dass eine Wasserstoffentziehung, welche keine mehrfache Bindung benachbarter Atome erzeugt, auch das Brechungsvermögen nicht erhöht, als eine nothwendige Folgerung aus den Thatsachen.

¹ Dieser Werth ist für das Hexylen bisher noch nicht experimentell bestimmt worden, er kann aber nach der Analogie bei andern ungesättigten Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten als zweifellos richtig hingestellt werden. Denn es wurde z. B. gefunden für

		Molecularrefraction:
Amylen	$C_5H_{12}-2 H$	Normal + 2
Valerylen	$C_5H_{12}-4 H$	" + 4.

§. 18. Wir haben bis dahin eine vollkommene Übereinstimmung des optischen und thermischen Verhaltens der Körper constatirt. In manchen Fällen scheint der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Verbrennungswärme ein grösserer zu sein, als auf das Lichtbrechungsvermögen, nämlich im Falle der Isomerie von Säuren und Estern, aber niemals sind die optischen und die thermischen Äusserungen entgegengesetzt.

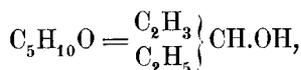
Wenn nun Newton zwei Jahrhunderte früher die Ansicht aussprechen konnte, dass der Diamant, da er ein so bedeutendes Brechungsvermögen besitze, ein brennbarer Körper sein müsse, weil alle Substanzen, welche ein grosses Lichtbrechungsvermögen zeigen, auch brennbar sind, so können wir heute, da unsere optischen Kenntnisse sich mehr entwickelt haben, auch in thermischer Hinsicht weitere Schlüsse ziehen. — Jetzt, da der Einfluss der doppelten Bindung der Atome auf das Verhalten der Körper constatirt und als Ursache des mächtigen Lichtbrechungsvermögens der aromatischen Verbindungen, der Harze und ätherischen Öle, das Vorhandensein von mehrfachen Kohlenstoffbindungen in diesen Substanzen erkannt ist, jetzt können wir mit Recht folgern, dass auch die Verbrennungswärme derselben durch die doppelte Bindung der Atome vermehrt werde, dass demnach die Verbrennungswärme von Substanzen, in welchen solche Bindungen vorkommen, grösser ist, als die von Isomeren, in denen Doppelbindungen fehlen. Ebenso ist zu erwarten, dass von solchen isomeren Körpern, welche sich von einander darin unterscheiden, dass in den Einen doppelte Anziehungen zwischen Kohlenstoffatomen, in den Andern aber zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen enthalten sind, die Verbrennungswärme der Ersteren die grössere sein wird, wie dies betreffs des Lichtbrechungsvermögens der Fall ist.

§. 19. Die Richtigkeit der Schlussfolgerungen betreffs des Einflusses der mehrfachen Atomverkettung auf die Verbrennungswärme der Substanzen, welche Schlüsse wir auf die im Vorhergehenden nachgewiesene Correlation des thermischen und optischen Verhaltens der flüssigen Kohlenstoffverbindungen gründeten, wird nun durch eine Anzahl in neuester Zeit von Herrn Louguinine publicirter Beobachtungen auf das Vollkommenste bestätigt.

Herr Louguinine wies zunächst nach, dass der Allylkohol und seine Homologen eine erheblich grössere Verbrennungswärme liefern, als die isomeren Aldehyde oder Ketone — ein Resultat, welches, dem optischen Verhalten dieser Körper entsprechend, mit Sicherheit vorauszusehen war.

Die Verbrennungswärme des Allylkohols selbst ergab sich ¹ für eine Molekel in Grammen zu 442650^{cal.} Das isomere Aceton, dessen Wärmeentwicklung von Favre und Silbermann gemessen wurde, liefert dagegen nur 423574^{cal.}, also eine um circa 5% kleinere Wärmemenge.

Das Äthylvinylcarbinol,



besitzt ² die moleculare Verbrennungswärme 753214^{cal.} und für eine Molekel des isomeren Valeraldehyds fand Herr Louguinine 742157.

Derselbe Forscher bestimmte auch die Verbrennungswärme des Önanthols. ³ Es ergab sich für die Molecularformel der Werth 1062596^{cal.} Die Verbrennungswärme eines isomeren ungesättigten Alkohols C₇H₁₄O wurde nicht gemessen. Durch Interpolation ergibt sich aber aus der von Louguinine ermittelten Verbrennungswärme von Allylkohol und dreier homologen Alkohole für einen solchen von der Formel C₇H₁₄O der Werth 1072562^{cal.} ⁴ also ebenfalls eine grössere Zahl als für den isomeren Aldehyd, das Önanthol.

In der folgenden Tabelle sind die hier erwähnten Zahlen mit den entsprechenden Differenzen der Verbrennungswärme übersichtlicher zusammengestellt.

¹ Compt. rend. 91, p. 297.

² Loc. cit.

³ Ebend. 90, p. 1279.

⁴ A. a. O. 92, p. 455.

Tabelle XXIX.

	Verbrennungs- wärme f. 1 Mol.	Differenz
C_3H_6O {	Aceton	423574cal.
	Allylkohol	442650
$C_5H_{10}O$ {	Valeral	742157
	Äthylvinylcarbinol	753214
$C_7H_{14}O$ {	Önanthol	1062596
	Homologer Allylkohol?	1072562

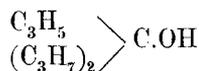
Es geht aus diesen Thatsachen unzweifelhaft hervor, dass Körper, in welchen doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome enthalten sind, eine grössere Verbrennungswärme besitzen, als isomere Substanzen, in denen diese Bindungen fehlen und statt dessen die Gruppe $C=O$ vorhanden ist, ganz conform dem Verhalten solcher Isomeren betreffs ihres Lichtbrechungsvermögens. Wie man bemerkt, wird indessen die Differenz der Verbrennungswärmen um so geringer, je grösser die Moleculargewichte sind. Während die Verbrennungswärme des Allylkohols, C_3H_6O , um fast 5% grösser ist, als diejenige des isomeren Acetons, beträgt der Unterschied zwischen den entsprechenden Werthen von Äthylvinylcarbinol, $C_5H_{10}O$, und Valeral circa 1,5% und die Verbrennungswärme des Alkohols $C_7H_{14}O$ wird nur noch um ungefähr 1% grösser sein, als die des isomeren Önanthols. — Es ist das ganz natürlich, da der Einfluss der Doppelbindung eines Kohlenstoffatompaares auf die Verbrennungswärme, wie auf alle andern Constanten, um so kleiner sein muss, je mehr Atome überhaupt in der Verbindung enthalten sind, d. h. je grösser das Moleculargewicht und damit die Verbrennungswärme ist. In der That findet dieselbe Erscheinung auch in optischer Beziehung statt. Die Molecularrefraction

$$\left(\frac{A-1}{d_4^{20}} \right)$$

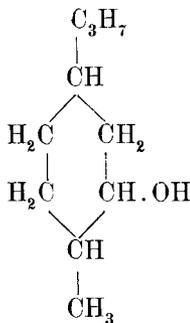
des Allylkohols, C_3H_6O , welche zu 27,09 gefunden wurde, ist um circa 7% grösser, als die des isomeren Propylaldehyds,

25,42, während der entsprechende Werth für Allyläthyläther $C_5H_{10}O$, 41,91, nur um etwa 3% grösser ist, als derjenige des Valerals, 40,66.

§. 20. Einen sehr interessanten Fall von Isomerie bieten zwei, ebenfalls in thermischer Beziehung von Herrn Louguinine untersuchte Substanzen¹ von der Formel $C_{10}H_{20}O$, das Allyldipropylcarbinol



und das Menthol. Eine Molekel des erstgenannten Körpers in Grammen liefert bei der Verbrennung 1544993 cal., die gleiche Gewichtsmenge Menthol dagegen nur 1509160 cal., also um 35833 cal. weniger². Die Constitution dieses Körpers ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Dem Borneocampher in seinem chemischen Verhalten sehr nahe stehend, lässt sich das Menthol als ein Reductionsproduct dieser Verbindung auffassen, und es dürfte ihm vielleicht folgende Formel zukommen:



in der also keine doppelten Bindungen vorhanden sind. Diese Anschauung wird dadurch bestätigt, dass das Allyldipropyl-

¹ Compt. rend. 92, p. 455.

² Das Menthol wurde im festen Zustande der Verbrennung unterworfen. Zu einer strengen Vergleichung der Verbrennungswärme dieses Körpers mit derjenigen des flüssigen Allyldipropylcarbinols wäre die Kenntniss der Schmelzwärme des Menthols erforderlich, welche leider noch nicht bestimmt ist. Da indessen voraussichtlich diese Schmelzwärme den Werth 35833 cal. längst nicht erreichen wird, so kann man mit aller Wahrscheinlichkeit annehmen, dass auch das flüssige Menthol eine geringere Verbrennungswärme als das Allyldipropylcarbinol besitzt.

carbinol, welches eine doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen enthält, eine höhere Verbrennungswärme liefert, als das isomere Menthol, in dem nach der obigen Formel statt einer doppelten, eine einfache Bindung vorkommt, welche die ringförmige Gruppierung der Atome bewirkt.

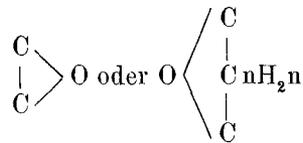
Das optische Verhalten der aromatischen Körper, lehrt, dass wenn einem Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen keine doppelte, sondern eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome entspricht, das Brechungsvermögen hierdurch nicht erhöht wird. Es lässt sich daher mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussehen, dass die Molekularfraction des Menthols — wenn ihm die oben angenommene Structur zukommt — kleiner sein wird, wie die des erwähnten Isomeren, wodurch jene Constitutionsformel, wie in thermischer, so auch in optischer Beziehung, eine Bestätigung finden würde. — In der That führt Gladstone¹ den Menthampher (Menthol) unter denjenigen Substanzen an, welche eine normale Molecularrefraction besitzen, während das Allyldipropylcarbinol, welches eine Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, voraussichtlich eine um circa 2 Einheiten grössere Molecularrefraction zeigen wird.²

§. 21. Es sind bis dahin noch keine Versuche vorhanden, die uns belehren könnten, welchen Einfluss die verschiedene Bindungsweise des Sauerstoffs in den organischen Substanzen auf die Verbrennungswärme derselben ausübt. Nach den Darlegungen des §. 19 folgt nur, dass die doppelte Bindung des Sauerstoffs an ein

¹ Chem. Soc. Jour. 8, 147.

² Aus dem mir während der Ferien zugehenden Hefte 13 der „Chemischen Berichte“ vom 25. Juli a. e., S. 1697, ersehe ich, dass meine hier geäusserten Ansichten durch die Untersuchungen des Herrn J. Kannonikoff auf das Vollkommenste bestätigt werden. Derselbe findet die Molecularrefraction $P\left(\frac{A-1}{d}\right)$ des Allyldipropylcarbinols zu 79, 64, für den Menthampher dagegen 77, 6, während die Rechnung aus der empirischen Formel dieser Körper den Werth 77·1 ergibt. Das Menthol, welches also eine normale Molecularrefraction zeigt, enthält demgemäss keine Doppelbindung, während das Allyldipropylcarbinol, da seine Molecularrefraction um circa 2 Einheiten grösser ist, als sich aus der empirischen Formel ergibt, eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome enthält, was auch aus der Bildungsweise dieses Körpers hervorgeht.

Kohlenstoffatom die Verbrennungswärme der Körper nicht in dem Masse erhöhen kann, als die Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, was dem optischen Einfluss dieser Bindungsweisen ganz analog ist. — Da es indessen festgestellt ist, dass die Atomrefraction des Sauerstoffs, welcher mit beiden Valenzen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gekettet wird, grösser ist, als wenn der Sauerstoff mit zwei Atomen zusammenhängt, so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, dass in thermischer Beziehung die Bindungsweise des Sauerstoffs von analogem Effect wie in optischer sein wird. Es lässt sich also erwarten, dass die Verbrennungswärme der Aldehyde und Ketone — welche die Gruppe $C=O$ enthalten — grösser ist, als die isomerer, anhydridartiger Körper, in denen die ringförmige Gruppe



vorkommt. Es wird daher die Verbrennungswärme solcher Oxyde auch kleiner sein, als diejenige der isomeren, ungesättigten Körper, in welchen die Gruppe $C=C$ vorhanden ist.¹

§. 22. Die in diesem Capitel angeführten Beobachtungen ergaben, dass die doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen, welche das Lichtbrechungsvermögen der Körper verstärkt, auch ihre Verbrennungswärme erhöht und dass beide Constanten bei denjenigen Körpern, welche solche Doppelbindungen enthalten, grösser sind, als die Constanten der Isomeren, in denen diese Bindungen fehlen und durch zweifache Verkettung des Sauerstoffs mit Kohlenstoff, oder durch eine ringförmige Gruppierung — sei es der Kohlenstoffatome allein, sei es von Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen — ersetzt werden. Die allgemeine Übereinstimmung des thermischen und des optischen Verhaltens der flüssigen organischen Substanzen

¹ Vergl. auch §. 16, 17 und 18.

macht es ferner wahrscheinlich, dass durch die doppelte Bindung des Sauerstoffs die Verbrennungswärme der Körper, ebenso wie ihr Lichtbrechungsvermögen — aber in geringerem Masse, als durch zweifache Verkettung von Kohlenstoffatomen — erhöht wird.

II. Abschnitt.

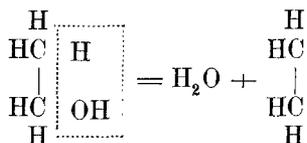
Schlussfolgerungen aus den Beobachtungen.

Es gibt in der Chemie gewisse theoretisch wichtige Fragen, welche sich durch rein chemische Untersuchung, durch Synthese und Analyse, gar nicht entscheiden lassen und nur durch die physikalische Methode, durch Vergleichung der Eigenschaften der Körper, zur Lösung gebracht werden können. Die im Vorstehenden und in meinen früheren Abhandlungen zusammengestellten physikalischen Constanten bieten nun ein ziemlich reichhaltiges Material, mit Hilfe dessen ich hier versuchen will, einige solcher Fragen der Beantwortung näher zu bringen.

Über das Wesen der doppelten Bindung der Atome.

§. 23. Wenn einem gesättigten Körper Bestandtheile entzogen werden, ohne dass hierdurch Atome in Verbindung treten, die ursprünglich nicht direct zusammenhingen, so bezeichnet man das Product als eine ungesättigte Substanz. Mit der Frage, worauf diese Nichtsättigung beruht, was eigentlich der Vorgang bei dieser Erscheinung ist, damit hat man sich bisher noch wenig beschäftigt.

Wenn z. B. dem Äthylalkohol Wasser entzogen wird und derselbe hierdurch in Äthylen übergeht:



was wird mit der Verwandtschaftskraft der beiden Kohlenstoff-

atome, welche vorher zur Anziehung von H und OH benutzt wurde?

Man nimmt gewöhnlich an, dass sich die hierbei frei werdenden Affinitäten gegenseitig austauschen, dass eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome erzeugt wird, und man schreibt demnach das Äthylen:



Die Ursache dieser Annahme ist, wie bekannt, hauptsächlich der Umstand, dass Körper wie Methylen CH_2 , Methyl CH_3 und andere Kohlenwasserstoffe oder Radicale, in welchen freie, unbefriedigte Valenzen angenommen werden müssten, nicht dargestellt werden konnten. Dieses Argument würde aber hinfällig sein, sobald auch nur eine einzige Substanz bekannt wäre, in welcher die disponible Verwandtschaftskraft der Atome zweifellos nicht verbraucht ist. Ausser dem CO existirt aber noch eine ganze Anzahl anorganischer Substanzen, welche ebenso unzweifelhaft als wirklich ungesättigte zu bezeichnen sind. Es ist demnach eine Thatsache, die sich nicht leugnen lässt, dass die Verwandtschaftskraft der Atome in den Körpern nicht ausgeglichen zu sein braucht. Ausser dem erwähnten, durchaus hinfalligen Argument lässt sich kein stichhaltigerer Grund anführen, welcher dafür sprechen würde, dass sich in den Kohlenwasserstoffen $(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) - x\text{H}_2$ und ihren Derivaten die disponiblen Valenzen gegenseitig sättigen müssen. Die Annahme einer sogenannten doppelten Bindung der Atome ist also eine conventionelle und keine durch Thatsachen begründete. Sie ist zwar möglich, aber nicht nothwendig. — Ich werde weiter unten zeigen, dass sie durch das physikalische und auch durch das chemische Verhalten der ungesättigten organischen Körper direct widerlegt wird und daher als unrichtig verworfen werden muss.

§. 24. Im Verlaufe dieser Betrachtungen wurde nachgewiesen, dass das Lichtbrechungsvermögen und die Verbrennungswärme

der Körper correlative Constanten, und dass sie bei solchen Substanzen, welche doppelte Bindungen enthalten, grösser sind, als bei Isomeren, in denen diese Bindungen fehlen. — Es handelt sich nun zunächst darum, zu untersuchen, was die Verbrennungswärme ausdrückt.

Wenn zwei Substanzen gleicher Molecularformel bei der Verbrennung ungleiche Wärmemengen entwickeln, so kann die Ursache in nichts Anderem liegen, als in der verschiedenen Energie dieser Verbindungen. Man besitzt kein Mittel, um diese Energie direct zu messen. Nach der mechanischen Theorie der Wärme ist aber die Verbrennungswärme einer Verbindung der Differenz der Energie des betreffenden Körpers und der Energie seiner elementaren Bestandtheile äquivalent.

Da die Producte der vollständigen Verbrennung isomerer immer dieselben sind, und da ferner die Energie der Atome constant ist, so können wir also aus den durch die verschiedenen Verbindungen entwickelten Wärmemengen einen Schluss ziehen auf den Wärmewerth ihrer Energien.

Denn bezeichnet man

Die Verbrennungswärme eines Körpers ohne doppelte Bindung durch V

Die Verbrennungswärme eines Isomeren mit doppelter Bindung durch V'

Stellt ferner E' den Wärmewerth der Energie des ersten Körpers, E'' den Wärmewerth der Energie des zweiten Körpers dar; und bestehen ferner beide Substanzen aus n Atomen, die $e_1, e_2, e_3 \dots e_n$ als Wärmewerthe ihrer Energien besitzen, so ist nach der mechanischen Wärmetheorie

$$\begin{aligned} E' - (e_1 + e_2 + e_3 + \dots e_n) &= V \\ E'' - (e_1 + e_2 + e_3 + \dots e_n) &= V' \end{aligned}$$

Bezeichnet man die Summe $(e_1 + e_2 + e_3 + \dots e_n)$ der Kürze halber mit A , so ist

$$\left. \begin{aligned} E' &= V + A \\ E'' &= V' + A \end{aligned} \right\} \text{ I}$$

Es wurde nun im Vorstehenden erwähnt, dass der Wärmewerth der Energie der Substanzen gleicher empirischer Zusammen-

setzung grösser ist, wenn in denselben doppelte Bindungen vorhanden sind, als wenn solche fehlen.

Behält man die obige Bezeichnung bei, so ergeben also die Versuche:

$$V'' > V'$$

daher mit Rücksicht auf die Gleichung I

$$E'' > E',$$

d. h. die Energie eines Körpers mit doppelter Bindung, E'' , ist grösser als die Energie E' des Isomeren ohne doppelte Bindung.

Was ist nun die Ursache und die Folge der verschiedenen Energie solcher isomeren Körper?

§. 25. Die Energie einer Verbindung besteht aus der lebendigen Kraft der bewegten Bestandtheile, oder dem eigentlichen Wärmeinhalt, und aus dem Werkinhalt. In Bezug auf die letztere Grösse sei daran erinnert dass die Wärme, welche einem Körper zugeführt wird, nicht allein zur Erhöhung der Temperatur, also zur Vermehrung der lebendigen Kraft der Bewegung dient, sondern auch dazu, Kräfte zwischen den Bestandtheilen zu überwinden, eine Lockerung des Zusammenhangs der Atome zu bewirken, oder kurz, die sogenannte Disgregation zu vermehren. Alle Wärme, welche nicht zur Erhöhung der lebendigen Kraft dient, vermehrt eben den Werkinhalt, indem sie Arbeit leistet.

Nach Clausius kann man annehmen, dass die lebendige Kraft oder der eigentliche Wärmeinhalt der Atome nur von der Temperatur, nicht aber von der Anordnung dieser Atome in der Molekel abhängt.¹ Da aber isomere Körper gleiche Zahl und Art von Atomen in der Molekel enthalten, so ist die lebendige Kraft isomerer Körper (A in der vorhergehenden Gleichung I) derselben Temperatur gleich. Die Ursache des verschiedenen Wärmewerthes der Energie isomerer Verbindungen, welche sich in der verschiedenen Verbrennungswärme documentirt, ist demnach in dem verschiedenen Werkinhalt, in der verschiedenen Disgregation zu suchen, so dass der grösseren Energie eine weiter

¹ ...ein chemisch zusammengesetzter Stoff muss ebenso viel Wärme enthalten, als seine Bestandtheile im getrennten Zustande bei derselben Temperatur enthalten würden. Clausius, Gesammelte Abhandlungen, VI, pag. 270.

fortgeschrittene Lockerung des Zusammenhangs der Atome entspricht.

Da nun die Körper mit doppelter Bindung von Atomen eine grössere Verbrennungswärme, also auch eine grössere Energie, besitzen, als jene Isomeren, in denen solche Doppelbindungen fehlen, so folgt aus der obigen Darlegung, dass die Disgregation der erstgenannten Körper grösser und demnach der Zusammenhang ihrer Atomelockerer ist, als in den letzterwähnten Substanzen.

Die sogenannte Doppelbindung bildet demnach keine **innigere**, sondern im Gegentheil eine **schwächere** Anziehung der Atome als die einfache Verkettung derselben. Die Annahme einer **doppelten** Bindung steht demnach in directem Widerspruch mit den Thatfachen. Substanzen, in denen mehrfache Bindungen angenommen werden, sind wirklich ungesättigte, d. h. solche, in denen die Verwandtschaftskraft der Atome nicht bis zum Maximum ihres Verbindungsvermögens in Anspruch genommen wird.

§. 26. Das oben angeführte Resultat, nach welchem die ungesättigten Atome, entgegengesetzt der bisherigen Ansicht nicht inniger, vielmehr schwächer als die einfach gebundenen zusammenhängen, findet auch eine Bestätigung durch die Untersuchungen über das spezifische Volumen.

Hermann Kopp's Arbeiten ergaben, dass das spezifische Volumen des Sauerstoffs, Schwefels und Stickstoffes durch die sogenannte mehrfache Bindung an ein und dasselbe Atom vergrössert wird und das Gleiche hat Buff¹ für den Kohlenstoff nachgewiesen. Die vermeintlich doppelt gebundenen Atome beanspruchen demnach einen grösseren Raum als die einfach verketteten.

Wenn man die bisherige Vorstellung, nach welcher die ungesättigten Atome mehrfach gebunden sind, festhält, so wird das Resultat der Kopp-, respective Buff'schen Untersuchungen unverständlich. Denn es dürfte schwer zu erklären sein, wie Atome, die einander stärker anziehen, als dies durch die einfache Bindung geschieht, einen grösseren Raum beanspruchen, also

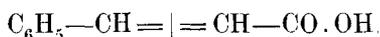
¹ Vergl. III. Theil dieser Untersuchungen, Liebig's Annal. 203, pag. 277.

weiter von einander entfernt sind, als die einfach verketteten. — Nimmt man dagegen in Übereinstimmung mit der obigen Ableitung an, dass der sogenannten doppelten Bindung kein innigerer, vielmehr ein schwächerer Zusammenhang der Atome entspricht, so erscheint es ganz natürlich, dass das specifische Volumen der Atome um so grösser wird, d. h. dass dieselben um so weiter von einander entfernt sind, je lockerer sie zusammenhängen.

§. 27. Noch ein anderer Umstand spricht für die Richtigkeit des in §. 25 aufgestellten Satzes, nämlich die von Kikulé¹ entdeckte Regel, dass bei der Oxydation von Körpern mit sogenannter doppelter Bindung der Zerfall der Molekel an der Stelle eben dieser doppelten Bindung stattfindet. So liefert z. B. die Crotonsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure



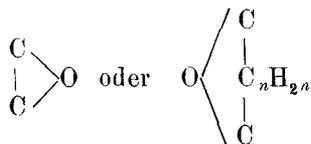
die Zimmtsäure beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat, Benzoesäure und Essigsäure



u. s. w. Der Verlauf dieser Reactionen deutet also ebenfalls auf einen lockereren Zusammenhang der Atome am Orte der sogenannten Doppelbindung.

§. 28. Im Vorstehenden haben wir das Wesen der doppelten Bindung der Atome im Allgemeinen erörtert, hierbei jedoch vorzugsweise die bei dem Kohlenstoff stattfindenden Verhältnisse berücksichtigt. Es fragt sich nun, inwiefern die dort gezogenen Schlüsse sich auch auf andere mehrwerthige Elemente ausdehnen lassen.

Wie in §. 21 erwähnt wurde, ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Verbrennungswärme, ebenso wie das Lichtbrechungsvermögen, der Substanzen, welche die Gruppe $\text{C}=\text{O}$ enthalten, grösser als die Constanten der Isomeren, in denen die Gruppe



vorhanden ist.

¹ Berl. Chem. Berichte 6, pag. 387.

Andererseits ist es durch H. Kopp's Arbeiten bekannt, dass der Raum, welchen ein sogenanntes doppelt gebundenes Sauerstoffatom beansprucht, bedeutend grösser ist, als das specifische Volumen des einfach verketteten.

Wir dürfen demnach annehmen, dass die Energie eines Körpers mit doppelt gebundenem Sauerstoff grösser ist, als die Energie eines Isomeren ohne jede doppelte Bindung, und dass im erstgenannten Falle ein lockerer Zusammenhang der Atome stattfindet.

Dass der mit einem Kohlenstoffatom vermeintlich doppelt gebundene Sauerstoff in der That schwächer gebunden ist als der einfach verkettete, wird auch durch chemische Reactionen bestätigt. Denn in den Aldehyden und Ketonen ist er sehr leicht abzuspalten und verbindet sich begierig mit anderen Elementen oder Radicalen, während dies bei den Äthern, welche den Sauerstoff in einfacher Verkettung enthalten, nicht der Fall ist.

Es ist nach alledem ebenso wenig Grund vorhanden, eine stärkere Anziehung, eine doppelte Bindung des Sauerstoffs in einigen Classen von Körpern anzunehmen, als dies betreffs des Kohlenstoffs stattfindet. Das Sauerstoffatom in den Aldehyden, Ketonen etc. ist also ebenfalls nicht gesättigt.

§. 29. Die bisherigen Betrachtungen ergaben, dass eine doppelte Bindung weder zwischen Kohlenstoff-, noch auch zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen angenommen werden kann. Für den Schwefel und den Stickstoff liegt zwar in optischer, wie in thermischer Beziehung noch kein genügendes Beobachtungsmaterial vor. Jedoch habe ich mich bereits davon überzeugt, dass die Atomrefraction des Schwefels, wo derselbe als doppelt gebunden angenommen wird, ebenfalls grösser ist, als bei einfacher Verkettung. Die diesbezüglichen Versuche werde ich später mittheilen. Der Analogie nach ist zu erwarten, dass die Verbrennungswärme der schwefelhaltigen Körper durch die sogenannte Doppelbindung des Schwefels ebenfalls erhöht wird. Da ferner sowohl der Schwefel, als auch der Stickstoff sich betreffs ihres specifischen Volumens dem Sauerstoff und dem Kohlenstoff ganz an die Seite stellen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch bei ihnen eine doppelte Anziehung nicht stattfindet.

In Erwägung, dass die Lehre von der Sättigung der dispo-
niblen Verwandtschaftskraft mehrwerthiger Atome durch gegen-
seitigen Austausch der freien Valenzen in keinem Falle thatsäch-
lich begründet ist, und in fernerer Erwägung, dass im Gegentheil
dieser Annahme, wo sie überhaupt experimentell geprüft werden
konnte, stets durch die Beobachtung widersprochen wird, ist die
fragliche Hypothese nicht allein für den Kohlenstoff, Sauerstoff,
Schwefel und Stickstoff, sondern für alle Elemente zu verwerfen.
Es gilt dies nicht nur für die doppelte, sondern auch für die
dreifache und allgemein für die mehrfache Bindung der Atome.

§. 30. Der im Vorhergehenden erbrachte Nachweis, dass die
vermeintliche Doppelbindung der Atome weder einen innigeren,
noch auch einen gleich starken Zusammenhang wie die einfache
Verkettung derselben darstellt, und dass im Gegentheil die un-
gesättigten Atome schwächer verbunden sind, als die gesättigten,
lehrt, dass die Beanspruchung der chemischen Verwandtschafts-
kraft nicht sprungweise, mit einer oder mehreren ganzen Affini-
tätsconstanten — Valenzen — erfolgt, sondern dass zur Vereini-
gung zweier Atome auch eine geringere Affinitätsmenge, als die,
welche zur Bindung der Atome in der Wasserstoffmolekel dient,
ausreicht.

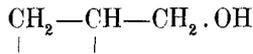
Die Valenzlehre gipfelt darin, dass nach derselben die Atome
sich nur mit einem Kraftaufwand anziehen können, welcher zur
Bindung eines Wasserstoffatoms benöthigt wird, oder mit einem
ganzen Multiplum dieser Affinitätsmenge, also mit einer, zwei,
drei, etc. ganzen Valenzen. Diese Lehre, so nützlich sie gewesen
ist und ihrer Einfachheit halber in vielen Fällen noch jetzt sein
wird, entspricht dennoch nicht mehr dem gegenwärtigen Stande
unserer Kenntnisse.

§. 31. Die bisherige Schreibweise der Formeln ungesättigter
Körper ist nach den vorstehenden Erörterungen als eine unratio-
nelle zu bezeichnen. Sie erweckt geradezu eine unrichtige Vor-
stellung von der chemischen Constitution dieser Substanzen,
beziehungsweise von der Stärke des Zusammenhanges ihrer
einzelnen Atome.

So gibt beispielsweise die für den Allylalkohol übliche
Formel:



ebenso wenig ein den thatsächlichen Verhältnissen entsprechendes Bild von der Constitution und den Eigenschaften dieses Körpers als das zuweilen ebenfalls angewandte Schema:

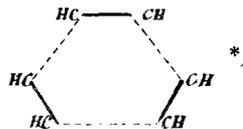


Denn nach der einen Formel erscheinen die ungesättigten Atome inniger und nach der anderen gleich stark verbunden wie die gesättigten, während in der That der Zusammenhang der ersteren ein schwächerer ist. Eine graphische Darstellung dieser Intensitätsverschiedenheit der Atomanziehungen hat insofern Schwierigkeiten, als wir dieselbe bisher nur dem Vorzeichen, nicht aber der numerischen Grösse nach, kennen. Gleichsam qualitativ lassen sich diese Beziehungen indessen in den Formeln andeuten, indem man die gelockerte Bindung der ungesättigten Atome durch eine (beliebig) grössere Entfernung derselben von einander bezeichnet, was auch dem Verhalten dieser ungesättigten Atome betreffs ihres specifischen Volumens entsprechen würde.

So könnte man beispielsweise den Atomzusammenhang im Allylalkohol und im isomeren Propylaldehyd statt in der oben angeführten Weise richtiger durch folgende Formeln darstellen:



und die Constitution des Benzols etwa durch das Schema:



§. 32. Es erübrigt jetzt nur noch, darauf hinzuweisen, dass Alles, was ich früher betreffs des Einflusses der mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper

*) Es ist wohl fast unnöthig, daran zu erinnern, dass unter Annahme der obigen Constitution für das Benzol die Isomeriemöglichkeiten bei den Abkömmlingen ganz dieselben bleiben, wie dies unter Zugrundelegung der Formel mit drei doppelten Bindungen der Fall ist.

Die Beständigkeit des Benzols und seiner Derivate scheint auf den ersten Blick mit dieser Auffassung des Atomzusammenhanges des aromatischen Kernes nicht übereinzustimmen. Es ist jedoch kein Grund zu der An-

äusserte, bezüglich des Thatsächlichen in vollem Umfange bestehen bleibt und nur in der Definition einer Abänderung bedarf. Ebenso wird auch die von mir angewandte optische Methode zur Untersuchung der chemischen Constitution der Körper, durch den hier erbrachten Nachweis von der Nichtexistenz mehrfacher Bindungen, in keiner Weise berührt.

Denn diese eigenthümliche Bindungsweise der ungesättigten Atome, welche uns bisher als mehrfache oder stärkere Anziehung erschien, besteht thatsächlich, und ist jetzt nur in ihrem wahren Wesen und als eine unvollständige oder schwächere Anziehung erkannt worden. Was wir beispielweise bisher ein „doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar“ nannten, werden wir nun als „**einfach** ungesättigtes“ bezeichnen und das sogenannte „dreifach gebundene“ werden wir jetzt „**zweifach** ungesättigtes Kohlenstoffatompaar“ nennen.

Das Gesetz, welches ich früher betreffs des Einflusses der Bindungsweise der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Substanzen aufstellte, wird demnach heute in folgender Weise lauten:

Die Molecularrefraction der Körper, in welchen das Verbindungsvermögen der Atome gesättigt ist, wird von der Gruppierung derselben nicht beeinflusst. Bei den ungesättigten Körpern dagegen ist die Molecularrefraction abhängig von der Art des Zusammenhanges der Atome oder von ihrem Sättigungsgrade. Der Werth $P \left(\frac{A-1}{d_4^{20}} \right)$ ist, wenn in der Substanz einfach ungesättigte Kohlenstoffatompaare enthalten sind, für jedes derselben um 2, also für z solcher um $2 \cdot z$ Einheiten grösser, als die Berechnung aus der empirischen Formel der Körper ergibt, und für x ungesättigter Sauerstoff-Kohlenstoffgruppen wächst die Molecularrefraction um $0,58 \cdot x$ Einheiten.

nahme vorhanden, dass die Bindungsweise der ungesättigten Atome eine so gelockerte sei, dass die Beständigkeit der Molekel dadurch wesentlich geschwächt werde. Möglicher Weise ist aber die Geschlossenheit der Atomgruppe des Benzolkerns eine der wichtigsten Ursachen seiner Widerstandsfähigkeit, indem dadurch eine gleich starke Bindung aller Atome im Kern stattfindet, und somit ein den äusseren Einwirkungen besonders ausgesetzter Angriffspunkt fehlt.

$$P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right) = R_A + 2 \cdot z + 0,58 \cdot x.$$

§. 33. Als wichtigstes Resultat der vorstehenden Untersuchungen betrachte ich:

1. Den Nachweis der Correlation zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme, respective der Energie der flüssigen organischen Verbindungen.

2. Den in erster Linie auf diese Wechselbeziehung gegründeten Nachweis, dass der sogenannten doppelten Bindung eine vermehrte Zerstreuung der Atome (Disgregation), daher eine Lockerung ihres Zusammenhanges entspricht; dass demnach eine doppelte, überhaupt mehrfache Bindung der Atome nicht besteht.

Es ist zwar schon früher und von verschiedenen Seiten die Existenz der mehrfachen Bindungen der Atome in Zweifel gezogen worden.¹ Diese Hypothese, welche freilich nicht durch Thatsachen genügend gestützt, doch ebenso wenig bisher experimentell widerlegt werden konnte, ist indessen trotz aller Einwände beibehalten worden, weil sie, wenn auch nicht hinreichend begründet, so doch immerhin möglich erschien, und weil sie überdies einfach und bequem ist. In der vorliegenden Abhandlung ist nun die Unrichtigkeit dieser Annahme an der Hand eines vielseitigen experimentellen Materials nachgewiesen und ferner gezeigt worden, dass diese Art von Bindung, welche man bisher als stärkere oder dichtere Vereinigung der Atome betrachtete, nicht allein keinen innigeren, sondern im Gegentheile einen schwächeren Zusammenhang derselben darstellt.

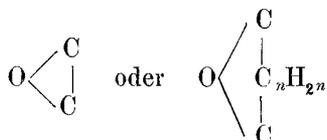
Lemberg, im Juli 1881.

Chemisch-technisches Laboratorium der k. k. technischen Hochschule.

¹ So auch neuerdings wieder von Lossen. Liebig's Annal. Bd. 204, S. 265.

N A C H T R A G.

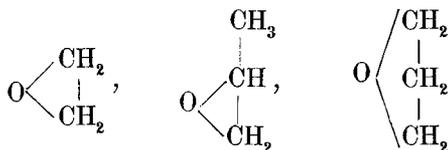
In der vorstehenden Abhandlung sprach ich die Ansicht aus, dass das Lichtbrechungsvermögen und ebenso die Verbrennungswärme der Körper, welche die Gruppe



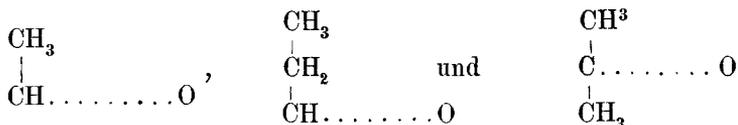
enthalten, vermuthlich grösser sein wird als die Constanten der isomeren Aldehyde und Ketone, in denen die Gruppe C=O vorhanden ist. (Vergl. §. 21 und 28).

Ich ging hierbei von der Anschauung aus, dass Körpern, welche weniger Wasserstoff enthalten, als sie zufolge der Sättigungscapacität ihrer mehrwerthigen Atome binden können, welche aber dennoch als gesättigte zu betrachten sind — also ringförmig geschlossene Atomgruppen besitzen — ein kleineres Lichtbrechungsvermögen und eine kleinere Verbrennungswärme zukommt als solchen ihnen isomeren Substanzen, die wirklich nicht gesättigt sind.

Das Aethylen-, Propylen- und Trimethylenoxyd wären nun gesättigte Verbindungen, falls ihre Constitution den ihnen allgemein zugeschriebenen Formeln



wirklich entsprechen würde, während der Acet- und Propylaldehyd und das Aceton zweifellos als ungesättigte Körper zu betrachten sind, deren Atomzusammenhang durch die Formeln



ausgedrückt werden kann. (Vergl. §. 31.)

Es ist nun inzwischen zum ersten Male eine zu der Classe der Alkylenoxyde zugehörige Verbindung betreffs ihrer physikalischen Äusserungen untersucht worden, und zwar enthält das mir erst nach den Ferien zugegangene Heft der Comptes rendus vom 18. Juli l. J.¹ die Resultate der von Herrn Berthelot angestellten thermischen Untersuchungen des Äthylenoxyds, für welchen Körper im flüssigen Zustande die moleculare Verbrennungswärme zu 302300 cal. gefunden wurde.

Die Verbrennungswärme des isomeren Acetaldehyds bestimmte Herr Berthelot schon früher² und fand für die gasförmige Substanz, auf constanten Druck reducirt, 275500 cal. Die Verdampfungswärme des Acetaldehyds beträgt nach demselben Beobachter³ 6000 cal., woraus sich also die Verbrennungswärme der flüssigen Verbindung zu 269,500 cal. ergibt.

Es ist hiernach die Verbrennungswärme des Äthylenoxyds um 32800 cal. oder um circa 12% grösser als diejenige des Acetaldehyds, beide im flüssigen Zustande.

Die im Vorhergehenden nachgewiesene Correlation zwischen den thermischen und den optischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen lässt kaum daran zweifeln, dass auch das Lichtbrechungsvermögen des Äthylenoxyds das grössere sein wird.

Da nun Propylen- und Trimethylenoxyd Homologe des Äthylenoxyds sind und diesem Körper in ihrem chemischen Verhalten auf das Vollkommenste gleichen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sowohl die Verbrennungswärme, als auch das Lichtbrechungsvermögen dieser Substanzen ebenfalls grösser sein wird, als die entsprechenden Constanten der Isomeren Propylaldehyd und Aceton.⁴

Dieses Resultat lässt sich nun mit den bis dahin üblichen Constitutionsformeln für das Äthylenoxyd und seine Homologen durchaus nicht in Einklang bringen.

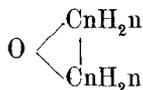
¹ Tome 93, p. 118.

² Compt. rend. 92, 769.

³ Loco citato 82, 121.

⁴ Ich hoffe diese Annahme nächstens in optischer Beziehung einer experimentellen Prüfung unterziehen zu können.

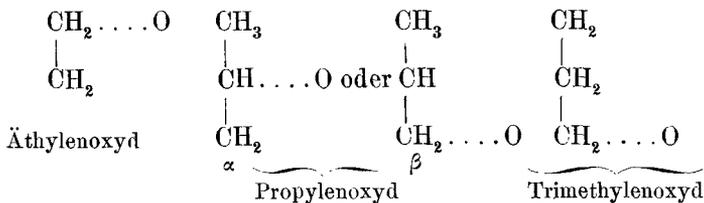
Denn entspräche die Struktur dieser Körper dem Schema:



so wären dieselben gesättigte Verbindungen. Da nun durch zahlreiche Beobachtungen festgestellt ist, dass die Atomrefraction des mit zwei Atomen verbundenen Sauerstoffs kleiner ist als die des mit einem Atom verketteten,¹ so müssten die Oxyde von obiger Constitution nothwendig ein kleineres Lichtbrechungsvermögen und der Analogie nach auch eine kleinere Verbrennungswärme besitzen als isomere Aldehyde und Ketone.

Bei dem Äthylenoxyd und wahrscheinlich auch bei seinen Homologen findet nun in der That das gerade Gegentheil statt. Es muss daher nach den Betrachtungen der vorstehenden Abhandlung angenommen werden, dass die Energie und daher die Disgregation der Körper vom Typus des Äthylenoxyds grösser sind als die der isomeren Aldehyde und Ketone, oder dass der Atomzusammenhang in den erstgenannten Körpern der schwächere ist.

Die Affinität des Sauerstoffs kann demnach in dem Äthylenoxyd und seinen Homologen nicht durch Bindung mit zwei Kohlenstoffatomen befriedigt, sondern sie muss ungesättigt sein, und es ergeben sich dann folgende Constitutionsformeln für diese Substanzen:

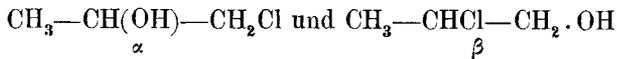


Das chemische Verhalten des Äthylenoxyds und seiner Homologen, die grosse Verbindungs- und Polymerisationsfähigkeit dieser Körper, widerspricht nicht allein dieser Annahme nicht, sondern bietet derselben noch eine weitere Stütze.

Wie man aus dem Vorhergehenden ersieht, ist die Existenz zweier isomeren Oxyde des Radicals $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_2$ wahr-

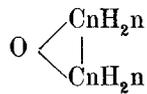
¹ II. Theil meiner chemisch-physikalischen Untersuchungen, Liebig's Annal. 203, p. 1 u. f.

scheinlich, während nach der bisherigen Anschauungsweise nur ein solches möglich war und auch bis dahin nur dargestellt wurde. Dieser letztere Umstand bildet nun freilich keinen Grund, die Existenzfähigkeit zweier Isomeren zu bestreiten. Die von den beiden Chlorhydrinen



ableitbaren Oxyde werden sich vielleicht als isomer herausstellen.

Ob auch Körper von dem Typus



existenzfähig sind oder nicht, muss vor der Hand dahingestellt bleiben. Indessen kann mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass den bis jetzt bekannten Oxyden des Äthylens, Propylens etc. eine derartige Constitution nicht zukommt, sondern dass dieselben wirklich ungesättigte Körper sind, welche unbefriedigte Kohlenstoff- und Sauerstoffaffinitäten enthalten, und dass ferner der Atomzusammenhang in diesen Substanzen ein noch schwächerer ist als bei den isomeren Aldehyden und Ketonen, woraus sich auch die grössere Verbrennungswärme und das muthmasslich grössere Lichtbrechungsvermögen der erstgenannten Körper erklären würde.

Lemberg, im November 1881.