

# Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

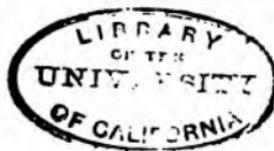
k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

---

1882. Heft I.

---



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1882.

~  
In Commission bei G. Franz.

Herr von Jolly legt eine Abhandlung des Herrn H. Schröder vor:

„Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molecularrefraction flüssiger Verbindungen von ihrer chemischen Zusammensetzung.“

§ 1. Durch die verdienstvollen Beobachtungen und Untersuchungen namentlich von Gladstone und Dale, von Landolt und von Wüllner ist der Nachweis geführt, dass der um die Einheit verminderte Brechungsindex  $n$  einer flüssigen oder festen Verbindung, die nun sogenannte lichtbrechende Kraft, sich mit der Temperatur nahe in derselben Weise ändert, wie die Dichte, und dass somit der Quotient  $\frac{n-1}{d}$ , das sogenannte specifische Brechungsvermögen, ein mit der Temperatur unveränderlicher, von der chemischen Natur der Verbindung abhängiger, Werth ist. Es ist diess zwar nur angenähert richtig, und z. B. für das Wasser bestimmt nicht genau, bei welchem sich nach Jamin für  $\frac{n-1}{d}$  steigende Werthe mit abnehmender Temperatur ergeben. Aber es ist für die meisten Körper dieser Quotient so nahe constant, dass durch seine Veränderlichkeit die von der chemischen Natur der Stoffe abhängigen

Einflüsse auf ihr specifisches Brechungsvermögen nicht völlig verhüllt werden können.

Auch die dispergirende, d. i. farbenzerstreuende Kraft der Körper wird von der Dichtigkeit beeinflusst; es ist aber bis jetzt noch nicht gelungen, einen von der Temperatur unabhängigen Ausdruck für das Dispersionsvermögen zu finden.

Berthelot hat erstmals versucht, das specifische Brechungsvermögen auf chemisch vergleichbare Quantitäten, d. i. auf die Moleculargewichte, zu beziehen, und den Ausdruck  $\frac{P(n^2-1)}{d}$ , wo P das Moleculargewicht bezeichnet, dafür anzuwenden. Nachdem erwiesen war, dass nicht  $\frac{n^2-1}{d}$ , wie man früher annahm, sondern  $\frac{n-1}{d}$  sich als ein von der Temperatur nahe unabhängiger Werth darstellt, hat Landolt dafür den Werth  $\frac{P(n-1)}{d}$  zuerst in die Wissenschaft eingeführt. Er nannte diesen Werth das Refractionsaequivalent, und ich werde ihn nach Brühl's Vorgang, dessen Mittheilungen ich mich im Vorstehenden wesentlich angeschlossen habe, die Molecularrefraction nennen, und kurz mit Mr. bezeichnen.

Da das specifische Brechungsvermögen auf einen Lichtstrahl um so grösser ist, je kleiner die Wellenlänge des Lichts ist, aber der Zuwachs, den der Brechungsexponent für abnehmende Werthe der Wellenlänge erfährt, oder die Dispersion, für verschiedene Stoffe verschieden, und z. B. für die aromatischen Substanzen ein sehr viel grösserer ist, als für die Stoffe der Fettreihe, so war man bemüht, einen von der Dispersion freien Brechungsindex dadurch zu erhalten, dass man den Brechungsindex für einen Strahl von unendlich grosser Wellenlänge suchte. Die einfachste Formel hiezu rührt von Cauchy her. Ge-

setzt man habe für drei Strahlen mit den Wellenlängen  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  die Brechungsexponenten  $\mu\lambda_1, \mu\lambda_2, \mu\lambda_3$  beobachtet, z. B. für die rothe Wasserstofflinie, die gelbe Natriumlinie und die grüne Wasserstofflinie, so kann man nach Cauchy setzen:

$$1) \mu\lambda_1 = A + \frac{A}{\lambda_1^2} + \frac{C}{\lambda_1^4}; \quad 2) \mu\lambda_2 = A + \frac{B}{\lambda_2^2} + \frac{C}{\lambda_2^4};$$

$$3) \mu\lambda_3 = A + \frac{B}{\lambda_3^2} + \frac{C}{\lambda_3^4}.$$

Aus diesen Gleichungen kann man die Werthe A, B und C berechnen, und der Werth A stellt dann den gesuchten Index für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge dar; und  $P \cdot \frac{A-1}{d}$  ist die Molecularrefraction für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge. Bei schwächer brechenden Substanzen genügen schon zwei Glieder in der Cauchy'schen Formel.

Wie Brühl in seiner schönen Arbeit, Liebig's Annalen Bd. 200 S. 169 mittheilt, stellte sich nun heraus, „dass bei schwach brechenden Körpern dieselben Gesetzmässigkeiten, welche sich durch Anwendung der Formel  $P \frac{A-1}{d}$  ergeben, auch noch in gleicher Weise erkennbar sind, wenn statt des Index A derjenige für den rothen Strahl  $\mu\alpha$  des Wasserstoffs eingesetzt wird. Mit voller Klarheit treten diese Gesetzmässigkeiten jedoch erst bei Anwendung der Constanten A hervor.“

Ich werde im Folgenden zunächst nur die Molecularrefraction für den Strahl A, und zunächst auch nur die von Brühl aus seinen und Landolt's Beobachtungen in Liebig's Annalen Bd. 203 in sechs Tafeln zusammengestellten Werthe, da sie untereinander völlig vergleichbar sind, be-

nutzen. Eine Beobachtung von Landolt bezeichne ich kurz durch Nebensetzung des Zeichens L.; eine solche von Brühl durch Nebensetzung des Zeichens Br.

Wenn es mir gelungen ist, sehr allgemeine und sehr werthvolle Gesetzmässigkeiten über den Zusammenhang der chemischen Natur der Körper und ihrer Molecularrefraction aufzufinden, so bleiben dieselben doch gewiss in erster Linie nur den eminenten Vorarbeiten Landolts, und seinen und Brühl's ausgezeichneten Beobachtungen zu verdanken.

§ 2. Das Verhalten isomerer organischer Verbindungen ist mehrfach geprüft, und von allen Beobachtern, insbesondere von Landolt die Ansicht ausgesprochen und begründet worden, dass das specifische Brechungsvermögen isomerer Körper ein nahe gleichartiges sei; Brühl hat dem Satze die Einschränkung hinzugefügt, insofern die Valenzen bei den isomeren Körpern in gleicher Weise in Anspruch genommen sind, nachdem schon Gladstone die Thatsache vieler Ausnahmen hervorgehoben hatte.

Ich führe die Molecularrefraction einer Reihe isomerer Substanzen hier an, hauptsächlich zu dem Zwecke, damit man daraus die Grenzen zu entnehmen Gelegenheit habe, innerhalb welcher die Molecularrefraction isomerer Körper nach der Beobachtung differirt, obwohl sie dennoch in gewissem Sinne für gleich zu halten sind, und bisher von fast allen Beobachtern für genügend gleich erachtet werden.

#### Säuren und Ester.

1.	{	Mr. Propionsäure = $C_3H_6O_2$ = 28,01 L.
		„ Aethylformiat = . . = 28,61 L.
		„ Methylacetat = . . = 28,78 L.
2.	{	Mr. Buttersäure = $C_4H_8O_2$ = 35,50 L.
		„ „ = . . = 35,54 Br.
		„ Isobuttersäure = . . = 35,48 Br.
		„ Aethylacetat = . . = 35,46 L.

3.	{	Mr. Isovaleriansäure	=	$C_5H_{10}O_2$	=	43,16 L.
		.. Propylacetat	=	. .	=	43,11 Br.
		.. Methylbutyrat	=	. .	=	43,11 L.
4.	{	Mr. Capronsäure	=	$C_6H_{12}O_2$	=	50,56 L.
		.. Aethylbutyrat	=	. .	=	50,33 L.
		.. Methylisovalerianat	=	. .	=	50,67 L.
		.. Isoamylformiat	=	. .	=	51,06 L.
5.	{	Mr. Oenanthsäure	=	$C_7H_{14}O_2$	=	58,19 L.
		.. Aethylisovalerianat	=	. .	=	58,03 L.
		.. Isoamylacetat	=	. .	=	59,70 L.

## Alkohole und Aether.

6.	{	Mr. Butylalkohol	=	$C_4H_{10}O$	=	35,45 Br.
		.. Isobutylalkohol	=	. .	=	35,41 L.
		.. Trimethylcarbinol	=	. .	=	35,53 Br.
		.. Aethylaether	=	. .	=	35,53 L.
7.	{	Mr. Isoamylalkohol	=	$C_5H_{12}O$	=	43,02 L.
		.. ..	=	. .	=	43,06 Br.
		.. Propylaethylaether	=	. .	=	42,86 Br.

## Aldehyde und Ketone.

8.	{	Mr. Propylaldehyd	=	$C_3H_6O$	=	25,42 Br.
		.. Aceton	=	. .	=	25,55 L.

Die Molecularrefraction all dieser Isomerieen, welche sich nur durch verschiedene Atomgruppierung, nicht durch verschiedene Inanspruchnahme der Valenzen unterscheiden, muss für gleich gehalten werden, und wird allgemein für gleich erachtet. Wenn, wie es ohne Zweifel der Fall ist, und wie auch Janovsky (Wiener Akad. Ber. 81. 539—553) ganz richtig hervorhebt, in der Natur kleine Unterschiede begründet sind, so können sie wenigstens durch die bisherigen Beobachtungsmittel noch nicht hinreichend klar gestellt werden.

Etwas weniges mehr scheinen sich auf den ersten Blick die Molecularrefractionen isomerer Körper dann von einander zu unterscheiden, wenn in denselben verschiedene Valenzen in Anspruch genommen sind; z. B.

1.	{	Mr. Allylkohol	=	$C_3H_6O$	=	27,09 Br.
		„ Propylaldehyd	=	. .	=	25,42 Br.
		„ Aceton	=	. .	=	25,55 L.
2.	{	Mr. Allylaethyläther	=	$C_8H_{10}O$	=	42,20 Br.
		„ Valeral	=	. .	=	40,66 L.
3.	{	Mr. Propargylalkohol	=	$C_3H_4O$	=	24,01 Br.
		„ Acrolin	=	. .	=	25,31 Br.

§ 3. Die Thatsache, dass isomere Körper nahe gleiche Molecularrefraction zeigen, legte Landolt den Versuch nahe, aus den Differenzen der Molecularrefractionen bei gegebenen Zusammensetzungs-differenzen die Atomrefraction der Elemente selbst, des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs u. s. w. zu ermitteln, und durch Summation der erhaltenen Atomrefractionen der Elemente die Molecularrefraction der Verbindungen zu berechnen. So ergab sich ihm Atomrefraction  $C = 4,86$ ,  $H = 1,29$ ,  $O = 2,90$ . Es ist recht auffallend, wie nahe die so berechneten Werthe mit den beobachteten in zahlreichen Verbindungsgruppen übereinstimmen. Schon Gladstone machte jedoch darauf aufmerksam, dass es Verbindungsklassen giebt, wozu namentlich alle aromatischen gehören, deren Molecularrefraction entschieden grösser ist, als die aus den Landolt'schen Atomrefractionen der Elemente berechnete.

Diesem Mangel hat nun Brühl in seinen schönen Untersuchungen namentlich dadurch abzuhelpen gesucht, dass er für den doppelt an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoff, und ebenso für die Kohlenstoffatome,

wenn sie durch Doppelvalenzen, und in anderer Weise, wenn sie dreierwerthig untereinander verbunden sind, aus den Unterschieden der berechneten und der beobachteten Molecularrefraction eine vergrösserte Atomrefraction ermittelte. Mit den so abgeleiteten Werthen für die Atomrefraction bei mehrfacher Bindung, und den Landolt'schen Zahlen bei einfacher Bindung lässt sich dann natürlich rückwärts die beobachtete Molecularrefraction sehr genähert wieder berechnen. So bestimmte Brühl die Atomrefraction des einwerthig gebundenen Sauerstoffatoms = 2,71, die Atomrefraction des zweierwerthig gebundenen Sauerstoffatoms = 3,29, die Atomrefraction des zweierwerthig mit einem anderen verketteten Kohlenstoffatoms = 5,86.

Aber sowohl Landolt als Brühl gehen von der, Anfangs allerdings nabeliegenden, aber sicher nicht haltbaren Annahme aus, dass die Differenz der Molecularrefractionen der Verbindungen für gleiche Zusammensetzungs-differenz eine constante sei, und gelangen dadurch natürlich auch zu constanten, aber der Wirklichkeit nicht entsprechenden, Atomrefractionen der Elemente.

Dass jene Annahme unstatthaft ist, werde ich in den beiden nachfolgenden Paragraphen begründen.

§ 4. Vergleicht man die auf den Strahl von unendlicher Wellenlänge bezogene Molecularrefraction der in ihrer Zusammensetzungs-differenz um  $\text{CH}_2$  fortschreitenden Glieder von Reihen homologer Verbindungen, so ergibt sich:

A. Für die normalen Säuren.

		Differenz:		
I.	{	Mr. Ameisensäure	= $\text{CH}_2\text{O}_2$ = 13,61 L.	] 7,08.
		.. Essigsäure	= $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ = 20,69 L.	
		.. Propionsäure	= $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ = 28,01 L.	] 7,32.
		.. Buttersäure	= $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ = 35,50 L.	

## B. Für die Alkohole.

				Differenz:
2.	{	Mr. Methylalkohol	= CH <sub>4</sub> O = 12,98 L.	] 7,38. 7,69. 7,45.
		.. Aethylalkohol	= C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O = 20,31 L.	
		.. Propylalkohol	= C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O = 28,00 Br.]	
		.. Batylalkohol	= C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O = 35,45 Br.]	
3.	{	Mr. Allyldimethylcarbinol	= C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O = 49,48 Kannonikow <sup>1)</sup> ]	14,78. 15,02.
		.. Allyldiaethylcarbinol	= C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O = 64,62 „	
		.. Allyldipropylcarbinol	= C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O = 79,64 „	
4.	{	Mr. Diallylcarbinol	= C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O = 56,60 Kannonikow ]	7,22. 14,92 = 2 × 7,46.
		.. Diallylmethylcarbinol	= C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O = 63,82 „	
		.. Diallylpropylcarbinol	= C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O = 78,74 „	

## C. Für die Aldehyde.

				Differenz:
5.	{	Mr. Aethylaldehyd	= C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O = 18,18 L.]	7,24. 7,51.
		.. Propylaldehyd	= C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O = 25,42 Br.]	
		.. Butylaldehyd	= C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O = 32,93 Br.]	

## D. Für die Ester.

				Differenz:
6.	{	Mr. Essigsäures Methyl	= C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> = 28,78 L.]	6,68. 7,65.
		.. .. Aethyl	= C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> = 35,46 L.]	
		.. .. Propyl	= C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> = 43,11 Br.]	
7.	{	Mr. Amelsensäures Aethyl	= C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> = 28,61 L.]	6,85. 14,86 = 2 × 7,43.
		.. Essigsäures ..	= C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> = 35,46 L.]	
		.. Buttersäures ..	= C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> = 50,32 L.]	
8.	{	Mr. Aethylchlor-Acetat	= C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub> = 43,51 Br.]	7,61. 7,98.
		.. .. -Propionat	= C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>2</sub> = 51,12 Br.]	
		.. .. -Butyrat	= C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>2</sub> = 59,10 Br.]	

## E. Für die Chloranhydride.

				Differenz:
9.	{	Mr. Acetylchlorid	= C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClO = 26,82 Br.]	7,30. 7,30. 7,72
		.. Propionylchlorid	= C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ClO = 34,12 Br.]	
		.. Butyrylchlorid	= C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ClO = 41,42 Br.]	
		.. Isovalerylchlorid	= C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ClO = 49,14 Br.]	

1) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 14. S. 1697.

Ausnahmslos ist in diesen neun bis jetzt vergleichbaren Gruppen ein Wachsen der Differenz mit dem Atomgewicht nachgewiesen; der Einfluss von  $\text{CH}_2$  auf die Molecularrefraction ist also nicht ein constanter.

§ 5. Ganz zu dem gleichen Resultate führen die Differenzen, die der Zunahme um irgend eine andere Gruppe, oder um irgend ein Element in der Zusammensetzung entsprechen.

A. Vergleicht man die Zunahme der Molecularrefraction für einen Mehrgehalt an einem Sauerstoffatom, so ergibt sich aus den Säuren und Aldehyden:

		Differenz:
1.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Essigsäure} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 20,69 \text{ L.} \\ \text{„ Aldehyd} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} = 18,18 \text{ L.} \end{array} \right\}$	2,51.
2.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Propionsäure} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 = 28,01 \text{ L.} \\ \text{„ Propylaldehyd} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 25,42 \text{ Br.} \end{array} \right\}$	2,59.
3.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Buttersäure} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 35,54 \text{ Br.} \\ \text{„ Butylaldehyd} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O} = 32,93 \text{ Br.} \end{array} \right\}$	2,61.

Auch hier wachsen die Differenzen mit wachsendem Atomgewicht.

B. Vergleicht man die Zunahme für einen Eintritt von Chlor an die Stelle von Wasserstoff, so ergibt sich:

		Differenz:
1.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Aethylchloracetat} = \text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2 = 48,51 \text{ Br.} \\ \text{„ Aethylacetat} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 35,46 \text{ L.} \end{array} \right\}$	8,05.
2.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Aethylchlorbutyrat} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2 = 59,10 \text{ Br.} \\ \text{„ Aethylbutyrat} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 = 50,32 \text{ L.} \end{array} \right\}$	8,78.

Die Zunahme ist um so grösser, je höher das Atomgewicht.

C. Vergleicht man den Eintritt von Phenyl statt Propyl, so hat man:

		Differenz:
1.	Mr. Chlorbenzol = $C_6H_5Cl$ = 50,67 Br. „ Propylchlorid = $C_3H_7Cl$ = 33,36 Br.	} 17,31.
2.	Mr. Brombenzol = $C_6H_5Br$ = 55,81 Br. „ Propylbromid = $C_3H_7Br$ = 38,20 Br.	} 17,61.

Die Differenz ist grösser bei den Verbindungen mit höherem Atomgewicht; hier bei den Bromiden, als bei den Chloriden.

D. Vergleicht man die Differenzen für einen wiederholten Eintritt von Chlor an die Stelle von Wasserstoff, so hat man:

		Differenz:
1.	Mr. Aethylacetat = $C_4H_8O_2$ = 35,46 L. „ Chloressigester = $C_4H_7ClO_2$ = 43,51 Br. „ Dichloressigester = $C_4H_6Cl_2O_2$ = 52,19 Br. „ Trichloressigester = $C_4H_5Cl_3O_2$ = 60,57 Br.	} 8,05. } 8,68. } 8,38.

Die Zunahme beim zweiten und dritten Eintritt von Chlor für Wasserstoff ist grösser, als beim ersten.

Giebt man der Wahrheit die Ehre, so wird man Angesichts dieser zahlreichen stets übereinstimmenden That-sachen anerkennen, dass der Einfluss der Elementar-atome auf die Molecularrefraction der Verbindungen nicht ein constanter, sondern ein mit dem Atomgewicht wachsender ist. Es ist zugleich, und es wird sich das später noch deutlicher ergeben, in mehreren Fällen ein verzögertes Wachsen des Einflusses der Elemente mit dem Atomgewicht angedeutet.

Ich gebe der nachgewiesenen Thatsache den Ausdruck:

Das Refractionsmaass wächst in der Regel mit dem Atomgewicht.

§ 6. Die irrige Voraussetzung, dass die Einflüsse der Elementaratome constante seien, ist aufzugeben. Auch Janovsky ist l. c. schon ganz richtig zu dem Schluss gekommen, dass die Molecularrefraction der Elementaratome in ihren Verbindungen variabel und abhängig ist von der Qualität und Quantität der im Molecül vorhandenen Atome. Es giebt übrigens noch eine weitere Thatsache, welche bezeugt, dass mit den aus den Differenzen abgeleiteten und als constant angenommenen Mittelwerthen für den Atomeinfluss der Elemente das Richtige nicht getroffen ist. Wäre diess der Fall, so müssten die berechneten und die beobachteten Molecularrefractionen sich bald im Einen, bald im anderen Sinne von einander unterscheiden. Diess ist aber keineswegs der Fall. Die berechneten sind fast stets in ganzen Gruppen alle etwas zu gross, oder alle etwas zu klein.

So sind z. B. nach den von Brühl mitgetheilten Tabellen die berechneten Molecularrefractionen der Alkohole alle etwas zu klein; die der Säuren, mit Ausnahme der beiden Endglieder, alle etwas zu gross; die der Chloranhydride alle zu klein u. s. w. Es lässt sich davon der Grund an späterer Stelle sehr gut einsehen.

Es ist nun merkwürdig, zu welchen völlig anderen Einflüssen der Elementaratome man geführt wird, wenn man der Thatsache, dass sie veränderliche, und mit dem Atomgewicht zunehmende sind, gebührende Rechnung trägt.

Die wirklichen Einflüsse der Elementaratome, und zwar zunächst des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs auf die Molecularrefraction zu ermitteln, wird nun die Aufgabe der nachfolgenden Untersuchungen sein.

## I. Gesättigte Verbindungen.

§ 7. Zunächst ist anzuerkennen, dass CO den nämlichen Einfluss auf die Molecularrefraction einer Verbindung hat, wie  $\text{CH}_2$ . Aus der Zusammenstellung der Säuren und Alkohole ergibt sich:

		Differenz:	
1.	Mr. Ameisensäure = $\text{CH}_2\text{O}_2$ = 13,60 L. „ Methylalkohol = $\text{CH}_2\text{O}$ = 12,93 L.	}	0,68.
2.	Mr. Essigsäure = $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ = 20,69 L. „ Aethylalkohol = $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ = 20,31 L.	}	0,38.
3.	Mr. Propionsäure = $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ = 28,01 L. „ Propylalkohol = $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ = 28,00 Br.	}	0,01.
4.	Mr. Buttersäure = $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ = 35,50 L. „ Butylalkohol = $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ = 35,45 Br.	}	0,05.
5.	Mr. Isobuttersäure = $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ = 35,48 Br. „ Isobutylalkohol = $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ = 35,41 L.	}	0,07.
6.	Mr. Isovaleriansäure = $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ = 43,16 L. „ Isoamylalkohol = $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ = 43,06 Br.	}	0,10.

Die Werthe der Paare 3, 4 und 5 sind nahe völlig gleich. Das Refractionsmaass der Alkohole ist von Anfang etwas kleiner, als das der Säuren, wächst aber rascher, und ist dem der Säuren von der Propionsäure und dem Propylalkohol ab fast völlig gleich.

Es reihen sich noch an mit analoger Beziehung, indem CO an der Stelle von  $\text{CH}_2$ , oder O in der einen Verbindung an der Stelle von  $\text{H}_2$  der anderen steht, die Paare:

		Differenz:	
7.	Mr. Propylacetat = $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ = 43,11 Br. „ Propylaethyläther = $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ = 42,86 Br.	}	0,25.

		Differenz:
8.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Allylacetat} \\ \text{,, Allylaethylaether} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} = C_6H_8O_2 = 42,21 \text{ Br.} \\ = C_6H_{10}O = 42,20 \text{ Br.} \end{array} \right\} 0,01.$
9.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Propargylacetat} \\ \text{,, Propargylaethylaether} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} = C_5H_6O_2 = 39,71 \text{ Br.} \\ = C_5H_8O = 39,50 \text{ Br.} \end{array} \right\} 0,21.$
10.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Propionylchlorid} \\ \text{,, Propylchlorid} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} = C_3H_5ClO = 34,12 \text{ Br.} \\ = C_3H_7Cl = 33,36 \text{ Br.} \end{array} \right\} 0,76.$
11.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Buttermandelöl} \\ \text{,, Toluol} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} = C_7H_6O = 51,65 \text{ L.} \\ = C_7H_8 = 50,06 \text{ Br.} \end{array} \right\} 1,59.$
12.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Salicylige Säure} \\ \text{,, Benzylalkohol} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} = C_7H_6O_2 = 54,53 \text{ L.} \\ = C_7H_8O = 53,16 \text{ Br.} \end{array} \right\} 1,37.$

Die Differenzen sind hier nicht grösser als zwischen isomeren Verbindungen, welche dennoch Jedermann mit Recht in einem bestimmten Sinn für gleich zu schätzende erachtet; z. B.:

		Differenz:
1.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Propionsäure} \\ \text{,, Methylacetat} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} = C_3H_6O_2 = 28,01 \text{ L.} \\ = \dots = 28,78 \text{ L.} \end{array} \right\} 0,77.$
2.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Oenanthesäure} \\ \text{,, Isoamylacetat} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} = C_7H_{14}O_2 = 58,19 \text{ L.} \\ = \dots = 59,70 \text{ L.} \end{array} \right\} 1,50.$
3.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Aethylbutyrat} \\ \text{,, Isoamylformiat} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} = C_8H_{12}O_2 = 50,33 \text{ L.} \\ = \dots = 51,06 \text{ L.} \end{array} \right\} 0,73.$

Ist man berechtigt, die letzten 3 Paare in gewissem Sinne für gleich zu halten, so ist man ebenso berechtigt, die vorausgehenden 12 Paare in dem nämlichen Sinne für gleich zu halten; und es muss dabei nur anerkannt werden, dass das Refractionsmaass um ein Geringes erhöht wird, wenn O an die Stelle von H<sub>2</sub> tritt. Es rührt diess möglicherweise nur daher, weil der Siedepunct dabei erhöht wird, und die Annahme der Constanz des Werthes

$\frac{P(A-1)}{d}$  für alle Temperaturen nur eine Näherung an die Wahrheit ist.

Um nicht missverstanden zu werden, muss ich noch ferner ausdrücklich bemerken: Wenn ich sage, dass CO den nämlichen Einfluss auf die Molecularrefraction einer Verbindung hat, wie CH<sub>2</sub>, so meine ich nicht, dass CO in der Säure den nämlichen Einfluss übt, wie CH<sub>2</sub> im Alkohol; nur bei Propionsäure und Propylalkohol, bei Buttersäure und Butylalkohol, von welchen Paaren jedem sehr nahe gleiches Refractionsmaass zukömmt, wäre diess genügend gerechtfertigt; in allen übrigen Paaren übt CO in der Säure einen, wenn auch nur um sehr wenig, doch etwas grösseren Einfluss aus, als CH<sub>2</sub> im Alkohol, weil den Säuren ein etwas grösseres Refractionsmaass eigen ist. Es sollte also mit obigem Ausdruck nur gesagt sein, dass in ein und derselben Verbindung die Einflüsse von CO und CH<sub>2</sub> völlig gleiche sind, da sie selbst in verschiedenen Verbindungen, von gleichfalls verschiedenem Refractionsmaass, doch so sehr nahe übereinstimmen.

Dass diese Auffassung die allein Richtige ist, wird sich weiterhin mit völliger Sicherheit ergeben.

§ 8. Der Einfluss von O<sub>2</sub>, d. h. der zwei Atome Sauerstoff des Carboxyls = CO<sub>2</sub>H einer Säure auf ihre Molecularrefraction ist ganz der nämliche, wie der Einfluss von CH<sub>2</sub>.

Um diess nachzuweisen, stelle ich nochmals die Säuren zusammen:

		Differenz:
1. Mr. Ameisensäure	= CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 13,61 L.]	7,08
2. „ Essigsäure	= C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> = 20,69 L.]	7,32 ] 0,24.
3. „ Propionsäure	= C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> = 28,01 L.]	7,49 ] 0,17.
4. „ Buttersäure	= C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> = 35,50 L.]	

Das Wachsen des Refraktionsmaasses tritt sehr regelmässig hervor. Ist diess anerkannt, so muss aber auch anerkannt werden, dass die der Zusammensetzungs-differenz um  $\text{CH}_2$  entsprechende Differenz der Molecularrefraction  $2 - 1 = 7,08$  zu gross ist; sie muss nothwendig grösser sein, als dem wirklichen Einfluss von  $\text{CH}_2$  entspricht.

Angenommen, sie sei um ebensoviel zu gross, um wie viel die Differenz  $3 - 2 > 2 - 1$ , d. h. um 0,24 zu gross, so würde der wirkliche Einfluss von  $\text{CH}_2$  nur sein  $7,08 - 0,24 = 6,84$ ; und dieser Werth wird jedenfalls dem wahren Einfluss von  $\text{CH}_2$  viel näher liegen. Nun ist aber in der That

$$\text{Mr. Ameisensäure} = 13,61 = 2 \times 6,81.$$

$$\text{Mr. Essigsäure} = 20,69 = 3 \times 6,90.$$

Das Mittel der beiden Werthe 6,81 und 6,90 ist 6,85 und stimmt mit dem oben berechneten Werthe 6,84 nahe genau überein.

Es enthält also die Ameisensäure zweimal, die Essigsäure dreimal den Einfluss von  $\text{CH}_2$  auf die Molecularrefraction.

Die Differenz des Refraktionsmaasses von  $\text{CH}_2$  in der Essigsäure und Ameisensäure ist  $= 6,90 - 6,81 = 0,09$ . Nehmen wir an, der Einfluss wachse ebenso von der Essigsäure zur Propionsäure, wie von der Ameisensäure zur Essigsäure, so werden wir dem wahren Einfluss von  $\text{CH}_2$  in der Propionsäure sehr nahe kommen; dieser ergibt sich aber dann  $= 6,90 + 0,09 = 6,99$ . Nun ist aber

$$\text{Mr. Propionsäure} = 28,01 = 4 \times 7,00.$$

Die Propionsäure hat daher eine Molecularrefraction, welche genau der 4fache Werth des Einflusses von  $\text{CH}_2$  ist.

Von der Essigsäure zur Propionsäure wächst hiernach dieser Einfluss um  $7,00 - 6,90 = 0,10$ . Für die

Buttersäure wird sich der wahre Einfluss von  $\text{CH}_2$  daher mit Wahrscheinlichkeit = 7,10 ergeben. In der That ist

$$\text{Mr. Buttersäure} = 35,50 = 5 \times 7,10.$$

Die Molecularrefraction der Buttersäure enthält daher genau 5mal den Einfluss von  $\text{CH}_2$ .

Es ist aus alledem mit voller Sicherheit zu entnehmen, dass in der That der Einfluss von  $\text{O}_2$  der Säure der nämliche ist, wie der Einfluss von  $\text{CH}_2$ .

Stellt man die Säuren hiernach zusammen, mit Angabe, wie oft sie diesen Betrag von  $\text{Mr. CH}_2 = \text{Mr. O}_2$  enthalten, so ergibt sich:

Mr. Ameisensäure	= $\text{CH}_2\text{O}_2$	= 13,61 L.	= $2 \times 6,80$ .
„ Essigsäure	= $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	= 20,69 L.	= $3 \times 6,90$ .
„ Propionsäure	= $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	= 28,01 L.	= $4 \times 7,00$ .
„ Buttersäure	= $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	= 35,50 L.	= $5 \times 7,10$ .
„ Isovaleriansäure	= $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	= 43,16 L.	= $6 \times 7,19$ .
„ Capronsäure	= $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	= 50,56 L.	= $7 \times 7,22$ .
„ Oenanthsäure	= $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	= 58,19 L.	= $8 \times 7,27$ .

Schon das überaus regelmässige Fortschreiten des Refraktionsmaasses deutet an, dass hier das Richtige getroffen sein muss.

Nicht ohne Bewunderung der grossen Genauigkeit der Landoltschen Beobachtungen kann man eine solche Gruppe betrachten.

Wenn nun aus dem Bisherigen die wichtige Thatsache hervorgegangen ist, dass das  $\text{O}_2$  des Carboxyls der Säuren den nämlichen Einfluss auf die Molecularrefraction ausübt, wie das Methylen =  $\text{CH}_2$ , so legt es sich nahe, diese Erfahrung zu verallgemeinern in dem Satze:

Die Einflüsse der Componenten und beziehungsweise der Elementaratome einer Verbindung auf ihre Molecularrefraction stehen in einfachen Verhältnissen, d. h. im Verhältniss einfacher ganzer Zahlen.

Es wird sich diess im Folgenden ganz allgemein bewähren.

§ 9. Schon aus der Thatsache, dass die Säuren und Alkohole sehr nahe gleiche Molecularrefraction haben, geht hervor, dass auch  $\text{OH}_2$  der Alkohole mit  $\text{CH}_2$  derselben gleichen Einfluss übt, denn man kann die Säuren und Alkohole auch vergleichen wie folgt:

1.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Propionsäure} = \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{O}_2 = 28,01 \text{ L.} \\ \text{,, Propylalkohol} = \text{C}_3\text{H}_8 \cdot \text{OH}_2 = 28,00 \text{ Br.} \end{array} \right.$
2.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Buttersäure} = \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{O}_2 = 35,50 \text{ L.} \\ \text{,, Butylalkohol} = \text{C}_4\text{H}_{10} \cdot \text{OH}_2 = 35,45 \text{ Br.} \end{array} \right.$

Stellt man nun die Alkohole zusammen, so hat man ebenso wie bei den Säuren die Thatsache, dass das Refractionsmaass der Componenten und der Elementar-atome mit dem Atomgewicht wächst.

		Differenz:
1. Mr. Methylalkohol = $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}_2 = 12,93 \text{ L.}$	}	7,38
2. „ Aethylalkohol = $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}_2 = 20,31 \text{ L.}$	}	] 0,31
3. „ Propylalkohol = $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{OH}_2 = 28,00 \text{ Br.}$	}	7,69
4. „ Butylalkohol = $\text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{OH}_2 = 35,45 \text{ Br.}$		

Da im Propylalkohol, wie in der Propionsäure dem  $\text{CH}_2$  die Mr. = 7,00 angehört, so muss dieser Einfluss im Aethylalkohol um etwa 0,3 kleiner sein; der Einfluss  $7,00 - 0,3 = 6,7$  wird also dem wahren Einfluss im Aethylalkohol wenigstens nahe liegen.

In der That aber ist

$$\text{Mr. Aethylalkohol} = \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}_2 = 20,31 \text{ L.} = 3 \times 6,77.$$

Es kommt also dem  $\text{OH}_2$  des Alkohols wirklich der nämliche Einfluss zu, wie dem  $\text{CH}_2$ . Fährt man so fort, so ergibt sich:

				Differenz:
1. Mr. Methylalkohol	= CH <sub>2</sub> .OH <sub>2</sub>	= 12,93 L.	= 2 × 6,47	} 0,30. } 0,23. } 0,09. } 0,09.
2. „ Aethylalkohol	= C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .OH <sub>2</sub>	= 20,31 L.	= 3 × 6,77	
3. „ Propylalkohol	= C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> .OH <sub>2</sub>	= 28,00 Br.	= 4 × 7,00	
4. „ Butylalkohol	= C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> .OH <sub>2</sub>	= 35,45 Br.	= 5 × 7,09	
5. „ Isoamylalkohol	= C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> .OH <sub>2</sub>	= 43,06 Br.	= 6 × 7,18	

Das Maass der Einflüsse der Componenten ändert sich hier von 1 zu 3 sehr rasch; von 3 bis 5 nähert sich das Wachsen des Maasses demjenigen bei den Säuren.

Es ist hiernach erwiesen, dass den Gruppen CH<sub>2</sub>, OH<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> des Carboxyls einer Verbindung völlig gleiche Einflüsse auf die Molecularrefraction derselben zukommen.

§ 10. Der Einfluss des Sauerstoffatoms im Hydroxyl = OH einer Verbindung ist der dritte Theil des Einflusses von Mr. CH<sub>2</sub> = Mr. OH<sub>2</sub> = Mr. O<sub>2</sub> des Carboxyls.

Es ergibt sich diess sehr nahe aus dem Vergleich der Säuren mit den Aldehyden.

				Differenz:
Aus den Säuren: Essigsäure	= C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	= 20,69 L.]		} 7,32 } 7,49 } 7,66
Propionsäure	= C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	= 28,01 L.]		
Buttersäure	= C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	= 35,50 L.]		
Isovaleriansäure	= C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	= 43,16 L.]		

ergibt sich im Mittel die Differenz für CH<sub>2</sub> = 7,49 = 3 × 2,50.

Sehr nahe = 2,50 ist nun die Differenz, welche sich aus den Säuren und Aldehyden für O in OH ergibt. Man hat:

1. { Mr. Essigsäure = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> = 20,69 L. = CH<sub>3</sub>.CO.OH  
 „ Aldehyd = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O = 18,18 L. = CH<sub>3</sub>.CO.H  
 Δ für O in OH = 2,51.
2. { Mr. Propionsäure = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO.OH = 28,01 L.  
 „ Propylaldehyd = C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.CO.H = 25,42 Br.  
 Δ für O in OH = 2,59.

$$3. \left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Buttersäure} = C_3H_7 \cdot CO \cdot OH = 35,50 \text{ L.} \\ \text{,, Butylaldehyd} = C_3H_7 \cdot CO \cdot H = \underline{32,91 \text{ Br.}} \\ \Delta \text{ für O in OH} = 2,59. \end{array} \right.$$

$$4. \left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Isovaleriansäure} = C_4H_9 \cdot CO \cdot OH = 43,16 \text{ L.} \\ \text{,, Valeral} = C_4H_9 \cdot CO \cdot H = \underline{40,66 \text{ L.}} \\ \Delta \text{ für O in OH} = 2,50. \end{array} \right.$$

§ 11. Viel genauer ergibt sich die gleiche Thatsache aus dem Vergleich der Alkohole und Aldehyde, weil diese nahe gleiches Refractionsmaass haben, wenn man anerkennt, dass die Einflüsse von  $CH_2$  und  $CO$  in einer Verbindung einander nach § 7 gleich sind. Man hat:

Differenz für O in OH:

$$1. \left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Aethylalkohol} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH = 20,31 \text{ L.} \\ \text{,, Aethylaldehyd} = CH_3 \cdot CO \cdot H = 18,18 \text{ L.} \end{array} \right\} 2,13.$$

$$2. \left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Propylalkohol} = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot OH = 29,00 \text{ Br.} \\ \text{,, Isopropylalkohol} = \dots \dots \dots = 27,99 \text{ Br.} \\ \text{,, } \dots \dots \dots = 27,77 \text{ L.} \\ \text{Mr. Propylaldehyd} = C_2H_5 \cdot CO \cdot H = 25,49 \text{ Br.} \\ \text{,, Aceton} = C_2H_5 \cdot CO = 25,55 \text{ L.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{i. M. =} \\ 27,92 \\ \text{i. M. =} \\ 25,52 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Mr. Propylalkohol} \\ \text{,, Isopropylalkohol} \\ \text{,, } \dots \dots \dots \\ \text{Mr. Propylaldehyd} \\ \text{,, Aceton} \end{array}} \right\} 2,40.$$

$$3. \left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Butylalkohol} = C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot OH = 35,45 \text{ Br.} \\ \text{,, Isobutylalkohol} = \dots \dots \dots = 35,41 \text{ L.} \\ \text{Mr. Butylaldehyd} = C_3H_7 \cdot CO \cdot H = 32,95 \text{ Br.} \\ \text{,, Isobutylaldehyd} = \dots \dots \dots = 32,89 \text{ Br.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{i. M. =} \\ 35,43 \\ \text{i. M. =} \\ 32,91 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Mr. Butylalkohol} \\ \text{,, Isobutylalkohol} \\ \text{Mr. Butylaldehyd} \\ \text{,, Isobutylaldehyd} \end{array}} \right\} 2,52.$$

$$4. \left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Isoamylalkohol} = C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot OH = 43,02 \text{ L.} \\ \text{,, Isoamylaldehyd} = C_4H_9 \cdot CO \cdot H = 40,66 \text{ L.} \end{array} \right\} 2,36.$$

$$5. \left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Methylhexylcarbinol} = C_7H_{15} \cdot CH_2 \cdot OH = 65,57 \text{ Br.} \\ \text{,, Methylhexylketon} = C_7H_{15} \cdot CO \cdot H = 63,29 \text{ Br.} \end{array} \right\} 2,28.$$

Hier ist im Mittel die für O in OH sich ergebende Differenz = 2,34.

Aus diesen Alkoholen unmittelbar geht aber für Mr.  $CH_2 = OH_2$  hervor;

Aethylalkohol	= C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	= 20,31 L.	= 3 × 6,77
Propylalkohole	= C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	= 27,92 i. M.	= 4 × 6,98
Butylalkohole	= C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	= 35,43 i. M.	= 5 × 7,09
Isoamylalkohol	= C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	= 43,06 L.	= 6 × 7,18
Methylhexylcarbinol	= C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	= 65,57 Br.	= 9 × 7,30.

Im Mittel ist hier Mr. CH<sub>2</sub> = OH<sub>2</sub> =  $\frac{35,32}{5} = 7,06$ ;

und davon ist der dritte Theil = 2,35; für O in OH war im Mittel gefunden 2,34; also der nämliche Werth.

Es ergibt sich also in der That für O in OH ein Einfluss auf die Molecularrefraction, welcher der dritte Theil des Einflusses von CH<sub>2</sub> = OH<sub>2</sub> = O<sub>2</sub> des Carboxyls ist.

§ 12. Nun ist z. B. für Propionsäure und Propylalkohol, welche gleiches Refractionsmaass haben (§ 7).

$$\text{Mr. CH}_2 = \text{Mr. CO} = \text{Mr. OH}_2 = 7,00 = 3 \times 2,33$$

$$\text{Mr. O in OH} = \frac{1}{3} \text{Mr. CH}_2 \text{ (§ 11)} = 1 \times 2,33$$

---


$$\text{also Mr. H}_2 = 2 \times 2,33$$

$$\text{und Atomrefraction H} = 1 \times 2,33.$$

$$\text{Ebenso ist Mr. CO} = \text{Mr. CH}_2 = 7,00 = 3 \times 2,33$$

$$\text{aber Atomrefraction O in CO} = \text{Mr. H}_2 \text{ in CH}_2 = 2 \times 2,33$$

$$\text{also Atomrefraction C} = 1 \times 2,33.$$

Es haben also C, H und O in OH gleiche Atomrefraction = 2,33 im Propylalkohol und der Propionsäure; in CO aber hat O die doppelte = 2 × 2,33.

Dieses gemeinschaftliche Maass, mit welchem die Refractionen der Elementaratome, hier im Propylalkohol und der Propionsäure, gemessen, als vielfache Werthe mit einfachen ganzen Zahlen erscheinen, will ich eine Refractionsstere, und hier kurz Stere nennen. Für den Propylalkohol und die Propionsäure ist also die Stere = 2,33.

Für die Buttersäure würde sich ebenso ergeben:

$$\begin{aligned} \text{Mr. CH}_2 &= \text{Mr. CO} = 7,10 = 3 \times 2,37. \\ \text{Atr. C} &= \text{Atr. H} = \text{Atr. O in OH} = 1 \times 2,37. \\ &\text{Also Atr. O in CO} = 2 \times 2,37. \end{aligned}$$

Die Stere der Buttersäure wäre = 2,37 u. s. f.

Nun kann man also sagen: dem Atome Kohlenstoff, dem Atome Wasserstoff und dem Atome des einwerthig gebundenen Sauerstoffs in OH kommt Eine Refraktionsstere, dem zweiwerthig an C gebundenen O in CO aber kommen zwei Refraktionsstere zu. Die einfachen Verhältnisse der Atomrefractionen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff liegen klar zu Tage.

§ 13. Drückt man nun die Molecularrefraction der Alkohole, Säuren, Aldehyde, Ketone und Ester nach den ermittelten Thatsachen in Steren aus, und schreibt die Anzahl Refraktionsstere rechts oben neben das Zeichen eines Elementes, während die Zahl rechts unten die Anzahl der Atome bezeichnet, so erhält man die Formeln der Refraktionsconstitution und die Steren wie folgt.

Zur Erläuterung schicke ich nur voran: Wenn z. B. geschrieben ist:

$$\text{Mr. Propionsäure} = \text{C}_3^2\text{H}_6^6\text{O}_2^3 = 28,01 \text{ L.} = 12 \times 2,33,$$

so heisst das: In der Propionsäure trägt jedes Atom Kohlenstoff und Wasserstoff Eine Stere, d. i. 2,33 Einheiten zur Molecularrefraction bei, O<sub>2</sub> aber drei Steren; nämlich O in OH der Säure Eine, O in CO der Säure zwei Steren. Die Molecularrefraction der Propionsäure setzt sich also aus 12 gleichwerthigen Einflüssen oder Steren zusammen; deren Grösse sich nach Landolts Beobachtung zu 2,33 ergibt.

Für die Säuren hat man hiernach:

1.	Mr. Ameisensäure	= $C_1^1H_2^2O_2^2$	= 13,61 L.	= $6 \times 2,27$ .
2.	„ Essigsäure	= $C_2^2H_4^4O_2^3$	= 20,69 L.	= $9 \times 2,30$ .
3.	„ Propionsäure	= $C_3^3H_6^6O_2^3$	= 28,01 L.	= $12 \times 2,33$ .
4.	„ Isobuttersäure	= $C_4^4H_8^8O_2^3$	= 35,48 Br.	= $15 \times 2,37$ .
		„ Buttersäure	= . . . .	= 35,54 Br. = $15 \times 2,37$ .
	„ „	= . . . .	= 35,50 L.	= $15 \times 2,37$ .
5.	„ Isovaleriansäure	= $C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$	= 43,16 L.	= $18 \times 2,40$ .
6.	„ Isocaprönsäure	= $C_6^6H_{12}^{12}O_2^3$	= 50,56 L.	= $21 \times 2,41$ .
7.	„ Oenanthsäure	= $C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	= 58,19 L.	= $24 \times 2,42$ .

Das Wachsen der Stere ist ein Anfangs rasches, später langsames, aber so überaus regelmässig, dass schon diese Regelmässigkeit dafür Bürgschaft leistet, dass hier die richtige Auffassung gegeben ist.

Die Einfachheit dieser Formeln bietet hier und bei allen folgenden Gruppen zugleich ein schönes Bild von der Einfachheit der Naturgesetze, welche der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen zu Grunde liegen.

§ 14. Stellen wir ebenso die mit den Säuren durch Isomerie und nahe gleiche Molecularrefraction vereinigten Ester zusammen, so erhalten wir:

1.	Mr. Methylacetat	= $C_3^3H_6^6O_2^3$	= 28,78 L.	} i. M. =				
					„ Aethylformiat	= . . . .	= 28,61 L.	= $12 \times 2,39$ .
2.	„ Aethylacetat	= $C_4^4H_8^8O_2^3$	= 35,46 L.	= $15 \times 2,36$ .				
3.	„ Methylbutyrat	= $C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$	= 43,11 L.	} i. M. =				
					„ Propylacetat	= . . . .	= 43,11 Br.	= $18 \times 2,40$ .
4.	„ Methylisovalerianat	= $C_6^6H_{12}^{12}O_2^3$	= 50,67 L.	} i. M. =				
					„ Aethylbutyrat	= . . . .	= 50,32 L.	= 50,68 =
					„ Isoamylformiat	= . . . .	= 51,06 L.	= $21 \times 2,41$ .
5.	„ Aethylisovalerianat	= $C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	= 58,03 L.	} i. M. =				
					„ Isoamylacetat	= . . . .	= 59,70 L.	= $24 \times 2,45$ .
6.	„ Isoamylisovalerianat	= $C_{10}^{10}H_{20}^{20}O_2^3$	= 80,48 L.	= $33 \times 2,44$ .				

Obwohl die Ester schwieriger rein zu gewinnen, und daher ihre beobachteten Molecularrefractionen minder genau zu erhalten sind, ist doch auch hier das langsame Wachsen der Stere mit dem Atomgewicht ganz unzweifelhaft ausgesprochen. Die Steren stimmen viel besser überein, als die Differenzen, auf welche sich alle Fehler concentriren.

Die vorliegenden Beziehungen sind zugleich eine sehr werthvolle Bestätigung dafür, dass  $\text{CH}_2$  und  $\text{O}_2$  der Ester gleiche Einflüsse auf die Molecularrefraction haben.

§ 15. Für die Alkohole ergibt sich:

1.	Mr. Methylalkohol	= $\text{C}_1^1\text{H}_4^4\text{O}_1^1$	= 12,93 L.	= $6 \times 2,16$ .
2.	„ Aethylalkohol	= $\text{C}_2^2\text{H}_6^6\text{O}_1^1$	= 20,31 L.	= $9 \times 2,26$ .
3.	„ Propylalkohol	= $\text{C}_3^3\text{H}_8^8\text{O}_1^1$	= 28,00 Br.	} i. M. = 27,92
	„ Isopropylalkohol	= . . . .	= 27,77 L.	
	„ „	= . . . .	= 27,99 Br.	
4.	„ Butylalkohol	= $\text{C}_4^4\text{H}_{10}^{10}\text{O}_1^1$	= 35,45 Br.	} i. M. = 35,46
	„ Isobutylalkohol	= . . . .	= 35,41 L.	
	„ Trimethylcarbinol	= . . . .	= 35,53 Br.	
5.	„ Isoamylalkohol	= $\text{C}_5^5\text{H}_{12}^{12}\text{O}_1^1$	= 43,06 Br.	} i. M. = 43,04
	„ „	= . . . .	= 43,02 L.	
6.	„ Methylhexylcarbinol	= $\text{C}_6^6\text{H}_{18}^{18}\text{O}_1^1$	= 65,57 Br.	= $27 \times 2,43$ .

Auch hier nehmen die Steren überaus regelmässig mit dem Atomgewicht zu. Die Refractionsconstitution der Alkohole ist die einfachste, welche sich denken lässt. Jedes Elementaratom hat den Einfluss Einer Stere auf die Molecularrefraction.

§ 16. Für die Aldehyde und Ketone ergibt sich die Refractionsconstitution:

1.	Mr. Aethylaldehyd	= $\text{C}_2^2\text{H}_4^4\text{O}_1^2$	= 18,18 L.	= $8 \times 2,27$ .
2.	„ Propylaldehyd	= $\text{C}_3^3\text{H}_6^6\text{O}_1^2$	= 25,42 Br.	} i. M. = 25,48
	„ Aceton	= . . . .	= 25,55 L.	

- |    |                                                                                                     |                                               |                                                                |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 3. | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Butylaldehyd} \\ \text{,, isobutylaldehyd} \end{array} \right.$ | $= C_4^4H_8^4O_1^2 = 32,93 \text{ Br.}$       | $\left. \right\} \text{ i. M.} = 32,91$<br>$= 14 \times 2,35.$ |
|    |                                                                                                     | $= . . . = 32,89 \text{ Br.}$                 |                                                                |
| 4. | „ Isovaleraldehyd                                                                                   | $= C_5^5H_{10}^{10}O_1^2 = 40,66 \text{ L.}$  | $= 17 \times 2,39.$                                            |
| 5. | „ Oenanthol                                                                                         | $= C_7^7H_{14}^{14}O_1^2 = 55,59 \text{ Br.}$ | $= 23 \times 2,42.$                                            |
| 6. | „ Methylhexylketon                                                                                  | $= C_8^8H_{16}^{16}O_1^2 = 63,29 \text{ Br.}$ | $= 26 \times 2,43.$                                            |

Auch hier ist die allmähliche Zunahme des Refraktionsmaasses oder der Stere eine äusserst regelmässige. Die Steren sind sehr nahe denen der entsprechenden Alkohole gleich.

§ 17. Die vorgelegten Gruppen zeigen eine überaus einfache schöne Gesetzmässigkeit. Dem unbefangenen Forscher ist dieselbe eine Bürgschaft dafür, dass die gegebene Theorie den wirklichen natürlichen Beziehungen entspricht.

Es ist sehr merkwürdig, dass die Formeln der Refraktionsconstitution bis dahin ganz und gar übereinstimmen mit den Formeln, welche, wie ich ausführlich begründet habe, der Volumconstitution der nämlichen Körper Ausdruck geben. In jeder der bisher behandelten Verbindungen tragen die Elementaratome ebenso viele Steren zur Raumerfüllung bei als zur Molecularrefraction.

Es entsprechen die Beobachtungen der Molecularrefraction den theoretischen, durch die Formeln ausgedrückten Werthen jedoch noch genauer, als die beobachteten Volume bei den respectiven Kochpunkten, weil die Molecularrefraction, von der Temperatur nahe unabhängig, angenommen werden kann als gemessen bei den correspondirenden Temperaturen, obwohl in Wirklichkeit bei 20° beobachtet. Sie lässt sich aber bei 20° genauer beobachten, als die Volume beim Kochpunkt; und es liegt hierin die Ursache, wesshalb die Beobachtung der Molecularrefraction in Zukunft als eines der aller werth-

vollsten Hilfsmittel zur Charakteristik der chemischen Natur der Körper zu betrachten sein wird.

Der Parallelismus, welcher sich für die bis jetzt behandelten gesättigten Verbindungen zwischen der Refractionsconstitution und der Volumconstitution ergeben hat, erstreckt sich jedoch, wie sich ergeben wird, nicht auf die ungesättigten Verbindungen. Bei diesen ändert sich die Refractionsconstitution in anderer Weise, als die Volumconstitution.

§ 18. Bisher hat man nur versucht, aus den Differenzen empirische Werthe für die Molecularrefraction der Elementaratome abzuleiten, aus deren Summation sich die Molecularrefraction der Verbindungen berechnen lässt. Man ist dadurch für die einzelnen Elementaratome zu ganz irrigen Bestimmungen gelangt, deren Unrichtigkeit nur dadurch verhüllt wird, dass die Fehler in der Bestimmung des Einflusses des Einen Elementaratoms durch die Fehler in der Bestimmung des Einflusses der andern Elementaratome bei der Summation mehr oder weniger ausgeglichen werden. Dass diess nicht streng gelingen kann, habe ich schon im § 6 hervorgehoben. Mit jeder neu untersuchten Gruppe wird man wieder neue Mittelzahlen suchen müssen, und irgend ein Zusammenhang dieser Zahlen ergibt sich nicht. Ueberdiess trägt man dem Wachsen des Refractionsmaasses mit dem Atomgewicht keine Rechnung.

Wie überaus schön und einfach erscheint dagegen die wirkliche Refractionsconstitution. Die einwerthig verketteten Elementaratome des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Sauerstoffs haben Eine Refractionsstere; das zweiwerthig verkettete Sauerstoffatom hat zwei Refractionsstere. Die Stere selbst ist in allen Gruppen = 2,3 bis 2,4; nimmt mit dem Atomgewicht regelmässig zu, und ist nur für die

4 Anfangsglieder Ameisensäure, Methyl- und Aethylalkohol und Aethylaldehyd um wenig kleiner als 2,3, und nur für die zwei höchsten Säuren, die drei höchsten Ester, den höchsten Alkohol und die zwei höchsten Aldehyde, welche beobachtet sind, sehr wenig grösser als 2,4.

Wie viel natürlicher muss es auch von vornherein erscheinen, dass die verbundenen Elemente sich in ihren Wirkungen auf das Licht gegenseitig abgleichen und accomodiren, als an der unnatürlichen Idee von Elementen festzuhalten, welche ganz unbeeinflusst von allen mit ihnen verbundenen Elementen in absoluter Starrheit beharren und stets den nämlichen Einfluss auf die verschiedensten Verbindungen üben sollen.

§ 19. Ehe ich zur Betrachtung der ungesättigten Verbindungen übergehe, will ich die Refractionsconstitution aller von Brühl nach seinen und Landolts Beobachtungen mitgetheilten, aber hier noch nicht in Betracht gezogenen gesättigten Verbindungen angeben, indem ich jedoch von den Halogenverbindungen, die eine besondere Untersuchung erfordern, vorerst absehe. Es entsprechen alle gesättigten Verbindungen der nämlichen theoretischen Auffassung: alle einwerthig verknüpften C, H und O haben Eine Stere, das zweiwerthig gebundene O hat zwei Steren.

Hierher gehört zunächst ein Kohlenwasserstoff; das Hexan. Seine Refractionsconstitution ist gegeben als:

$$1. \text{ Mr. Hexan} = \text{C}_6^6\text{H}_{14}^{14} = 47,59 \text{ Br.} = 20 \times 2,38.$$

Ferner gehören hierher einige Aetherarten, deren Refractionsconstitution sich ebenfalls unmittelbar ergibt als:

2. Mr. Methylal = Methylendimethylaether =  $C_3^3H_8^8O_2^2 = 30,46 \text{ Br.} = 13 \times 2,34.$
3. „ Aethylaether =  $C_4^4H_{10}^{10}O_1^1 = 35,58 \text{ L.} = 15 \times 2,37.$
4. „ Propylaethylaether =  $C_5^5H_{12}^{12}O_1^1 = 42,86 \text{ Br.} = 18 \times 2,38.$
5. „ Acetal = Aethylidendiaethylaether =  $C_6^6H_{14}^{14}O_2^2 = 52,82 \text{ Br.} = 22 \times 2,41.$

Auch bei diesen Aethern wächst die Stere mit dem Atomgewicht und entspricht ausnahmslos dem normalen Werthe 2,3 bis 2,4. Jedem Elementaratom entspricht Eine Stere.

§ 20. Es sind ferner noch einige Ester beobachtet.

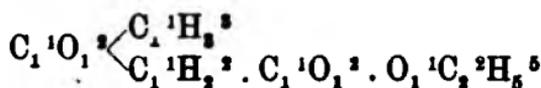
- a) dem kohlelsauren Aethyl =  $C_1^1O_1^2(O_1^1C_2^2H_5^5)_2$ , entspricht Ein doppelt gebundenes O als  $O_1^2$ ; es ist daher:

6. Mr. Aethylcarbonat =  $C_6^6H_{10}^{10}O_3^3 = 45,41 \text{ Br.} = 19 \times 2,39.$

- b) dem Aethyloxalat =  $\frac{C_1^1O_1^2 \cdot O_1^1C_2^2H_5^5}{C_1^1O_1^2 \cdot O_1^1C_2^2H_5^5}$  entsprechen zwei doppelt gebundene O als  $O_1^2$ ; es ist daher

7. Mr. Aethyloxalat =  $C_6^6H_{10}^{10}O_4^4 = 54,00 \text{ Br.} = 22 \times 2,45.$

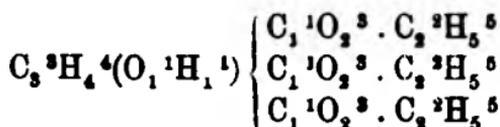
- c) dem Acetessigester =



entsprechen ebenfalls zwei doppelt gebundene O als  $O_1^2$ , und es ist daher:

8. Mr. Acetessigester =  $C_6^6H_{10}^{10}O_3^3 = 51,62 \text{ Br.} = 21 \times 2,46.$

- d) dem dreibasischen Citronsauren Aethyl =



entsprechen drei doppelt gebundene O als  $O_1^2$ , und es ist daher

9. Mr. Triäthylcitrat =  $C_{12}^{12}H_{20}^{20}O_7^{10} = 105,09 \text{ Br.} = 42 \times 2,50.$

e) Wird auch das H in OH des Äthylcitrats durch Äthyl ersetzt, so entsteht das Tetraäthylcitrat, mit der Refractionsconstitution;

10. Mr. Tetraäthylcitrat =  $C_{14}^{14}H_{24}^{24}O_7^{10} = 119,97 \text{ Br.} = 48 \times 2,50.$

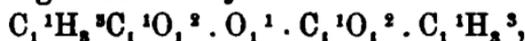
Es befolgen, wie man sieht, auch die zwei- und dreibasischen Säuren und ihre Ester ganz das nämliche Gesetz. Auch bei obigen Estern ist das Wachsen der Stere sehr normal, und sie geht bei den Citraten von sehr hohem Atomgewicht bis zu 2,50.

§ 21. Es sind ferner noch beobachtet:

a) die Gährungsmilchsäure oder Oxypropionsäure =  $C_1^1H_3^3 \cdot C_1^1H_1^1O_1^1 \cdot C_1^1O_2^2H_1^1$ , deren Refractionsconstitution also gegeben ist durch:

11. Mr. Gährungsmilchsäure =  $C_3^3H_6^6O_5^4 = 31,18 \text{ L.} = 13 \times 2,40.$

b) das Essigsäureanhydrid =



dessen Refractionsconstitution demnach ist:

12. Essigsäureanhydrid =  $C_4^4H_6^6O_5^5 = 35,82 \text{ L.} = 15 \times 2,39.$

c) das Glycerin =  $C_3^3H_5^5(O_1^1H_1^1)_3$ , dessen Refractionsconstitution demnach einfach sich ergibt als:

13. Mr. Glycerin =  $C_3^3H_6^6O_3^3 = 33,70 \text{ L.} = 14 \times 2,41.$

Alle bis jetzt auf ihre Lichtbrechung in vergleichbarer Weise untersuchten Substanzen befolgen, wie man sieht, auf das genaueste das mitgetheilte überaus einfache Gesetz.

Nur für das Wasser würde sich eine sehr anormal niedrige Stere ergeben, und ich muss daher auf die Molecularrefraction des Wassers an anderer Stelle zurückkommen.



Molecularrefraction, wie dem Propyl =  $C_3^3H_7^7 = 10$  Steren.

Es bestätigt sich diess sofort, wenn man die entsprechenden Propyl- und Allyl-Verbindungen vergleicht. Man hat:

1.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Propylaldehyd} = C_3^3H_5^5 \cdot C_1^1O_1^2H_1^1 = 25,42 \text{ Br.} = 11 \times 2,31. \\ \text{,, Allylaldehyd} = C_3^4H_5^5 \cdot C_1^1O_1^2H_1^1 = 25,31 \text{ Br.} = 11 \times 2,30. \\ \text{(Acrolein)} \end{array} \right.$
2.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Propylalkohol} = C_3^3H_7^7 \cdot O_1^1H_1^1 = 28,00 \text{ Br.} = 12 \times 2,33. \\ \text{,, Allylalkohol} = C_3^5H_5^5 \cdot O_1^1H_1^1 = 27,09 \text{ Br.} = 12 \times 2,26. \end{array} \right.$
3.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Buttersäure} = C_3^3H_7^7 \cdot C_1^1O_2^2H_1^1 = 35,54 \text{ Br.} = 15 \times 2,37. \\ \text{,, Methacrylsäure} = C_3^5H_5^5 \cdot C_1^1O_2^2H_1^1 = 35,07 \text{ Br.} = 15 \times 2,34. \end{array} \right.$
4.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Propylchlorid} = C_3^3H_7^7Cl_1^4 = 33,36 \text{ Br.} = 14 \times 2,38. \\ \text{,, Allylchlorid} = C_3^5H_5^5Cl_1^4 = 32,63 \text{ Br.} = 14 \times 2,33. \end{array} \right.$
5.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Propylaethylaether} = C_3^3H_7^7 \cdot O_1^1 \cdot C_2^2H_5^5 = 42,86 \text{ Br.} = \\ \hspace{10em} 18 \times 2,38. \\ \text{,, Allylaethylaether} = C_3^5H_5^5 \cdot O_1^1 \cdot C_2^2H_5^5 = 42,20 \text{ Br.} = \\ \hspace{10em} 18 \times 2,34. \end{array} \right.$
6.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Propylacetat} = C_3^3H_7^7O_1^1 \cdot C_1^1O_1^2 \cdot C_1^1H_3^3 = 43,11 \text{ Br.} = \\ \hspace{10em} 18 \times 2,40. \\ \text{,, Allylacetat} = C_3^5H_5^5O_1^1 \cdot C_1^1O_1^2 \cdot C_1^1H_3^3 = 42,21 \text{ Br.} = \\ \hspace{10em} 18 \times 2,34. \end{array} \right.$

Stets liegen sich die Molecularrefractionen jeden Paares sehr nahe; sie unterscheiden sich nicht mehr, als sich die Molecularrefractionen isomerer Substanzen von einander unterscheiden. Das Refractionsmaass der Propylverbindung ist stets etwas grösser; aber in der nämlichen Verbindung haben wir für Propyl und Allyl den gleichen Einfluss von 10 Steren auf die Molecularrefraction anzuerkennen, indem wir die bisher stets bewährte Schlussweise anwenden: Wenn zweierlei Elemente oder Gruppen in verschiedenen sich entsprechenden Verbindungen stets sehr nahe den gleichen Einfluss

auf die Molecularrefraction ausüben, so kommen diesen Elementen oder Gruppen in der nämlichen Verbindung gleiche Einflüsse zu. Es ist diess eine Consequenz aus dem bis jetzt allgemein bewährten, und in den Paragraphen 7 bis 12 auch für die Molecularrefraction bewiesenen Sterengesetz.

§ 23. Es ist bemerkenswerth, dass das Refraktionsmaass der Allylverbindungen stets demjenigen entsprechender Verbindungen von gleichem Wasserstoffgehalt sehr nahe liegt. So hat man:

1.	{	Mr. Allylaldehyd	=	$C_3^8H_4^4O_1^2$	=	25,31 Br.	=	$11 \times 2,30$ .
		(Aerolëin)						
		„ Aethylaldehyd	=	$C_2^6H_4^4O_1^2$	=	18,18 L.	=	$8 \times 2,27$ .
2.	{	Mr. Allylalkohol	=	$C_3^8H_6^6O_1^1$	=	27,09 Br.	=	$12 \times 2,26$ .
		„ Aethylalkohol	=	$C_2^6H_6^6O_1^1$	=	20,31 L.	=	$9 \times 2,26$ .
3.	{	Mr. Methacrylsäure	=	$C_4^8H_6^6O_2^2$	=	35,07 Br.	=	$15 \times 2,34$ .
		„ Propylensäure	=	$C_3^8H_6^6O_2^2$	=	28,01 L.	=	$12 \times 2,33$ .
4.	{	Mr. Allylaethyläther	=	$C_5^7H_{10}^{10}O_1^1$	=	42,20 Br.	=	$18 \times 2,34$ .
		„ Aethyläethyläther	=	$C_4^4H_{10}^{10}O_1^1$	=	35,53 L.	=	$12 \times 2,37$ .
5.	{	Mr. Allylacetat	=	$C_5^7H_8^8O_2^2$	=	42,21 Br.	=	$18 \times 2,34$ .
		„ Aethylacetat	=	$C_4^4H_8^8O_2^2$	=	35,46 L.	=	$15 \times 2,36$ .

§ 24. Kannonikow hat neuestens l. c. noch einige höhere Allylalkohole untersucht, deren Refraktionsconstitution sich hiernach unmittelbar völlig normal ergibt, und zwar:

1.	Mr. Allyldimethylcarbinol	=	$C_8^8H_{12}^{12}O_1^1$	=	49,84 Kannonikow	=	$21 \times 2,37$ .
2.	„ Allyldiäethylcarbinol	=	$C_8^{10}H_{16}^{16}O_1^1$	=	64,62 Kannonikow	=	$27 \times 2,39$ .
3.	„ Allylmethylpropylcarbinol	=	$C_8^{10}H_{16}^{16}O_1^1$	=	65,10 Kannonikow	=	$27 \times 2,41$ .
4.	„ Allyldipropylcarbinol	=	$C_{10}^{12}H_{20}^{20}O_1^1$	=	79,64 Kannonikow	=	$33 \times 2,41$ .



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Amylen} = C_5^7H_{10}^{10} = 39,29 \text{ Br.} = 17 \times 2,31. \\ \text{,, Valerylen} = C_5^9H_8^8 = 38,65 \text{ Br.} = 17 \times 2,24. \end{array} \right.$$

Die Sterenzahl dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist gleich der Sterenzahl der gesättigten Kohlenwasserstoffe von gleichem Kohlenstoffgehalt.

§ 26. Die Richtigkeit der gegebenen Auffassung der Molecularrefraction des Allyls und Diallyls wird sofort noch weiter dadurch verbürgt, dass sich nach derselben die von Kannonikow untersuchte und l. c. mitgetheilte Molecularrefraction mehrerer Diallylcarbinole vollkommen normal erklärt. Ihre Refractionsconstitution ergibt sich in der That unmittelbar als:

1. Mr. Diallylcarbinol =  $C_7^{11}H_{12}^{12}O_1^1 = 56,60 \text{ Kann.} = 24 \times 2,36.$
2. „ Diallylmethylcarbinol =  $C_8^{12}H_{14}^{14}O_1^1 = 63,82 \text{ „} = 27 \times 2,36.$
3. „ Diallylpropylcarbinol =  $C_{10}^{14}H_{18}^{18}O_1^1 = 78,74 \text{ „} = 33 \times 2,39.$

Auch hier zeigt sich wieder die normale Erniedrigung der Stere, indem C an die Stelle von  $H_2$  tritt, aus den Relationen:

1.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Allyldiäthylcarbinol} = C_8^{10}H_{16}^{16}O_1^1 = 64,62 \text{ Kann.} = 27 \times 2,39. \\ \text{,, Diallylmethylcarbinol} = C_8^{12}H_{14}^{14}O_1^1 = 63,82 \text{ „} = 27 \times 2,36. \end{array} \right.$
2.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Allyldipropylcarbinol} = C_{10}^{12}H_{20}^{20}O_1^1 = 79,64 \text{ Kann.} = 33 \times 2,41. \\ \text{,, Diallylpropylcarbinol} = C_{10}^{14}H_{18}^{18}O_1^1 = 78,74 \text{ „} = 33 \times 2,39. \end{array} \right.$

Ebenso ergibt sich wieder die nahe Uebereinstimmung der Stere oder des Refractionsmaasses bei gleichem Wasserstoffgehalt aus der Relation:

3.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Allyldimethylcarbinol} = C_6^8H_{12}^{12}O_1^1 = 49,84 \text{ Kann.} = 21 \times 2,37. \\ \text{,, Diallylcarbinol} = C_7^{11}H_{12}^{12}O_1^1 = 56,60 \text{ „} = 24 \times 2,36. \end{array} \right.$

Dass der Hinzutritt von  $CH_2$  die Stere um etwa ebensoviel erhöht, als eine Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome sie erniedrigt, ergibt sich aus der Gleichheit der Steren des Paares:

4.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Allyldiaethylcarbinol} = C_8^{10}H_{16}^{16}O_1^1 = 64,62 \text{ Kann.} = 26 \times 2,39. \\ \text{.. Diallylpropylcarbinol} = C_{10}^{14}H_{18}^{18}O_1^1 = 78,74 \text{ ..} = 33 \times 2,39. \end{array} \right.$

Alle diese Gesetzmässigkeiten aber, welche ohne das Sterengesetz gar nicht erkannt werden können, bestätigen ihrerseits das Sterengesetz selbst.

§ 27. Bei den ungesättigten Verbindungen stimmen, wie man sieht, die Volumconstitution und die Refractionsconstitution nicht mehr überein, während diess bei den gesättigten Verbindungen ausnahmslos der Fall ist.

Die einwerthig verbundenen Elementaratome des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs tragen Eine Stere sowohl zur Volumconstitution als zur Refractionsconstitution bei; das zweiwerthig verbundene Sauerstoffatom trägt zwei Steren sowohl zur Volumconstitution als zur Refractionsconstitution bei.

Aber die Volumconstitution zweier doppelt verbundener Kohlenstoffatome ist ausgedrückt durch die Formel  $C_2^3$ , das heisst, sie haben drei Steren Raumerfüllung; die Refractionsconstitution derselben ist dagegen ausgedrückt durch die Formel  $C_2^4$ , das heisst, sie üben einen Einfluss von vier Refractionssteren.

### III. Aromatische Verbindungen.

§ 28. Ich gehe nun über zur Betrachtung der aromatischen Verbindungen, bei welchen sich ganz andere Beziehungen herausstellen. Hier ergeben sich nun zunächst ganz unzweifelhaft die folgenden Thatsachen.

Das Benzol selbst ist isorefractär mit Propyläthyläther, Isoamylalkohol, Isovaleriansäure u. s. w., und hat daher wie die letzteren 18 Steren. Man hat:

1.	{	Mr. Benzol	= $C_6H_6$	= 42,16 Br.	= $18 \times 2,34$ .
		„ Propyläthyläther	= $C_5^6H_{12}^{12}O_1^1$	= 42,86 Br.	= $18 \times 2,38$ .
		„ Isoamylalkohol	= $C_5^6H_{12}^{12}O_1^1$	= 43,04 i. M.	= $18 \times 2,39$ .
		„ Isovaleriansäure	= $C_5^6H_{10}^{10}O_2^3$	= 43,16 L.	= $18 \times 2,40$ .
		„ Methylbutyrat	= $C_5^6H_{10}^{10}O_2^3$	= 43,11 L.	= $18 \times 2,40$ .
		„ Propylacetat	= $C_5^6H_{10}^{10}O_2^3$	= 43,11 Br.	= $18 \times 2,40$ .

§ 29. Das Toluol = Methylbenzol =  $C_6H_5 \cdot CH_3$  ist isorefractär mit Aethylbutyrat, Methylisovalerianat, Isoamylformiat, Isocaprone Säure und Acetessigester, und hat daher, wie die genannten Verbindungen 21 Steren. Man hat:

2.	{	Mr. Toluol	$C_6H_5 \cdot C_1^1H_3^3$	= 50,06 Br.	= $21 \times 2,38$ .
		„ Aethylbutyrat	$C_5^6H_{12}^{12}O_2^3$	= 50,32 L.	= $21 \times 2,38$ .
		„ Methylisovalerianat	. . . .	= 50,67 L.	= $21 \times 2,41$ .
		„ Isoamylformiat	. . . .	= 51,06 L.	= $21 \times 2,43$ .
		„ Isocaprone Säure	. . . .	= 50,56 L.	= $21 \times 2,41$ .
		„ Acetessigester	$C_5^6H_{10}^{10}O_3^5$	= 51,62 Br.	= $21 \times 2,46$ .

Da nun dem Toluol 21 Steren, dem Methyl im Toluol aber 4 Steren zukommen, so ergibt sich, dass dem Phenyl =  $C_6H_5$  noch 17 Steren entsprechen. Dem Benzol =  $C_6H_6$  entsprechen 18 Steren. Das Eine Atom Wasserstoff übt also den Einfluss Einer Stere aus; und da man genügende Gründe hat, die Wasserstoffatome des Benzols alle für gleichwerthig anzuerkennen, so haben also die 6 Atome Wasserstoff des Benzols, wie bisher überall, 6 Steren Einfluss, und von den 18 Steren des Benzols bleiben für die 6 Kohlenstoffatome noch 12 Steren übrig.

Die Refractionsconstitution des Phenyls und des Benzols ist hiernach gegeben durch die Formeln: Phenyl =  $C_6^{12}H_5^5 = 17$  Steren, und Benzol =  $C_6^{12}H_6^6 = 18$  Steren.

Für das Benzol und Toluol aber ergibt sich die Refractionsconstitution:



5.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Bittermandelöl} = C_7^{12}H_8^6O_1^1 = 51,65 \text{ L.} = 21 \times 2,46. \\ \text{,, Acetessigester} = C_6^6H_{10}^{10}O_3^5 = 51,62 \text{ Br.} = 21 \times 2,46. \end{array} \right.$

§ 33. Der Benzylalkohol =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  muss die Refractionsconstitution haben  $C_1^1H_3^3 \cdot C_6^{12}H_4^4 \cdot O_1^1H_1^1 = C_7^{13}H_8^8O_1^1 = 22$  Steren. Es wird diess bestätigt durch seinen Isosterismus mit Acetal und Aethyloxalat. Man hat:

6.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Benzylalkohol} = C_7^{13}H_8^8O_1^1 = 53,16 \text{ Br.} = 22 \times 2,42. \\ \text{,, Acetal} = C_6^6H_{14}^{14}O_2^2 = 52,82 \text{ Br.} = 22 \times 2,41. \\ \text{,, Aethyloxalat} = C_8^8H_{10}^{10}O_4^6 = 54,00 \text{ Br.} = 22 \times 2,45. \end{array} \right.$

§ 34. Das Benzoësaure Methyl =  $C_6H_5 \cdot CO_2CH_3$  muss die Constitution haben =  $C_6^{12}H_5^5 \cdot C_1^1O_2^2 \cdot C_1^1H_3^3 = 25$  Steren; das Benzoësaure Aethyl die Constitution =  $C_6^{12}H_5^5 \cdot C_1^1O_2^2 \cdot C_2^2H_5^5 = 28$  Steren. Die Beobachtung entspricht dem vollkommen; denn es ist:

7.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Benzoësaures Methyl} = C_8^{14}H_8^8O_2^2 = 61,30 \text{ L.} = 25 \times 2,45. \\ \text{,, Benzoësaures Aethyl} = C_9^{15}H_{10}^{10}O_2^2 = 68,82 \text{ L.} = 28 \times 2,46. \end{array} \right.$

§ 35. Der Phenylpropylalkohol =  $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot OH$  muss die Constitution haben =  $C_6^{12}H_4^4 \cdot C_3^3H_7^7 \cdot O_1^1H_1^1 = C_9^{15}H_{12}^{12}O_1^1 = 28$  Steren. In der That ist er mit dem eben betrachteten Benzoësauren Aethyl vollkommen isoster, und man hat:

8. Mr. Phenylpropylalkohol =  $C_9^{15}H_{12}^{12}O_1^1 = 68,79 \text{ Br.} = 28 \times 2,45.$

§ 36. Die Salicylige Säure, das Oxybenzaldehyd hat nach ihrer chemischen Constitution die Refractionsconstitution =  $O_1^1H_1^1 \cdot C_6^{12}H_4^4 \cdot C_1^1O_1^1H_1^1 = C_7^{13}H_6^6O_2^2 = 22$  Steren. In der That ist sie der Beobachtung zufolge mit Aethyloxalat isoster, und man hat:

9.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Salicylige Säure} = C_7^{13}H_6^6O_2^2 = 54,53 \text{ L.} = 22 \times 2,48. \\ \text{,, Aethyloxalat} = C_8^8H_{12}^{12}O_4^6 = 54,00 \text{ Br.} = 22 \times 2,46. \end{array} \right.$

§ 37. Die Salicylsäure = Oxybenzoësaure hat die chemische und folglich auch Refractionsconstitu-

tion =  $C_6^{12}H_4^4 \left\langle \begin{matrix} C_1^1O_2^2H_1^1 \\ O_1^1H_1^1 \end{matrix} \right\rangle = C_7^{13}H_6^6O_3^4 = 23$  Steren.

Der Methylsalicylsäure, welche Landolt beobachtet hat, kommt daher die Formel  $C_8^{14}H_8^8O_3^4 = 26$  Steren zu. Dem entspricht auch die Beobachtung:

10. Mr. Methylsalicylsäure =  $C_8^{14}H_8^8O_3^4 = 64,59$  L. =  $26 \times 2,48$ .

§ 38. Die Hydrozimmtsäure oder Phenylpropionsäure hat die chemische und Refractionsconstitution =  $C_6^{12}H_5^5 \cdot C_3^3H_4^4 \cdot C_1^1O_2^2H_1^1$ . Ihrem Aethylaether kommt daher die Constitution zu =

$C_6^{12}H_5^5 \cdot C_3^3H_4^4 \cdot C_1^1O_2^2 \cdot C_2^2H_5^5 = C_{11}^{17}H_{14}^{14}O_2^3 = 34$  Steren. Brühls Beobachtung stimmt damit überein, und man hat:

11. Mr. Hydrozimmtsäureester =  $C_{11}^{17}H_{14}^{14}O_2^3 = 83,32$  Br. =  $34 \times 2,45$ .

§ 39. Für das Cymol aus Campher hat Kannonikow die Molecularrefraction bestimmt = 72,0. Sie entspricht der für das Cymol angenommenen Constitutionsformel =  $C_6^{12}H_4^4 \cdot C_4^4H_{10}^{10} = C_{10}^{16}H_{14}^{14} = 30$  Steren; und man hat:

12. Mr. Cymol =  $C_{10}^{16}H_{14}^{14} = 72,0$  Kannonikow =  $30 \times 2,40$ .

§ 40. Im Vorstehenden habe ich alle, nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen der aromatischen Reihe, welche Brühl l. c. nach seinen und Landolts Beobachtungen zusammengestellt hat, und ebenso die Kannonikow'schen Beobachtungen geprüft; sie führen alle zu dem nämlichen Resultate, dass der Kohlenstoff im Phenyl =  $C_6H_5$  einen doppelt so grossen Einfluss auf die Molecularrefraction ausübt, als in den gesättigten Verbindungen. Da sich die erwähnten aromatischen Verbindungen alle mit solchen der Fettreihe von gleicher Sterenzahl auch vollkommen isorefractär erweisen, so ist diese Vergrösserung des Einflusses des Kohlenstoffs hier nicht mit einer Ab-

nahme des Refraktionsmaasses verbunden, wie sich eine solche für die Verbindungen der Fettreihe mit doppelten Kohlenstoffbindungen ergeben hat. Die Verkettung der Kohlenstoffatome der aromatischen Reihe ist offenbar von ganz anderer Art.

Auch für die aromatischen Verbindungen stimmen Volumconstitution und Refraktionsconstitution nicht überein. Den sechs Kohlenstoffatomen des Phenyls kommt die Volumconstitution  $C_6^8$  zu, das heisst, sie tragen 8 Steren zur Raumerfüllung bei. Ihre Refraktionsconstitution aber ist  $= C_6^{12}$ , das heisst, sie tragen 12 Steren zur Molecularrefraction bei.

§ 41. Brühl's Schlussweise: weil die Molecularrefraction für jedes Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome um zwei Einheiten grösser ist, als die aus der Summation der Einflüsse der Elementaratome nach seiner Rechenmethode sich ergebende, und weil die Molecularrefraction der aromatischen Verbindungen sich um 6 Einheiten grösser ergibt, so müssen demnach im Benzol drei Paare von Kohlenstoffatomen doppelt verkettet sein, was nur mit dem bekannten Kékulé'schen Sechseckschema verträglich sei, ist selbst von seinem Standpunkte aus unstatthaft, denn in den nicht aromatischen Verbindungen werden durch jede solche Doppelbindung zwei Wasserstoffatome ersetzt; wenn der Schluss gerechtfertigt wäre, müssten also in den aromatischen Verbindungen durch drei solche Doppelbindungen sechs Wasserstoffatome ersetzt werden; es sind in denselben aber durch mehrfache Verkettung der Kohlenstoffatome acht Wasserstoffatome entbehrlich gemacht.

In den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe wird durch jede Mehrbindung zweier Kohlenstoffatome die optische Wirkung des verdrängten Wasser-

stoffs, unter geringer Erniedrigung des Refraktionsmaasses, vollständig ersetzt. In den aromatischen Verbindungen wird durch die mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome die Wirkung des entbehrlich gewordenen Wasserstoffs nicht vollständig, sondern nur zu drei Viertheilen durch erhöhte Einwirkung des Kohlenstoffs ausgeglichen.

Vollkommen verträglich sind diese optischen That- sachen nur mit dem Prismenschema. Nach demselben ist jedes Kohlenstoffatom mit 3 benachbarten verkettet; sie verhalten sich alle gleich, und jedes Kohlenstoffatom hat dem entsprechend den doppelten Einfluss auf die Molecularrefraction, als ihm in einer gesättigten Ver- bindung zukommen würde. Je drei in einer Prismenbasis gelegene Kohlenstoffatome üben den Einfluss von 6 Steren auf die Molecularrefraction.

Auf das Sechseckschema mit 3 Doppelbindungen je zweier Kohlenstoffatome sind die wirklichen, oben ab- geleiteten Thatsachen gar nicht anwendbar. Da drei Doppelbindungen je zweier Kohlenstoffatome, wie er- mittelt, den Einfluss von verdrängten 6 Wasserstoffatomen ersetzen, und die Molecularrefraction der 6 Kohlenstoffatome um 6 Steren erhöhen, so müsste die weitere Bindung zweier Kohlenstoffatome, welche zur Schliessung der Kette dient, und noch weitere zwei Wasserstoffatome ent- behrlich macht, nur den Verlust der Molecularrefraction dieser Wasserstoffatome zur Folge haben, auf die Refraction der Kohlenstoffatome selbst aber ganz ohne Einfluss bleiben, was mit jeder Wahrscheinlichkeit von vornherein in Widerspruch steht und völlig ohne Analogie wäre.

Es sind demnach die Gesetze aller bis jetzt genügend untersuchten physikalischen Eigenschaften: die Wärmetönung bei der Verbrennung (Thomsen), die Volumconstitution (Schröder), und die Refraktions-



stoffs, unter geringer Erniedrigung des Refractionsmaasses, vollständig ersetzt. In den aromatischen Verbindungen wird durch die mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome die Wirkung des entbehrlich gewordenen Wasserstoffs nicht vollständig, sondern nur zu drei Viertheilen durch erhöhte Einwirkung des Kohlenstoffs ausgeglichen.

Vollkommen verträglich sind diese optischen That-sachen nur mit dem Prismenschema. Nach demselben ist jedes Kohlenstoffatom mit 3 benachbarten verkettet; sie verhalten sich alle gleich, und jedes Kohlenstoffatom hat dem entsprechend den doppelten Einfluss auf die Molecularrefraction, als ihm in einer gesättigten Verbindung zukommen würde. Je drei in einer Prismenbasis gelegene Kohlenstoffatome üben den Einfluss von 6 Steren auf die Molecularrefraction.

Auf das Sechseckschema mit 3 Doppelbindungen je zweier Kohlenstoffatome sind die wirklichen, oben abgeleiteten That-sachen gar nicht anwendbar. Da drei Doppelbindungen je zweier Kohlenstoffatome, wie ermittelt, den Einfluss von verdrängten 6 Wasserstoffatomen ersetzen, und die Molecularrefraction der 6 Kohlenstoffatome um 6 Steren erhöhen, so müsste die weitere Bindung zweier Kohlenstoffatome, welche zur Schliessung der Kette dient, und noch weitere zwei Wasserstoffatome entbehrlich macht, nur den Verlust der Molecularrefraction dieser Wasserstoffatome zur Folge haben, auf die Refraction der Kohlenstoffatome selbst aber ganz ohne Einfluss bleiben, was mit jeder Wahrscheinlichkeit von vornherein in Widerspruch steht und völlig ohne Analogie wäre.

Es sind demnach die Gesetze aller bis jetzt genügend untersuchten physikalischen Eigenschaften: die Wärmetönung bei der Verbrennung (Thomsen), die Volumconstitution (Schröder), und die Refractions-



Mehrbindung der Kohlenstoffatome untereinander ersetzt, aber in der Molecularrefraction ist nur die Einwirkung von dreien solcher Wasserstoffatome durch erhöhten Einfluss des Kohlenstoffs vertreten, gerade wie in den aromatischen Verbindungen.

§ 45. Das Dipropargyl =  $C_3H_3 \cdot C_3H_3 = C_6H_6$ , dem Benzol isomer, hätte hiernach die Molecularrefraction  $C_6^{12}H_6^6$ , also der Sterenzahl nach ganz die nämliche, welche dem Benzol thatsächlich entspricht.

Isomere Körper haben aber nach dem Vorausgehenden allgemein eine Molecularrefraction, welche durch die gleiche Sterenzahl gemessen wird, wenn auch das Refractionsmaass, und folglich auch die Molecularrefraction selbst durch kleine Verschiedenheiten charakterisirt ist.

Es kann diese Consequenz aus der abgeleiteten Refractionsconstitution des Propargyls daher ebenfalls als eine Bestätigung derselben aufgefasst werden.

Das Refractionsmaass, die Grösse der Stere, des Propargylaethylaethers stimmt wieder überein mit demjenigen des Alkohols von gleichem Wasserstoffgehalt, denn es ist:

$$4. \begin{cases} \text{Mr. Propargylaethylaether} = C_5^9H_8^8O_1^1 = 39,50 \text{ Br. } 17 \times 2,32. \\ \text{,, Propylalkohol} = C_3^3H_8^8O_1^1 = 27,72 \text{ i. M. } 12 \times 2,33. \end{cases}$$

Ebenso stimmt das Refractionsmaass des Propargylacetats mit demjenigen der Propionsäure von gleichem Wasserstoffgehalt:

$$5. \begin{cases} \text{Mr. Propargylacetat} = C_5^9H_6^6O_2^2 = 39,71 \text{ Br. } = 17 \times 2,34. \\ \text{,, Propionsäure} = C_3^3H_6^6O_2^2 = 28,01 \text{ L. } = 12 \times 2,33. \end{cases}$$

Durch die Thatsache, dass das Refractionsmaass der Propargylverbindungen nahe auf dasjenige von Verbindungen mit gleichem Wasserstoffgehalt erniedrigt wird, haben sie allerdings eine Eigenschaft mit den

ungesättigten Verbindungen der Fettreihe **gemein**, während im Uebrigen ihre Refraktionsconstitution mit derjenigen der aromatischen Reihe übereinstimmt.

#### IV. Regelmässigkeiten des Refraktionsmaasses.

§ 46. Es lassen sich noch einige Regelmässigkeiten feststellen, welche sich auf die Veränderlichkeit des Refraktionsmaasses oder der Grösse der Stere beziehen.

Stellen wir die isomeren Säuren und Ester zusammen, so ergibt sich:

1.	{	Mr. Propionsäure	= $C_3^3H_6^6O_2^3$	= 28,01 L.	= 12 × 2,33.
		„ Ester	= . . . . .	= 28,70 i. M.	= 12 × 2,39.
2.	{	Mr. Buttersäure	= $C_4^4H_8^8O_2^3$	= 35,51 i. M.	= 15 × 2,37.
		„ Ester	= . . . . .	= 35,46 L.	= 14 × 2,36.
3.	{	Mr. Isovaleriansäure	= $C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$	= 43,16 L.	= 18 × 2,40.
		„ Ester	= . . . . .	= 43,11 i. M.	= 18 × 2,40.
4.	{	Mr. Isocapronsäure	= $C_6^6H_{12}^{12}O_2^3$	= 50,56 L.	= 21 × 2,41.
		„ Ester	= . . . . .	= 50,68 i. M.	= 21 × 2,41.
5.	{	Mr. Oenanthsäure	= $C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	= 58,19 L.	= 24 × 2,42.
		„ Ester	= . . . . .	= 58,86 i. M.	= 24 × 2,45.

Man sieht, das Refraktionsmaass der Paare 2, 3 und 4 stimmt überein; für die niederen und höheren Paare aber ist das Refraktionsmaass der Ester das grössere; dasselbe nimmt sogar bei den Estern vom ersten zum zweiten Paar ab, während das der Säuren regelmässig wächst.

§ 47. Vergleicht man die isomeren Ester selbst in Bezug auf das Wachsen des Alkohols oder der Säure, so stellt sich ebenfalls eine Regel heraus. Man hat die vergleichbaren Paare:

1.	{	Mr. Methylacetat	=	$C_3^3H_6^6O_2^3$	=	28,78 L.	=	$12 \times 2,40$ .
		„ Aethylformiat	=	. . . . .	=	28,61 L.	=	$12 \times 2,38$ .
2.	{	Mr. Methylbutyrat	=	$C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$	=	43,11 L.	=	$18 \times 2,40$ .
		„ Propylacetat	=	. . . . .	=	43,11 Br.	=	$18 \times 2,40$ .
3.	{	Mr. Methylisovalerianat	=	$C_6^6H_{12}^{12}O_2^3$	=	50,67 L.	=	$21 \times 2,41$ .
		„ Isoamylformiat	=	. . . . .	=	51,06 L.	=	$21 \times 2,43$ .
4.	{	Mr. Aethylisovalerianat	=	$C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	=	58,03 L.	=	$24 \times 2,42$ .
		„ Isoamylacetat	=	. . . . .	=	59,70 L.	=	$24 \times 2,49$ .

Während das Refractionsmaass bei Nr. 2 übereinstimmt, ist das Maass kleiner bei höherem Alkoholgehalt in den vorausgehenden, grösser in den nachfolgenden Paaren. Das Refractionsmaass wächst also mit dem Atomgewicht rascher bei höherem Alkoholgehalt, als bei höherem Säuregehalt, ist Anfangs niedriger, wird dann gleich, und später höher.

§ 48. Vergleicht man die Säuren und Alkohole, so hat man:

1.	{	Mr. Ameisensäure	=	$C_1^1H_2^2O_2^3$	=	13,61 L.	=	$6 \times 2,27$ .
		„ Methylalkohol	=	$C_1^1H_4^4O_1^1$	=	12,93 L.	=	$6 \times 2,16$ .
2.	{	Mr. Essigsäure	=	$C_2^2H_4^4O_2^3$	=	20,69 L.	=	$9 \times 2,30$ .
		„ Aethylalkohol	=	$C_2^2H_6^6O_1^1$	=	20,31 L.	=	$9 \times 2,26$ .
3.	{	Mr. Propionsäure	=	$C_3^3H_6^6O_2^3$	=	28,01 L.	=	$12 \times 2,33$ .
		„ Propylalkohol	=	$C_3^3H_8^8O_1^1$	=	27,92 i. M.	=	$12 \times 2,33$ .
4.	{	Mr. Buttersäure	=	$C_4^4H_8^8O_2^3$	=	35,51 i. M.	=	$15 \times 2,37$ .
		„ Buttylalkohol	=	$C_4^4H_{10}^{10}O_1^1$	=	35,46 i. M.	=	$15 \times 2,36$ .
5.	{	Mr. Isovaleriansäure	=	$C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$	=	43,16 L.	=	$18 \times 2,40$ .
		„ Isoamylalkohol	=	$C_5^5H_{12}^{12}O_1^1$	=	43,04 i. M.	=	$18 \times 2,39$ .

Hieraus ergibt sich, dass das Refractionsmaass der Alkohole Anfangs niedriger ist, als das der Säuren, aber rascher wächst, und vom dritten Paar ab mit dem der Säuren übereinstimmt.

§ 49. Vergleicht man die Aldehyde mit den Säuren, so ergibt sich:

1.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Essigsäure} \\ \text{,, Aethylaldehyd} \end{array} \right.$	$= C_2^2 H_4^4 O_2^2 = 20,69 \text{ L.} = 9 \times 2,30.$
		$= C_2^2 H_4^4 O_1^2 = 18,18 \text{ L.} = 8 \times 2,27.$
2.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Propionsäure} \\ \text{,, Propylaldehyd} \end{array} \right.$	$= C_3^3 H_6^6 O_2^2 = 28,01 \text{ L.} = 12 \times 2,33.$
		$= C_3^3 H_6^6 O_1^2 = 25,42 \text{ Br.} = 11 \times 2,31.$
3.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Buttersäure} \\ \text{,, Butylaldehyd} \end{array} \right.$	$= C_4^4 H_8^8 O_2^2 = 35,52 \text{ i. M.} = 15 \times 2,37.$
		$= C_4^4 H_8^8 O_1^2 = 32,93 \text{ Br.} = 14 \times 2,35.$
4.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Isovaleriansäure} \\ \text{,, Isovaleraldehyd} \end{array} \right.$	$= C_5^5 H_{10}^{10} O_2^2 = 43,16 \text{ L.} = 18 \times 2,40.$
		$= C_5^5 H_{10}^{10} O_1^2 = 40,66 \text{ L.} = 17 \times 2,39.$
5.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mr. Ceanthensäure} \\ \text{,, Ceanthol} \end{array} \right.$	$= C_7^7 H_{14}^{14} O_2^2 = 58,19 \text{ L.} = 24 \times 2,42.$
		$= C_7^7 H_{14}^{14} O_1^2 = 55,59 \text{ Br.} = 23 \times 2,42.$

Das Refractionsmaass der Aldehyde ist also Anfangs kleiner als das der Säuren, wächst aber rascher, und wird dem der Säuren in den höheren Gliedern endlich gleich.

§ 50. Es liessen sich noch eine Reihe ähnlicher Beziehungen aufstellen, worauf ich hier verzichte. Die erwähnten Thatsachen genügen, um klar darzulegen, dass es vorerst nicht angängig ist, eine allgemeine Regel über die Zunahme des Refractionsmaasses mit dem Atomgewicht aufzustellen, und dass wir noch lange nicht so weit sind, eine genaue Vorausberechnung der Molecularrefraction einer Verbindung unternehmen zu können. Einstweilen hat man aus den Beobachtungen nur noch zu lernen; aber genähert wird man eine solche Vorausbestimmung ebenso gut ausführen können, als mit den bisher angenommenen Werthen für die Elementaratome.

## V. Beispiele praktischer Anwendung der mitgetheilten Gesetze.

§ 51. Viel wichtiger ist die Thatsache, dass die entwickelten Gesetze geeignet sind, in vielen Fällen über die chemische Natur der Substanzen, namentlich darüber, ob ihr Sauerstoff einwerthig oder zweiwerthig

an Kohlenstoff gebunden ist, ob sie mehrwerthig verbundene Kohlenstoffatome haben, ob sie den Benzolkern enthalten u. s. w. bündigen Aufschluss zu geben.

Ich will die Sache hier durch einige Beispiele erläutern.

§ 52. Für den Menthampher =  $C_{10}H_{20}O$  hat Kannonikow die Molecularrefraction = 77,6 beobachtet; dieser Werth entspricht 32 Steren; denn  $77,6 = 32 \times 2,43$ .

Man kann in demselben nicht ein doppelt verbundenes Kohlenstoffpaar annehmen, denn dann ergäbe sich aus der Formel  $C_{10}^{12}H_{19}^{19}(O_1^1H_1^1)$  mindestens ein Gehalt von 33 Steren. Aber 33 Steren kann man nicht annehmen, denn es wäre  $77,6 = 33 \times 2,35$ , und ein so niederer Werth der Stere ist mit so hohem Atomgewicht unvereinbar. Der Menthampher ist daher:

1. Menthampher =  $C_{10}^{10}H_{20}^{20}O_1^2 = 77,6$  Kannonikow =  $32 \times 2,43$ .

Er ist eine gesättigte Verbindung, welche zweiwerthig gebundenen Sauerstoff enthält, und sich als ein Keton charakterisirt.

§ 53. Für Terpen, Carven und Thymer =  $C_{10}H_{16}$  hat Kannonikow l. c. die Molecularrefraction bestimmt = 71,4 bis 71,9. Diese Werthe entsprechen 30 Steren, und zwei Paar in Folge mehrfacher Verkettung als  $C_2^4$  enthaltenen Kohlenstoffatomen, als: Mr. Terpen, Carven und Thymer =  $C_{10}^{14}H_{16}^{16} = 71,4$  bis 71,9 Kannon. =  $30 \times 2,38$  bis  $30 \times 2,40$ .

Es wären ausserdem nur noch 28 oder 32 Steren möglich, wenn ein Paar Kohlenstoffatome weniger oder mehr durch mehrfache Verkettung mit der Mr.  $C_2^4$  darin vorhanden wären. Die Eine Annahme würde eine viel zu hohe, die andere eine viel zu niedere Stere ergeben.

Diese Substanzen können also nur zwei Paar Kohlenstoffatome enthalten, welche durch mehrfache Verkettung die Mr.  $C_2^4$  haben. Ihre Stere stimmt sehr gut überein



schen Verbindungen zukommenden Constitutionsverhältnisse erwünschte Aufschlüsse zu geben.

### Schlussbemerkung.

§ 55. Meine Untersuchungen über die Molecularrefraction von Verbindungen, welche ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch noch andere Elemente enthalten, muss ich späteren Mittheilungen vorbehalten.

Wendet man die nämliche Untersuchungsmethode, wie ich sie für die Molecularrefraction des Strahles A von unendlicher Wellenlänge im Vorstehenden durchgeführt habe, in ganz gleicher Weise auf die einzelnen wirklich beobachteten Strahlen, z. B. auf den rothen Strahl  $\mu\alpha$  oder den grünen Strahl  $\mu\beta$  des Wasserstoffs an, so gelangt man für diese einzelnen Strahlen Schritt für Schritt ganz zu den nämlichen Resultaten, wie für den Strahl A. Nur die Grösse der Refractionssteren ändert sich gesetzmässig mit der grösseren Brechbarkeit der Strahlen, nicht ihre Anzahl. Es stellen sich dabei sehr bestimmte Thatsachen in Bezug auf die Dispersion heraus, worauf ich an anderer Stelle zurückkommen werde.

Zum Schlusse will ich nur noch auf die folgenreiche Thatsache aufmerksam machen, dass das Sterengesetz, wie ich es aus den Beziehungen der Molecularvolume gasförmiger, flüssiger und fester Körper abgeleitet habe, sich nun auch bei einer ganz anderen physischen Eigenschaft, der Molecularrefraction, vollkommen bewährt.

---