Ueber die Molecularrefraction der Isomerien Fumar-Maleïnsäure, Mesacon-Citracon-Itaconsäure und des Thiophens und ihre Beziehung zur chemischen Constitution dieser Substanzen.

Von

Dr. Carl Knops.

Benutzte Literatur.

1. Arago u. Biot: Mém. de l'acad. de France t. 7. 1806.
2. Beer: Höhere Optik, pag. 35.
3. Berthelot: Ann. chim. phys. 48, 432.
4. Brühl: Berl. Ber. 14, 2736 1880; Ann. d. Chemie, 1880. 1882, 1886.
5. Dale u. Gladstone: Phil. Trans. f. 1858, 887 und 1863, 317.
6. Gladstone, J. H.: Berl. Ber. 14, 2544, 1880,
7. Kanonnikoff: Journ. f. p. Chem. 32, 497, 1885.
8. Kekulé u. Anschütz: Berl. Ber. 13, 2150, 1880.
9. Ketteler: Ueber die Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865.
10. Kohlrausch, F.: Leitfaden der prakt. Physik.
11. Landolt: Pogg. Ann. 117, 353, 1862, 122, 545, 1864, 123, 595, 1864. Ann. d. Chemie 213, 75 1882.
12. Laplace: Mécanique céleste, vol. IV. libre 10, 232.
13. Lorentz, H. A.: Wied. Ann. 9, 641. 1880.
14. Lorenz, L.: Wied. Ann. 11, 70. 1880.
15. Meyer, Victor: Berl. Ber. 16, 1465. 1883.
16. Nasini u. Bernheimer: R. Acad. d. Lincei, Serie 3a, Mémoire, vol. XVIII (1884).
17. Perkin, W. H.: Berl. Ber. 14, 2540. 1880.
18. Schiff, Robert. Berl. Ber. 18, 1601. 1885.
19. Schrauf: Pogg. Ann. 116, 1862.
20. Wüllner: Pogg. Ann. 133, 1. 1868.

I. Einleitung.

Unter den sogenannten isomeren organischen Verbindungen giebt es eine ganze Anzahl, deren Isomerie sich bis jetzt nicht auf Grund der heute fast allgemein angenommenen Valenztheorie erklären lässt. Dahin gehören einmal die physikalisch isomeren Substanzen, d. h. Körper, die sich von einander durch die Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften unterscheiden, die aber bei der Einwirkung chemischer Agentien identische Umwandlungsprodukte liefern. Verschieden von dieser Gattung von Isomeren sind diejenigen Substanzen, die zwar allem Anscheine nach dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen, die aber mit Reagentien verschiedene chemische Abkömmlinge liefern. Dahin gehören z. B.:

die 4 isomeren Weinsäuren,
die 3 isomeren Mandelsäuren,
die 3 isomeren Aepfelsäuren,
die Coniine,
die Fumar- und Maleïnsäure,
die Mesacon- und Citraconsäure,
die Monobromzimmtsäuren,
die Hydrobenzoïne

und noch verschiedene andere Körperpaare.

Die vier erstgenannten Beispiele zeichnen sich vor den späteren dadurch aus, dass unter ihnen verschiedene der isomeren Modificationen in wässeriger Lösung auf die Polarisationsebene des Lichtes drehend wirken. Diese Substanzen, welche nach dem Ergebniss der chemischen Untersuchung dieselbe Constitution besitzen, bilden völlig verschiedene Salze und verschiedene Aether. Die van t'Hoff Le-Bel'sche Theorie nimmt zur Erklärung der Modificationen an, dass die optisch activen organischen Substanzen ein sogenanntes asymmetrisches Kohlenstoff-

atom enthalten, d. h. ein Kohlenstoffatom, dessen vier Valenzen, — wirksam in den Richtungen der vier Ecken eines regulären Tetraëders — mit vier verschiedenen einwerthigen Elementen oder Radicalen in Verbindungen stehen. Von einem solchen Körper lassen sich räumlich vorgestellt zwei Modificationen denken, die sich zu einander verhalten, wie das Object zum Spiegelbild. Durch Vereinigung zweier optisch verschiedener Molecüle dieser Modificationen entsteht ein inactives Molecül, natürlich doppelt so gross wie eines der optisch activen Molecüle. Der so entstandene neue, optisch inactive Körper lässt sich wieder zerlegen in die zwei optisch activen Modificationen. Bei den vier Weinsäuren entsteht z. B. beim Zusammenbringen von concentrirter Lösung äquivalenter Mengen von Links- und Rechtsweinsäure die Traubensäure. Ausser der optisch inactiven Traubensäure ist noch eine zweite optisch-inactive Modification der Weinsäuren bekannt, die sogenannte inactive Weinsäure, vielleicht das einfach, aber symmetrisch gebaute Molecül darstellend. Die der inactiven Weinsäure entsprechenden inactiven Modificationen der Aepfelsäure, der Mandelsäure und des Coniins scheinen bis jetzt nicht bekannt zu sein.

Durch Versuche, die alsbald näher besprochen werden, ist mit dieser Kategorie von Isomerieerscheinungen eine zweite Art von Isomerieerscheinungen in enge Beziehung gebracht worden. Repräsentanten für diese zweite Art sind die oben bereits angeführten Säuren:

Fumar- und Maleïnsäure,
Mesacon- und Citraconsäure,
α- und β-Monobrom-Zimmtsäuren,
Hydro- und Isohydrobenzoïn etc.

Diese Substanzen gehen zwar leicht in einander über, aber sie liefern verschiedene Salze, verschiedene Aether etc., sie sind optisch inactiv.

Dass diese letztere Gattung von Isomeriefällen, die alle eine grosse Familienähnlichkeit untereinander haben, offenbar in nahem Zusammenhange stehen mit der ersteren Art, wurde für die Fumar- und Maleïnsäure wahrscheinlich gemacht durch die von Kekulé und

Anschütz[1]) ausgeführte Oxydation dieser Substanzen zu Traubensäure resp. inactiven Weinsäure:

Fumarsäure geht über in Traubensäure, Maleïnsäure geht über in inactive Weinsäure.

Ob in der That die Fumarsäure ebenfalls aus zwei optisch activen Modificationen besteht, oder ob doch die Erklärung für die Verschiedenheit von Fumarsäure und Maleïnsäure auf anderem Gebiete zu suchen ist, darüber müssen spätere Untersuchungen entscheiden. Bis jetzt ist die Spaltung der Fumarsäure noch nicht gelungen.

Durch die Untersuchungen vieler Forscher, besonders durch Kekulé und durch Fittig ist es nachgewiesen, dass die Mesaconsäure sich zur Citraconsäure verhält, wie die Fumarsäure zur Maleïnsäure.

Bei der bis jetzt auf chemischem Wege nicht gelungenen Auflösung dieser Isomerieverhältnisse schien es sehr zweckmässig, solche physikalische Eigenschaften dieser Säuren unter einander zu vergleichen, deren Zusammenhang mit der Constitution für andere Körpergruppen nachgewiesen zu sein scheint. Vor allem schien sich dazu das Brechungsvermögen zu eignen, zwar nicht für die Säuren selbst, da diese erst bei sehr hoher Temperatur flüssig sind und daher in Lösungen hätten untersucht werden müssen, wohl aber für ihre Aether, mit denen man vorzugsweise durch die neueren Untersuchungen von Anschütz und mehreren seiner Schüler bekannt geworden ist.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Anschütz unternahm ich es daher, folgende unter seiner Leitung im chemischen Institut der Universität Bonn mit grösster Sorgfalt dargestellten Substanzen zu untersuchen:

Fumarsäure-Aethyläther,
Fumarsäure-Propyläther,

Maleïnsäure-Methyläther,
Maleïnsäure-Aethyläther,
Maleïnsäure-Propyläther,

---

1) Kekulé und Anschütz. Berl. Ber. 1880. 13, 2150.

Mesaconsäure-Methyläther,
Mesaconsäure-Aethyläther,

Citraconsäure-Methyläther,
Citraconsäure-Aethyläther,
Citraconsäure-Anhydrid,

Itaconsäure-Methyläther,
Itaconsäure-Aethyläther.

Die Darstellung dieser Substanzen, mit Ausnahme des Citraconsäure-Anhydrids, welches mir von Herrn cand. chem. Klingemann gütigst überlassen wurde, hatten zwei meiner Freunde, die Herren cand. chem. Hermann Wittkopp und Carl Hohmann bereitwilligst übernommen, wofür ich denselben auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Zu diesen Substanzen gesellten sich noch zwei weitere merkwürdige Präparate von Itaconsäure-Methyläther und Itaconsäure-Aethyläther, die im Jahre 1882 aus dem Silbersalz und Jodmethyl, beziehungsweise Jodäethyl dargestellt worden waren. Die Aether der Itaconsäure sind anfangs leicht flüssig, wie die Aether der übrigen untersuchten Säuren; sie beginnen jedoch bald nach der Darstellung dickflüssiger zu werden und sind nach einigen Monaten von der Consistenz des Glycerins. Allmählich findet ein völliges Erhärten statt, und nach einigen Jahren bildeten die Aether eine glasähnliche, durchsichtige, spröde Masse, die sich zwar beim Erwärmen erweichen, aber in der Kälte wie Glas schleifen und poliren liess. Prof. Anschütz hatte durch Herrn Mechaniker Max Wolz in Bonn aus den cylindrischen Stücken der in geschlossenen Glasröhren aufbewahrt gewesenen Aether Prismen schneiden lassen. Da bei den Veränderungen, die die Aether schon bei der geringen, durch das letzte Schleifen und Poliren hervorgerufenen Erwärmung zeigten, die Herstellung ebener Flächen unüberwindliche Schwierigkeiten bot, so wurden die Prismen etwas erwärmt und alsdann zwei planparallele Glasplättchen, von Reinfelder & Hertel in München bezogen, auf die beiden Seiten jedes der beiden Prismen gepresst. Nach dem Erkalten blieben die Platten haften und die Unter-

suchung der Brechungsexponenten bot jetzt keine weiteren Schwierigkeiten mehr dar. Eine Abbildung eines dieser Prismen in natürlicher Grösse finden wir in der beigefügten Tafel.

Schliesslich habe ich noch das Tiophen, obwohl chemisch mit den übrigen Substanzen in keinem Zusammenhange stehend, wegen seiner fraglichen Structur in den Bereich meiner Beobachtung gezogen. Dasselbe wurde als chemisch rein aus der Fabrik von Th. Schuchardt in Görlitz erhalten.

Die Untersuchungen wurden in dem physikalischen Laboratorium der Universität Bonn in der ersten Hälfte dieses Jahres ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ketteler, der mich bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit stets gütigst unterstützt hat, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen. Auch Herrn Professor Dr. Anschütz, welcher mir bei der Bearbeitung der chemischen Seite der Arbeit mit Rath und That zur Seite gestanden hat, bin ich zu grossem Danke verpflichtet.

Die Frage, deren Beantwortung von der vorliegenden Untersuchung zu erwarten ist, formulirt sich zunächst folgendermassen: Nimmt man an, dass die durch eine doppelte Kohlenstoffbindung veranlasste Differenz zwischen beobachteter und berechneter Molecularrefraction wirklich gleich dem von Brühl ermittelten Werthe ist, so fragt es sich, ob in den zu untersuchenden Substanzen ein doppelt gebundenes Kohlenstoffpaar enthalten ist oder nicht?

Es wird nun unsere nächste Aufgabe sein, auf die in dieser Frage niedergelegte Voraussetzung, d. h. auf die Landolt-Brühl'sche Theorie etwas näher einzugehen.

II. Die Landolt-Brühl'sche Theorie.

In den letzten Jahrzehnten ist man zu der Erkenntniss gelangt, dass man nicht im Stande ist, auf rein chemischem Wege allein die Structur, d. h. die Anordnung und Verkettung der Atome organischer Stoffe zu erkennen. Dort, wo die Chemie nicht zum Ziele führte, hat man die

Physik zu Hülfe genommen, und in dieser letztern Disciplin sind es vor allem die Brechungsexponenten und die Dichte, welche zur Erforschung der chemischen Constitution eines Körpers herangezogen worden sind.

Die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiete sind von Dale und Gladstone[1]) und Landolt[2]); die eigentliche Theorie rührt dagegen von Brühl her. Von einer ausführlichen Darstellung des Entwicklungsganges dieser Theorie glaube ich Abstand nehmen zu können, da eine solche sich bei Brühl[3]) vorfindet; ich darf dieselbe jedoch der Vollständigkeit und Klarheit wegen nicht ganz übergehen.

Der Begründer der Emissionshypothese, Newton, nannte den Ausdruck $\frac{n^2-1}{d}$, in welchem n den Brechungsexponenten und d die Dichte bedeuten, das spezifische Brechungsvermögen einer Substanz. Aus der Emissionshypothese folgerte Laplace[4]), dass dieser Ausdruck constant sein müsse.

Durch ihre Untersuchungen im Jahre 1803 brachten auch wirklich Arago und Biot[5]) den Nachweis, dass das spezifische Brechungsvermögen $\frac{n^2-1}{d}$ ein und desselben Gases stets gleich bleibe, wie sich auch Druck und Temperatur ändern mögen. Nach ihnen versuchte Schrauf[6]) die Constanz dieses Quotienten auch für flüssige Körper nachzuweisen. Er nahm jedoch statt des Brechungsexponenten n das von der Wellenlänge unabhängige Glied A der Cauchy'schen Dispersionsformel:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + . \; — \; — \; — \; —,$$

---

1) Dale und Gladstone: Phil. Trans. f. 1858, 887 und 1863, 317.

2) Landolt: Pogg. Ann. 117, 353, 1862. 122, 545, 1864. 123, 595, 1867.

3) Brühl: Ann. d. Chemie 200, 139. 1880.

4) Laplace: Mécanique céleste, vol. IV. libre 10, 232.

5) Arago u. Biot: Mémoires de l'Acad. de France t. 7, 1806.

6) Schrauf: Pogg. Ann. 116. 1862.

wo A, B, C Constante und λ die Wellenlänge bedeuten. Schrauf kam zu dem Resultat, dass auch für flüssige Körper der Ausdruck

$$\frac{A^2-1}{d}$$

constant sei.

Zu einem anderen Resultat kamen jedoch Gladstone und Dale (a. a. O.) und Landolt (a. a. O.). Diese Forscher wiesen an zahlreichen Untersuchungen nach, dass dieser Quotient sowohl für flüssige, wie auch für feste Körper mit der Temperaturzunahme abnehme.

Nun hatte Beer[1]) an den Versuchen von Arago und Biot gezeigt, dass man bei den Gasen statt des Quotienten $\frac{n^2-1}{d}$, ebenso gut $\frac{n-1}{d}$ nehmen könne. Da nun durch den Ausgang der Emissionshypothese jene Formel ihre theoretische Bedeutung verloren hatte, so kam Landolt dazu, den neuen rein empirisch gefundenen Ausdruck an seinen Messungen zu prüfen. Er fand, dass derselbe zwar auch mit steigender Temperatur etwas abnehme, dass diese Abnahme jedoch als sehr unbedeutend zu vernachlässigen sei. Landolt betrachtete daher den Ausdruck:

$$\frac{n-1}{d}$$

als constant und bezeichnete ihn als das specifische Brechungsvermögen; dasselbe ist also für ein und denselben Körper nahezu vollkommen constant, also nur von der chemischen Beschaffenheit der Substanz abhängig. Zu demselben Resultat gelangten auch Dale und Gladstone (a. a. O.), Ketteler[2]) und Wüllner[3]).

Um das spezifische Brechungsvermögen mit der Chemie in Beziehung zu bringen, hatte Berthelot[4]) den Ausdruck

$$P\left(\frac{n^2-1}{d}\right)$$

---

1) Beer: höhere Optik pag. 35.
2) Ketteler: Ueber die Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865.
3) Wüllner: Pogg. Ann. 133, 1.
4) Bertholot: Ann. chim. phys. 48, 432.

gebildet, wo P das Moleculargewicht bedeutet. An die Stelle dieses Ausdrucks trat jetzt die ähnliche Formel

$$P\left(\frac{n-1}{d}\right),$$

welche von Landolt mit dem Namen Refractionsaequivalent bezeichnet wurde. Neuerdings hat man diesen Namen der modernen Chemie entsprechend mit Molecularrefraction vertauscht.

Landolt untersuchte diesen Ausdruck sowohl, wie den Ausdruck $P\left(\frac{A-1}{d}\right)$, wo A das constante Glied der Dispersionsformel von Cauchy bedeutet, an seinen zahlreichen Messungen und fand folgende Gesetze:

1) Die Molecularrefraction einer Verbindung ist gleich der Summe derjenigen der Bestandtheile.

2) Isomere Verbindungen haben gleiche Molecularrefraction.

3) Für homologe Reihen entspricht der Zunahme um eine gleiche Atomgruppe eine constante Zunahme der Refraction.

Mit Hülfe des letzten Gesetzes ermittelte nun Landolt die Atomrefraction der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, indem er eine Reihe von Substanzen untersuchte, deren Zusammensetzungsdifferenz ein Atom C, resp. 2 Atome H, resp. 1 Atom O war. Er fand als Mittel aus einer grossen Anzahl von Versuchen folgende Werthe für die Atomrefraction der Elemente:

$$C = 5$$
$$H = 1{,}3$$
$$O = 3.$$

Dadurch war man in den Stand gesetzt, die Molecularrefraction eines beliebigen kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Körpers aus seiner empirischen Formel zu berechnen. Die Zahlen, welche Landolt für eine zahlreiche Reihe von organischen Substanzen experimentell gefunden hatte, stimmten mit den berechneten auf etwa drei Decimalen überein. Bei einigen Substanzen wich jedoch die beobachtete Molecularrefraction von der berechneten ganz erheblich ab. Dieselbe anomale Erscheinung

fand Gladstone für eine bedeutende Anzahl verschiedenen Klassen zugehöriger Körper. Dadurch war das Gesetz, dass die Molecularrefraction einer Verbindung gleich der Summe derjenigen der Bestandtheile sei, zweifelhaft geworden.

Soweit gehen die Untersuchungen Landolt's und Gladstone's. Auf dieser Grundlage arbeitete nun Brühl weiter.

Brühl fand zunächst, dass alle die Körper, die dem oben angeführten Gesetz nicht folgten, ohne Ausnahme eine grössere Molecularrefraction besitzen, als die, welche sich aus der empirischen Formel ergiebt, und dass alle diese Körper zu den sogenannten ungesättigten Verbindungen gehören. In diesen ungesättigten Verbindungen sind nun entweder Atome direct verbunden, welche in den entsprechenden gesättigten Körpern nicht mit einander verkettet waren, oder die frei werdenden Affinitäten werden zur mehrfachen verstärkten Anziehung benachbarter Atome benutzt.

Hieraus zog Brühl den Schluss, dass die Art der Atomverkettung einen Einfluss auf die Refraction einer Verbindung haben müsse. An der Hand eines ausgedehnten Beobachtungsmaterials kam Brühl[1]) zu dem Resultat, dass die einwerthigen Elemente auch nur eine Atomrefraction besitzen, während die mehrwerthigen Elemente eine mehrfache Atomrefraction annehmen können, je nach der Art ihrer Bindung. Für den Kohlenstoff stellte Brühl folgendes Gesetz auf: „Ein Ueberschuss der wirklichen Molecularrefraction der Körper über den aus der chemischen Formel ermittelten Werth ist proportional der Anzahl in der Substanz enthaltener Kohlenstoffdoppelbindungen und beträgt, wenn Z solcher vorhanden sind, $Z \times 2$ für den von der Wellenlänge unabhängigen Theil des Spectrums und $Z.2{,}3$ bezogen auf den Index des rothen Wasserstofflichtes:

---

1) Brühl: Ann. der Chemie 200, 139. 1880; 203, 1. 1880; 203, 252, 1880; 203, 363, 1880; 211, 162, 1882.

$$M_A = P\left(\frac{A-1}{d}\right) = R_A + Z.2$$

$$M_\alpha = P\left(\frac{n_\alpha - 1}{d}\right) = R_\alpha + Z.2{,}3.\text{“}$$

In diesen Gleichungen bedeutet M die beobachtete und R die berechnete Molecularrefraction eines zusammengesetzten Körpers. Somit wäre uns in den physikalischen Constanten ein Mittel gegeben, über die chemische Constitution eines organischen Körpers zu entscheiden, zu bestimmen, ob in einem solchen Körper einfache oder doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen vorhanden ist.

Die eben entwickelte Theorie ist begründet in der Constanz des Ausdruckes für das specifische Brechungsvermögen einer Substanz:

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

An die Stelle dieses empirischen Ausdrucks ist nun in letzter Zeit ein theoretischer Ausdruck getreten. H. A. Lorentz[1]) in Leiden und L. Lorenz[2]) in Kopenhagen gelangten durch gänzlich von einander verschiedene theoretische Untersuchungen zu folgender Beziehung zwischen Brechungsexponent und Dichte:

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

Die experimentelle Prüfung dieses Ausdrucks durch die Autoren und durch Nasini und Bernheimer[3]) ergab, dass diese neue theoretische Formel der alten empirischen überlegen sei. Da nun inzwischen die Landolt-Brühl'sche Theorie verschiedentlich, namentlich von Nasini und Bernheimer, angezweifelt worden war, indem die letzteren bei den Körpern der Naphtalingruppe keine genügende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung gefunden hatten, so schien es geboten, zu prüfen,

---

1) Lorentz: H. A.: Wiedem. Ann. 9, 641, 1880.

2) L. Lorenz: Wiedem. Ann. 11, 70, 1880.

3) Nasini u. Bernheimer: R. Acad. d. Lincei. Ser. 3a. Mem. vol. XVIII (1884).

ob vielleicht die neue Formel ebenfalls die Beziehung zwischen chemischer Constitution und Lichtbrechung der Körper erkennen liess. Dies geschah durch Landolt[1]). Er kam dabei zu dem Resultat: „dass alle bisher mit der empirischen Formel $\frac{n-1}{d}$ ermittelten Beziehungen zwischen der Fortpflanzung des Lichtes in den organischen Körpern und ihrer chemischen Beschaffenheit auch bei Benutzung des Refractionsausdruckes $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{1}{d}$ aufrecht erhalten bleiben."

Für die Atomrefraction der Elemente lieferte natürlich die neue Formel andere Werthe, welche ebenfalls von Landolt berechnet wurden. Eine Zusammenstellung der sämmtlichen angewandten Atomrefractionen wird in einem der folgenden Abschnitte geschehen. Auch die Werthe für die Kohlenstoffdoppelbindungen mussten nach der neuen Formel umgerechnet werden. Es wird dann:

$$M_A = P\left(\frac{A^2-1}{(A^2+2)d}\right) = R_A + Z.1{,}59$$

$$M_\alpha = P\left(\frac{n_\alpha^2-1}{(n_\alpha^2+2)d}\right) = R_\alpha + Z.1{,}78.$$

Bei Anwendung des neuen Ausdruckes $P\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{1}{d}$ war die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung schon bedeutend besser; allein bei vielen Substanzen lieferte auch diese Formel keine genügende Uebereinstimmung. Diese Erscheinung hat nun Brühl in seiner letzthin erschienenen Arbeit behandelt. Brühl[2]) constatirte, dass sämmtliche Substanzen, welche ein abweichendes Verhalten zeigten, ein grosses Dispersionsvermögen besitzen, und wies an einem zahlreichen Beobachtungsmaterial — 42 verschiedene Substanzen — nach, dass die Beobachtung mit der Theorie um so weniger übereinstimmt, je grösser die Dispersion der betreffenden Substanz ist. Er

1) Landolt: Ann. d. Chemie 213, 75, 1882.
2) Brühl: Ann. d. Chemie 235, 1. 1886.

versuchte diesen störenden Einfluss der Dispersion dadurch wegzuschaffen, dass er an Stelle des rohen Brechungsindex die Constante A sowohl der zweiconstantigen, als auch der dreiconstantigen Dispersionsformel von Cauchy in die neue theoretische Formel einführte. Die zweiconstantige Formel brachte auch wirklich eine grössere Annäherung zwischen Theorie und Beobachtung zu Stande. Die dreiconstantige Formel war dagegen noch viel weniger geeignet, eine von der Dispersion befreite Constante zu liefern, als die zweiconstantige und deshalb für die Theorie unbrauchbar.

In der Hauptsache gelangte Brühl zu dem Resultat, „dass die Dispersion als keine vorzugsweise von der chemischen Constitution der Körper abhängige Eigenschaft, sondern als eine zur Zeit noch durch unbekannte Umstände verursachte Art von Störung zu betrachten sei, deren Einfluss beseitigt werden muss, wenn die Beziehungen des Lichtbrechungsvermögens zu der chemischen Natur der Substanz bei jeder, auch der grössten Dispersion, völlig klar gelegt werden sollen."

Aus den Beobachtungen Brühl's geht hervor, dass der Einfluss der Dispersion erst dann störend zu wirken beginnt, wenn der Dispersionscoefficient (vgl. unten) grösser als 1 ist. Da nun das Maximum der Dispersion der von mir untersuchten Substanzen mit Ausnahme von zweien, deren Dispersionscoefficient jedoch auch noch unter 1 liegt, wie wir später sehen werden, kleiner ist als 0,7, so wird die Dispersion von unwesentlichem Einfluss auf das Resultat der Beobachtung, und im vorliegenden Falle somit die Landolt-Brühl'sche Theorie auf die untersuchten Substanzen anwendbar sein.

III. Beobachtungsmethode.

Zur Feststellung der Molecularrefraction sind zwei verschiedene Bestimmungen vorzunehmen: Die Bestimmung des Brechungsexponenten und die der Dichte des Körpers.

1. Bestimmung des Brechungsexponenten.

a) Der flüssigen Körper.

Die Brechungsexponenten wurden mit einem vorzüglichen Meyerstein'schen Spectrometer[1]) bestimmt. Die Theilung des grossen Kreises gab direct 6′ an, und mittelst der mit Mikroskop versehenen Mikrometer konnte man 2 Secunden ablesen und bequem eine Secunde schätzen.

Zur Aufnahme der Flüssigkeit benutzte ich ein von Steinheil in München geschliffenes durchbohrtes Prisma, dessen brechende Flächen durch planparallele Glasplatten gebildet werden, die mit Hausenblase etwas angekittet wurden. Das Prisma wurde durch eine Oeffnung, die sich in der oberen Basis befand, gefüllt. Dieselbe war so gross, dass man ein empfindliches Thermometer, welches in Fünftel-Grade getheilt war, in die Flüssigkeit einsenken konnte. Da die Glasplatten behufs Reinigung des Prisma bei jeder neuen Substanz abgenommen und neu aufgesetzt wurden, und sich dadurch der brechende Winkel änderte, so wurde derselbe bei jeder neuen Versuchsreihe von Neuem bestimmt; er schwankte zwischen 60° 10′ 1″ und 60° 11′ 42″.

Als Lichtquelle dienten eine Geissler'sche Wasserstoffröhre, die Kalium- und Natriumflamme. Die Brechungsindices beziehen sich somit auf die drei Hauptstreifen des Wasserstoffspectrums, die von Plücker mit $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$ bezeichnet worden sind, auf die rothe Kaliumlinie und auf die Natriumlinie.

Bei der Bestimmung des Brechungsexponenten brachte ich die Methode der kleinsten Ablenkung in Anwendung. Zur Berechnung diente die bekannte Formel:

$$n = \frac{\sin\frac{\delta+\varphi}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}},$$

wo φ der brechende Winkel des Prisma und δ der Winkel der kleinsten Ablenkung ist.

1) Wüllner: Experimentalphysik Bd. 2. pg. 128.

Es mussten also zwei Messungen vorgenommen werden: die des brechenden Winkels des Prisma und die des Minimums der Ablenkung. Für beide Bestimmungen ist eine genaue Einstellung des Apparates von der grössten Wichtigkeit. Der Apparat ist eingestellt, wenn die brechende Kante des Prisma auf der Ebene der Fernrohrachsen senkrecht steht. Es ist dieses der Fall, wenn der vor dem Spalt des Collimatorrohres gespannte horizontale Faden sowohl im unabgelenkten, wie im abgelenkten Lichte in derselben Höhe des Fadenkreuzes erscheint.

Der brechende Winkel des Prisma wurde in der Weise gemessen, wie sie Kohlrausch[1]) angiebt. Zu dieser Messung war ein drittes Fernrohr am Spectrometer fest angebracht. Es wurde stets das Mittel aus mehreren, gewöhnlich fünf Beobachtungen genommen.

Da für die theoretische Betrachtung sämmtliche Brechungsexponenten für 20° C. benutzt werden sollen, so wurde das Minimum der Ablenkung für verschiedene Temperaturen gemessen, um eine recht genaue Interpolationsformel aufstellen zu können. Es wurde zu diesem Zwecke das Tischchen mit dem Prisma so lange auf eine erhitzte Metallplatte gestellt, bis das Thermometer etwa 45° C. zeigte. Alsdann wurde es wieder an seine Stelle im Spectrometer gebracht und gewartet, bis die Temperatur der Flüssigkeit im Prisma überall dieselbe geworden war, was nach Wüllner[2]) dann der Fall ist, wenn die hellen Linien des Spectrums keine verwaschenen Ränder mehr zeigen, sondern deutlich und scharf begrenzt erscheinen. War dies letztere eingetreten, so wurde das Prisma in die Minimalstellung gebracht, darauf das Fernrohr eingestellt und dann sofort an dem Thermometer des Prisma die Temperatur der Flüssigkeit abgelesen. Zwischen dem Einstellen auf das Minimum der Ablenkung und dem Ablesen der Temperatur lag höchstens ein Zeitraum von zwei Sekunden, so dass bei der langsamen Abkühlung die beobachtete Temperatur von derjenigen im Momente der Ein-

---

1) F. Kohlrausch, Leitfaden der pract. Physik.
2) Wüllner, Pogg. Ann. 133, 1. 1868.

stellung kaum verschieden sein konnte. Es wurden nun während der langsamen Abkühlung die Beobachtungen von Grad zu Grad, wie aus den weiter unten folgenden Tabellen ersichtlich, ausgeführt.

Dass die Erwärmung auf den brechenden Winkel des Prisma ohne Einfluss ist, geht aus folgenden Zahlen hervor. Der brechende Winkel des Prisma wurde gemessen

bei 15° im Mittel zu 60° 10′ 36″,
bei 29° „ „ „ 60° 10′ 34″.

Es genügte also, den brechenden Winkel bei irgend einer Temperatur zu bestimmen.

Bei jeder Substanz mussten zwei Erwärmungen vorgenommen werden, indem einerseits die drei Wasserstofflinien zusammen, andererseits die Kalium- und Natriumlinie zusammen beobachtet wurden.

b) der festen Körper.

Die Untersuchungen, welche mit demselben Meyerstein'schen Spectrometer angestellt wurden, ergaben für die brechenden Winkel der festen Aether folgende Werthe:

Itaconsäure-Methyläther = 60° 0′ 26″,
Itaconsäure-Aethyläther = 59° 59′ 22″.

Um die Temperatur messen zu können, war in die obere Basis der Prismen eine Vertiefung gebohrt, in welche ein kleines, eigens zu diesem Zwecke von Müller vormals Geissler in Bonn angefertigtes Thermometer, das in Fünftelgrade eingetheilt war, eingesenkt werden konnte; dabei wurde zum besseren Anschliessen ein Tropfen Glycerin in die Oeffnung gebracht. Es ist klar, dass die Temperaturangaben nicht so genau sein können, wie bei den flüssigen Aethern; aus diesem Grunde habe ich mich bei der Berechnung der Brechungsexponenten mit einer Stelle weniger begnügt. Die verschiedenen Temperaturen konnten jedoch nicht wie bei den flüssigen Körpern durch Erwärmen über einer stark erhitzten Metallplatte hervorgebracht werden, weil durch eine solche immerhin etwas starke und plötzliche Erwärmung die Glasplatten der Prismen sich leicht loslösen konnten. Um nun aber auch für

diese festen Körper bei verschiedenen Temperaturen Beobachtungen anzustellen, habe ich die Temperatur des ganzen Beobachtungszimmers nach und nach erhöht. Das Intervall ist jedoch nicht so gross wie bei den flüssigen Körpern; der Grund dafür ist der, dass ich besorgte, die Platten möchten sich bei höherer Temperatur ablösen.

Was sonst die Beobachtung anbelangt, so gilt für die festen Körper dasselbe wie für die flüssigen.

2. Bestimmung der Dichte.

a) Zur Bestimmung des specifischen Gewichts der flüssigen Substanzen bediente ich mich eines feinen Pyknometers mit eingeschmolzenem Thermometer; die Capacität desselben betrug 6 bis 7 cbcm. Von einer Beschreibung dieses Apparates darf ich absehen, da eine solche nebst Abbildung sich bei Brühl[1]) vorfindet. Die Bestimmungen wurden für 5 bis 6 verschiedene Temperaturen ausgeführt und aus diesen eine dreiconstantige Ausdehnungsformel abgeleitet. Bei einer Substanz genügte eine zweiconstantige Formel. Die Füllung des Pyknometers geschah mittelst eines mit der Wasserluftpumpe evacuirten Kölbchens. Nach der Füllung wurde der Apparat in ein Wasserbad getaucht und darin belassen, bis die Temperatur constant geworden war. Dann wurde mit einem Streifen Filtrirpapier die Capillare des Pyknometers so lange berührt, bis die Flüssigkeit in dem andern Röhrchen auf eine Marke eingestellt war. Sobald dieses erreicht war, wurde der Apparat aus dem Wasserbad herausgenommen, die Röhren mit den zugehörigen Hütchen verschlossen und gewogen. Die Wägungen wurden mit einer feinen Staudinger'schen Wage ausgeführt, die Zehntel-Milligramm zu wägen gestattete. Aus den Wägungen wurde dann das specifische Gewicht ermittelt nach der Formel[2]):

$$d_4^t = \frac{m}{w}(Q-\lambda)+\lambda,$$

1) Brühl, Ann. d. Chem. 203, 4. 1880.
2) Kohlrausch, Pract. Physik.

wo m das Gewicht der Substanz, w das Gewicht des Wassers bei derselben Temperatur t^0, Q die Dichtigkeit des Wassers bei t^0 und λ die mittlere Dichtigkeit der Luft bedeuten. Als mittlere Dichtigkeit der Luft wurde 0,0012 genommen. Mit Hülfe dieser Formel sind die Beobachtungen sämmtlich auf Wasser von 4^0 bezogen und auf den leeren Raum reducirt.

b) Die Bestimmung des specifischen Gewichts der festen polymerisirten Aether geschah vermittelst eines kleinen Flaschenpyknometers, in dessen Hals ein in Fünftel-Grade eingetheiltes Thermometer eingeschliffen war. Da die zu untersuchenden Stückchen nicht sehr gross waren, so kam es darauf an, die im Wasser anhaftenden Luftblasen möglichst zu entfernen. Dieses geschah mit der Luftpumpe. Das Fläschchen wurde bis zur Hälfte mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt, die Stückchen der Substanz hineingebracht und dann die Luft ausgepumpt. Hierauf wurde vorsichtig Wasser zugegossen, bis das Pyknometer gefüllt war. Auch hier wurde das specifische Gewicht bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, indem man das Pyknometer in ein Wasserbad tauchte, dessen Temperatur nach und nach erhöht wurde. Die Wägungen wurden mit derselben Wage ausgeführt.

IV. Ergebnisse der Beobachtungen.

1. Brechungsexponent und Dichte.

Die nachfolgenden Tabellen I—VII enthalten die aus den Beobachtungen sich ergebenden Werthe für die Brechungsexponenten und die Dichten, so zwar, dass ich die Resultate eines Aethers jeder Säure vollständig wiedergebe, während ich von den übrigen Aethern nur die Interpolationsformeln anführe. Die Brechungsexponenten für die 5 Linien des Spektrums sind nach ihrer Wellenlänge geordnet und bezüglich mit $\mu_\varkappa$, μ_α, μ_D, μ_β, μ_γ bezeichnet. Für jeden dieser Strahlen enthalten die Tabellen vier Columnen; die erste Columne enthält die Temperaturen, bei welchen die Beobachtungen gemacht wurden, und zwar

in der Reihenfolge der Beobachtung, die zweite enthält die beobachteten Brechungsexponenten, die dritte die nach den unter den Columnen stehenden Interpolationsformeln berechneten Werthe derselben, und die vierte endlich giebt die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Brechungsexponenten an. Eine Betrachtung dieser letzten Columne lehrt uns, dass wir recht gut statt der beobachteten Werthe die aus den Formeln berechneten Werthe für die spätere theoretische Betrachtung benutzen können. Was diese Interpolationsformeln anbelangt, so sind dieselben alle mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate aus sämmtlichen Beobachtungen abgeleitet worden.

Die Tabellen für die Dichten sind in derselben Weise angeordnet. Es sind jedoch die Ausdehnungsformeln aus dem ersten, mittleren und letzten Werth berechnet worden, wie ja auch ein Blick auf die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werthen leicht erkennen lässt. Die Reihenfolge ist in Bezug auf Temperatur die umgekehrte wie bei den Brechungsexponenten; es ist dieses jedoch wieder die Reihenfolge der Beobachtungen. Auch für die Dichten können wir ohne Bedenken die berechneten Werthe statt der beobachteten einsetzen.

Tabelle I. **Tiophen.** Brechungsexponenten.

t	$\mu_\varkappa$ beob.	$\mu_\varkappa$ ber.	Δ	t	μ_α beob.	μ_α ber.	Δ	t	μ_D beob.	μ_D ber.	Δ	t	μ_β beob.	μ_β ber.	Δ	t	μ_γ beob.	μ_γ ber.	Δ
26,7	1,514273	1,514267	+ 6	28,2	1,518551	1,518600	−49	26,3	1,524454	1,524486	−32	27,6	1,536009	1,536063	−54	27,2	1,547189	1,547207	−18
25,6	1,514931	1,514955	−24	26,6	1,519545	1,519595	−50	25,4	1,525040	1,525064	−24	26,3	1,536869	1,536905	−36	25,9	1,548073	1,548043	+30
24,9	1,515380	1,515393	−13	25,5	1,520280	1,520279	+ 1	24,6	1,525582	1,525576	+ 6	25,3	1,537538	1,537552	−14	24,9	1,548710	1,548686	+24
24,0	1,515971	1,515955	+16	24,7	1,520768	1,520776	− 8	23,7	1,526165	1,526154	+11	24,3	1,538222	1,538200	+22	23,9	1,549329	1,549329	0
22,7	1,516826	1,516768	+58	23.3	1,521713	1,521646	+67	22,4	1,527036	1,526987	+49	23,0	1,539089	1,539041	+48	23,0	1,549889	1,549907	−18
22,1	1,517196	1,517143	+53	22,3	1,522326	1,522268	+58	21,8	1,527368	1,527372	− 4	22,2	1,539581	1,539559	+22	22,0	1,550503	1,550550	−47
20,9	1,517861	1,517893	−32	21,2	1,522969	1,522952	+17	20,6	1,528170	1,528141	+29	21,0	1,540407	1,540336	+71	20,7	1,551385	1,551386	− 1
19,8	1,518555	1,518581	−26	20,2	1,523573	1,523574	− 1	19,7	1,528736	1,528718	+18	20,1	1,540933	1,540919	+14	20,0	1,551859	1,551836	+23
19,4	1,518827	1,518831	− 4	19,0	1,524298	1,524320	−22	19,2	1,529028	1,529039	−11	19,0	1,541696	1,541631	+65	18,6	1,552733	1,552736	− 3
18,7	1,519247	1,519269	−22	18,1	1.524856	1,524879	−23	18,6	1,529394	1,529424	−30	18,0	1,542215	1,542279	−64	18,0	1,553110	1,553122	−12
17,6	1,519930	1,519956	−26	17,0	1,525588	1,525563	+25	17,8	1,529986	1,529937	+49	16,9	1,542948	1,542991	−43	17,0	1,553777	1,553765	+12
16,3	1,520786	1,520769	+17	16,3	1,525990	1,525998	− 8	16,4	1,530777	1,530834	−57	16,3	1,543343	1,543380	−37	16,3	1,554219	1,554215	+ 4

$\mu_\varkappa^t = 1{,}530960 - 0{,}0006252\,t$ | $\mu_\alpha^t = 1{,}536132 - 0{,}0006217\,t$ | $\mu_D^t = 1{,}541350 - 0{,}0006412\,t$ | $\mu_\beta^t = 1{,}553934 - 0{,}0006475\,t$ | $\mu_\gamma^t = 1{,}564694 - 0{,}0006429\,t$

Dichte.

t	d beobachtet	d berechnet	Δ
11,8	1,07387	1,07378	+ 9
16,5	1,06835	1,06837	− 2
19,7	1,06466	1,06467	− 1
23,4	1,06045	1,06036	+ 9
26,6	1,05662	1,05661	+ 1
29,2	1,05332	1,05356	−24
32,0	1,05034	1,05025	+ 9

$d^t = 1{,}08717 - 0{,}001134\,t - 0{,}00000031\,t^2$.

Tabelle II. **Fumarsäure-Propyläther.** Brechungsexponenten.

t	$\mu_\varkappa$ beob.	$\mu_\varkappa$ ber.	Δ	t	μ_α beob.	μ_α ber.	Δ	t	μ_D beob.	μ_D ber.	Δ	t	μ_β beob.	μ_β ber.	Δ	t	μ_γ beob.	μ_γ ber.	Δ
27,5	1,434256	1,434296	−40	29,7	1,437505	1,437463	+42	28,2	1,440023	1,440060	−37	29,4	1,447662	1,447627	+35	28,9	1,453894	1,453863	+31
26,4	1,434760	1,434742	+18	28,5	1,437961	1,437941	+20	26,2	1,440933	1,440892	+41	28,2	1,448148	1,448118	+30	27,7	1,454404	1,454381	+23
25,8	1,434962	1,434985	−23	27,5	1,438329	1,438340	−11	25,6	1,441147	1,441142	+ 5	27,2	1,448520	1,448528	− 8	26,9	1,454734	1,454727	+ 7
24,7	1,435439	1,435431	+ 8	26,6	1,438658	1,438698	−40	24,7	1,441501	1,441516	−15	26,4	1,448826	1,448856	−30	26,1	1,455052	1,455072	−20
23,8	1,435828	1,435795	+33	25,3	1,439180	1,439216	−36	23,6	1,441989	1,441973	+16	25,1	1,449377	1,149389	−12	24,8	1,455588	1,455634	−46
22,8	1,436251	1,436200	+51	24,5	1,439508	1,439535	−27	22,5	1,442437	1,442430	+ 7	24,3	1,449674	1,449716	−42	24,1	1,455892	1,455936	−44
22,0	1,436552	1,436525	+27	23,7	1,439856	1,439853	+ 3	21,9	1,442664	1,442680	−16	23,5	1,450002	1,450044	−42	23,3	1,456262	1,456282	−20
21,3	1,436801	1,436808	− 7	23,0	1,440137	1,440132	+ 5	21,2	1,442998	1,442971	+27	22,8	1,450354	1,450331	+23	22,6	1,456592	1,456584	+ 8
20,7	1,437016	1,437051	−35	22,1	1,440512	1,440491	+21	20,5	1,443264	1,443262	+ 2	22,0	1,450692	1,450659	+33	21,8	1,456942	1,456930	+12
20,0	1,437297	1,437335	−38	21,1	1,440906	1,440889	+17	19,8	1,443545	1,443553	− 8	20,2	1,451429	1,451396	+33	20,1	1,457685	1,457664	+21
19,4	1,437565	1,437578	−13	20,2	1,441260	1,441247	+13	19,2	1,443805	1,443803	+ 2	19,4	1,451727	1,451724	+ 3	19,1	1,458111	1,458096	+15
18,3	1,438021	1,438024	− 3	19,3	1,441595	1,441606	−11	18,2	1,444219	1,444218	+ 1	18,2	1,452211	1,452215	− 4	18,1	1,458526	1,458529	− 3
17,7	1,438282	1,438267	+15	18,2	1,442049	1,442044	+ 5	17,6	1,444452	1,444468	−16								

$\mu_\varkappa^t = 1{,}445439 - 0{,}0004052\,t$ | $\mu_\alpha^t = 1{,}449293 - 0{,}0003983\,t$ | $\mu_D^t = 1{,}451786 - 0{,}0004158\,t$ | $\mu_\beta^t = 1{,}459672 - 0{,}0004097\,t$ | $\mu_\gamma^t = 1{,}466345 - 0{,}0004319\,t$

Fumarsäure-Aethyläther.

$\mu_\varkappa^t = 1{,}443075 - 0{,}0004373\,t$; $\mu_\alpha^t = 1{,}446680 - 0{,}0004440\,t$;

$\mu_D^t = 1{,}449873 - 0{,}0004420\,t$; $\mu_\beta^t = 1{,}458031 - 0{,}0004508\,t$;

$\mu_\gamma^t = 1{,}465213 - 0{,}0004651\,t$; $d_4^t = 1{,}07399 - 0{,}00113\,t + 0{,}00000151\,t^2$.

Dichte.

t	d beobachtet	d berechnet	Δ
14,3	1,02732	1,02734	−2
17,4	1,02447	1,02445	+4
20,8	1,02127	1,02128	−1
25,5	1,01691	1,01688	+3
29,1	1,01352	1,01349	+3
33,0	1,00978	1,00980	−2

$d_4^t = 1{,}04047 - 0{,}0009101\,t - 0{,}00000059\,t^2$.

Tabelle III. **Maleïnsäure-Methyläther.** Brechungsexponenten.

t	$\mu_\varkappa$ beob.	$\mu_\varkappa$ ber.	Δ	t	μ_α beob.	μ_α ber.	Δ	t	μ_D beob.	μ_D ber.	Δ	t	μ_β beob.	μ_β ber.	Δ	t	μ_γ beob.	μ_γ ber.	Δ
29,1	1,431539	1,431600	−61	29,3	1,434862	1,434834	+28	28,6	1,437969	1,437968	+ 1	28,4	1,445554	1,445570	−16	27,8	1,451909	1,452014	−105
27,8	1,432091	1,432130	−39	27,2	1,435691	1,435692	− 1	27,6	1,438411	1,438379	+33	26,7	1,446226	1,446267	−41	26,2	1,452688	1,452685	+ 3
26,2	1,432808	1,432781	+27	26,0	1,436148	1,436182	−34	25,8	1,439104	1,439129	−25	25,8	1,446599	1,446636	−37	25,2	1,453042	1,453104	− 62
25,3	1,433178	1,433148	+30	24,8	1,436654	1,436672	−18	25,1	1,439389	1,439406	−17	24,6	1,447178	1,447128	+50	23,8	1,453679	1,453691	− 12
23,5	1,433860	1,433881	−21	23,8	1,437083	1,437080	+ 3	23,4	1,440091	1,440105	−14	23,4	1,447704	1,447620	+84	23,2	1,453893	1,453943	− 50
22,4	1,434338	1,434329	+ 9	22,9	1,437426	1,437448	−22	22,3	1,440520	1,440557	−37	22,6	1,447977	1,447948	+29	22,4	1,454260	1,454278	− 18
21,3	1,434862	1,434777	+85	22,2	1,437767	1,437734	+33	21,2	1,441055	1,441009	+46	21,8	1,448296	1,448276	+20	21,8	1,454568	1,454529	+ 39
20,7	1,435037	1,435021	+16	21,0	1,438210	1,438224	−14	20,6	1,441252	1,441255	− 3	20,8	1,448655	1,448686	−31	20,8	1,454949	1,454949	0
20,0	1,435373	1,435306	+67	20,1	1,438605	1,438591	+14	19,9	1,441556	1,441543	+13	20,0	1,449008	1,449014	− 6	20,0	1,455312	1,455284	+ 28
19,4	1,435581	1,435550	+31	19,2	1,438967	1,438959	+ 8	19,4	1,441770	1,441749	+21	19,1	1,449346	1,449383	−37	19,0	1,455768	1,455703	+ 65
18,4	1,435903	1,435958	−53	18,3	1,439335	1,439326	+ 9	18,3	1,442204	1,442201	+ 3	18,3	1,449712	1,449711	+ 1	18,1	1,456139	1,456080	+ 59
17,5	1,436232	1,436324	−92	17,6	1,439600	1,439612	−12	17,3	1,442592	1,442611	−19	17,6	1,449991	1,449998	− 7	17,6	1,456344	1,456290	+ 54

$\mu_\varkappa^t = 1{,}443450 - 0{,}0004072\,t$ | $\mu_\alpha^t = 1{,}446800 - 0{,}0004084\,t$ | $\mu_D^t = 1{,}449720 - 0{,}0004109\,t$ | $\mu_\gamma^t = 1{,}457214 - 0{,}0004100\,t$ | $\mu_\gamma^t = 1{,}463668 - 0{,}0004192\,t$

Maleïnsäure-Aethyläther.

$\mu_\varkappa^t = 1{,}442989 - 0{,}0004158\,t;$

$\mu_\alpha^t = 1{,}446266 - 0{,}0004235\,t;$

$\mu_D^t = 1{,}449169 - 0{,}0004233\,t;$

$\mu_\beta^t = 1{,}456105 - 0{,}0004235\,t;$

$\mu_\gamma^t = 1{,}462174 - 0{,}0004328\,t.$

$d_4^t = 1{,}08972 - 0{,}001071\,t + 0{,}00000217\,t^2.$

Maleïnsäure-Propyläther.

$\mu_\varkappa^t = 1{,}446111 - 0{,}0004129\,t;$

$\mu_\alpha^t = 1{,}449142 - 0{,}0004110\,t;$

$\mu_D^t = 1{,}452193 - 0{,}0004236\,t;$

$\mu_\beta^t = 1{,}459019 - 0{,}0004243\,t;$

$\mu_\gamma^t = 1{,}464926 - 0{,}0004314\,t.$

$d_4^t = 1{,}04778 - 0{,}0009467\,t + 0{,}00000035\,t^2.$

Dichte.

t	d beobachtet	d berechnet	Δ
11,8	1,16029	1,16036	− 7
16,6	1,15532	1,15529	+ 3
21,0	1,15060	1,15068	− 8
26,0	1,14562	1,14549	+13
29,4	1,14211	1,14201	+10
33,0	1,13827	1,13835	− 8

$d_4^t = 1{,}17309 - 0{,}001093\,t + 0{,}00000122\,t^2.$

Tabelle IV. **Mesaconsäure-Methyläther.** Brechungsexponenten.

t	$\mu_\varkappa$ beob.	$\mu_\varkappa$ ber.	Δ	t	μ_α beob.	μ_α ber.	Δ	t	μ_D beob.	μ_D ber.	Δ	t	μ_β beob.	μ_β ber.	Δ	t	μ_γ beob.	μ_γ ber.	Δ
27,9	1,444902	1,444927	−25	29,0	1,448206	1,448223	−17	27,6	1,452210	1,452269	−59	28,6	1,460669	1,460678	− 9	27,9	1,468555	1,468553	+ 2
27,4	1,445103	1,445146	−43	27,6	1,448804	1,448838	−34	27,0	1,452517	1,452538	−21	27,2	1,461281	1,461305	−24	26,8	1,469010	1,469068	−58
26,6	1,445516	1,445497	+19	26,6	1,449323	1,449277	+46	26,2	1,452986	1,452897	+89	26,4	1,461670	1,461664	+ 6	26,0	1,469438	1,469442	− 4
25,6	1,445969	1,445935	+34	25,1	1,449934	1,449935	− 1	25,1	1,453383	1,453391	− 8	24,8	1,462348	1,462381	−33	24,6	1,470099	1,470098	+ 1
24,6	1,446402	1,446373	+29	23,6	1,450571	1,450594	−23	24,3	1,453767	1,453750	+17	23,5	1,462973	1,462964	+ 9	23,4	1,470693	1,470659	+34
23,6	1,446832	1,446812	+20	22,4	1,451116	1,451120	− 4	23,0	1,454350	1,454333	+17	22,4	1,463512	1,463457	+55	22,2	1,471291	1,471221	+70
22,3	1,447367	1,447382	−15	21,4	1,451587	1,451559	+28	22,0	1,454767	1,454782	−15	21,3	1,463971	1,463950	+21	21,2	1,471693	1,471689	+ 4
21,0	1,447939	1,447952	−13	20,4	1,452051	1,451998	+53	20,7	1,455342	1,455365	−23	20,4	1,464365	1,464354	+11	20,4	1,472078	1,472064	+14
20,2	1,448299	1,448302	− 3	19,6	1,452373	1,452350	+23	19,9	1,455752	1,455724	+28	19,5	1,464793	1,464757	+36	19,4	1,472502	1,472532	−30
19,3	1,448704	1,448697	+ 7	19,0	1,452575	1,452613	−38	19,0	1,456116	1,456128	−12	18,9	1,465055	1,465026	+29	19,0	1,472711	1,472719	− 8
18,4	1,449090	1,449091	− 1	18,1	1,452992	1,453008	−16	18,2	1,456493	1,456487	+ 6	17,9	1,465436	1,465473	−37	17,8	1,473294	1,473281	+13
17,0	1,449695	1,449705	−10	17,0	1,453469	1,453491	−22	17,1	1,456969	1,456980	−11	17,0	1,465823	1,465878	−55	16,9	1,473663	1,473702	−39

$\mu_\varkappa^t = 1{,}457158 - 0{,}0004384\,t$ | $\mu_\alpha^t = 1{,}460954 - 0{,}0004390\,t$ | $\mu_D^t = 1{,}464653 - 0{,}0004487\,t$ | $\mu_\beta^t = 1{,}473499 - 0{,}0004483\,t$ | $\mu_\gamma^t = 1{,}481613 - 0{,}0004681\,t$

Mesaconsäure-Aethyläther.

$\mu_\varkappa^t = 1{,}451247 - 0{,}0004395\,t;$ $\mu_\alpha^t = 1{,}454648 - 0{,}0004329\,t;$

$\mu_D^t = 1{,}457847 - 0{,}0004269\,t;$ $\mu_\beta^t = 1{,}466430 - 0{,}0004459\,t;$

$\mu_\gamma^t = 1{,}473463 - 0{,}0004431\,t.$ $d_4^t = 1{,}06849 - 0{,}001152\,t + 0{,}00000323\,t^2.$

Dichte.

t	d beobachtet	d berechnet	Δ
11,9	1,12966	1,12966	0
16,4	1,12462	1,12483	−21
20,8	1,12011	1,12011	0
24,3	1,11648	1,11636	+12
28,6	1,11180	1,11174	+ 6
33,0	1,10702	1,10702	0

$d_4^t = 1{,}14243 - 0{,}001073\,t.$

Tabelle V. **Citraconsäure-Anhydrid.** Brechungsexponenten.

t	$\mu_\varkappa$ beob.	$\mu_\varkappa$ ber.	Δ	t	μ_α beob.	μ_α ber.	Δ	t	μ_D beob.	μ_D ber.	Δ	t	μ_β beob.	μ_β ber.	Δ	t	μ_γ beob.	μ_γ ber.	Δ
28,7	1,459844	1,459750	+94	28,7	1,463972	1,463973	— 1	28,0	1,468248	1,468201	+47	28,2	1,477888	1,477844	+44	27,8	1,486762	1,486728	+34
27,3	1,460438	1,460365	+73	27,6	1,464489	1,464450	+39	27,1	1,468608	1,468590	+18	27,3	1,478271	1,478249	+22	27,0	1,487039	1,487090	—51
26,8	1,460549	1,460585	—36	26,8	1,464785	1,464797	—12	26,6	1,468817	1,468806	+11	26,6	1,478538	1,478564	—26	26,4	1,487362	1,487362	0
26,2	1,460846	1,460848	— 2	26,0	1,465120	1,465144	—24	26,0	1,469046	1,469065	—19	25,8	1,478917	1,478924	— 7	25,4	1,487806	1,487815	— 9
25,1	1,461373	1,461332	+41	25,2	1,465508	1,465491	+17	25,0	1,469498	1,469497	+ 1	25,0	1,479296	1,479284	+12	24,8	1,488071	1,488087	—16
24,1	1,461814	1,461771	+43	24,3	1,465836	1,465882	—46	24,0	1,469910	1,469930	—20	24,1	1,479627	1,479690	—63	24,0	1,488499	1,488449	+50
23,3	1,462136	1,462122	+14	22,9	1,466485	1,466469	+16	23,2	1,470276	1,470275	+ 1	22,8	1,480250	1,480275	—25	22,7	1,489004	1,489038	—34
22,2	1,462590	1,462606	—16	22,0	1,466904	1,466879	+25	22,0	1,470736	1,470794	—58	21,8	1,480736	1,480725	+11	21,7	1,489468	1,489471	— 3
21,4	1,462945	1,462957	—12	21,3	1,467167	1,467183	—16	21,3	1,471047	1,471096	—49	21,2	1,480983	1,480995	—12	21,2	1,489738	1,489717	+21
20,4	1,463353	1,463396	—43	20,6	1,467468	1,467487	—19	20,3	1,471510	1,471528	—18	20,5	1,481300	1,481310	—10	20,5	1,490066	1,490034	+32
19,4	1,463774	1,463836	—62	19,9	1,467802	1,467790	+12	19,4	1,471909	1,471917	— 8	19,9	1,481572	1,481580	— 8	19,8	1,490330	1,490352	—22
18,6	1,464135	1,464187	—52	19,1	1,468156	1,468137	+19	18,6	1,472294	1,472263	+31	19,1	1,481948	1,481940	+ 8	19,0	1,490777	1,490714	+63
17,7	1,464523	1,464582	—59	18,4	1,468437	1,468441	— 4	17,7	1,472718	1,472652	+66	18,4	1,482298	1,482255	+43	18,4	1,490921	1,490986	—65

$\mu_\varkappa^t = 1{,}472358 - 0{,}0004393\,t$ | $\mu_\alpha^t = 1{,}476423 - 0{,}0004338\,t$ | $\mu_D^t = 1{,}480300 - 0{,}0004321\,t$ | $\mu_\beta^t = 1{,}490537 - 0{,}0004501\,t$ | $\mu_\gamma^t = 1{,}499321 - 0{,}0004530\,t$

40

Citraconsäure-Methyläther.

$\mu_\varkappa^t = 1{,}449757 - 0{,}0004321\,t;$

$\mu_\alpha^t = 1{,}453002 - 0{,}0004227\,t;$

$\mu_D^t = 1{,}456313 - 0{,}0004363\,t;$

$\mu_\beta^t = 1{,}464296 - 0{,}0004392\,t;$

$\mu_\gamma^t = 1{,}470738 - 0{,}0004279\,t.$

$d^t = 1{,}13093 - 0{,}001037\,t + 0{,}00000059\,t^2.$

Citraconsäure-Aethyläther.

$\mu_\varkappa^t$ $1{,}448960 - 0{,}0004206\,t;$

μ_α^t $1{,}452189 - 0{,}0004195\,t;$

$\mu_D^t = 1{,}455474$ $0{,}0004271\,t;$

$\mu_\beta^t = 1{,}462972 - 0{,}0004292\,t;$

$\mu_\gamma^t = 1{,}470026 - 0{,}0004525\,t.$

$d^t = 1{,}08139 - 0{,}0009301\,t - 0{,}00000094\,t^2.$

Dichte.

t	d beobachtet	d berechnet	Δ
12,4	1,25360	1,25361	—1
16,6	1,24894	1,24896	—2
21,0	1,24405	1,24407	—2
25,4	1,23920	1,23918	+2
29,2	1,23501	1,23497	+4
33,0	1,23073	1,23074	—1

$d^t = 1{,}26739 - 0{,}001111\,t + 0{,}00000002\,t^2.$

Tabelle VI. **Itaconsäure-Methyläther.** Brechungsexponenten.

t	$\mu_\varkappa$ beob.	$\mu_\varkappa$ ber.	Δ	t	μ_α beob.	μ_α ber.	Δ	t	μ_D beob.	μ_D ber.	Δ	t	μ_β beob.	μ_β ber.	Δ	t	μ_γ beob.	μ_γ ber.	Δ
27,4	1,435081	1,435062	+19	29,8	1,437057	1,437102	—45	26,8	1,441240	1,441234	+ 6	29,3	1,446940	1,446951	—11	28,6	1,453097	1,453105	— 8
26,4	1,435457	1,435487	—30	28,0	1,437859	1,437866	— 7	25,8	1,441694	1,441659	+35	27,5	1,447739	1,447734	+ 5	27,1	1,453746	1,453758	—12
25,3	1,435913	1,435955	—42	26,8	1,438405	1,438376	+29	25,0	1,441988	1,441999	—11	26,4	1,448198	1,448212	—14	26,0	1,454223	1,454237	—14
24,2	1,436457	1,436423	+34	25,6	1,438880	1,438886	— 6	23,8	1,442516	1,442509	+ 7	25,2	1,448726	1,448734	— 8	24,8	1,454745	1,454759	—14
23,2	1,436846	1,436848	— 2	24,5	1,439343	1,439353	—10	23,1	1,442800	1,442806	— 6	24,2	1,449165	1,449169	— 4	23,6	1,455301	1,455281	+20
21,8	1,437530	1,437443	+87	23,2	1,439945	1,439905	+40	21,6	1,443407	1,443443	—36	22,8	1,449800	1,449778	+22	22,4	1,455843	1,455804	+39
20,8	1,437879	1,437868	+11	22,0	1,440454	1,440415	+39	20,7	1,443784	1,443826	—42	21,8	1,450244	1,450212	+32	21,5	1,456240	1,456195	+45
20,1	1,438133	1,438165	—32	20,6	1,441016	1,441009	+ 7	20,0	1,444125	1,444123	+ 2	20,4	1,450842	1,450821	+21	20,3	1,456703	1,456717	—14
18,9	1,438643	1,438676	—33	19,3	1,441544	1,441561	—17	19,0	1,444571	1,444548	+23	19,2	1,451340	1,451343	— 3	19,0	1,457257	1,457283	—26
17,7	1,439138	1,439186	—48	18,1	1,442045	1,442071	—26	17,6	1,445138	1,445143	— 5	18,0	1,451824	1,451865	—41	18,0	1,457700	1,457718	—18
15,8	1,440032	1,439993	+39					15,8	1,445931	1,445907	+24								

$\mu_\varkappa^t = 1{,}446710 - 0{,}0004251\,t$ | $\mu_\alpha^t = 1{,}449758 - 0{,}0004247\,t$ | $\mu_D^t = 1{,}452619 - 0{,}0004248\,t$ | $\mu_\beta^t = 1{,}459691 - 0{,}0004348\,t$ | $\mu_\gamma^t = 1{,}465552 - 0{,}0004352\,t$

41

Itaconsäure-Aethyläther.

$\mu_\varkappa^t = 1{,}441947 - 0{,}0004345\,t;$

$\mu_\alpha^t = 1{,}444917 - 0{,}0004387\,t;$

$\mu_D^t = 1{,}447724 - 0{,}0004444\,t;$

$\mu_\beta^t = 1{,}454204 - 0{,}0004444\,t;$

$\mu_\gamma^t - 1{,}459918 - 0{,}0004548\,t;$

$d_4^t = 1{,}06562 - 0{,}0009654\,t - 0{,}00000046\,t^2.$

Dichte.

t	d beobachtet	d berechnet	Δ
12,0	1,13195	1,13203	— 8
18,0	1,12410	1,12425	—15
22,5	1,11882	1,11890	— 8
27,1	1,11421	1,11384	+37
32,4	1,10847	1,10855	— 8

$d_4^t = 1{,}14974 - 0{,}001597\,t + 0{,}00001005\,t^2.$

Tabelle VII. **Itaconsäure-Methyläther** (polymerisirt). Brechungsexponenten.

μ_x				μ_α				μ_D				μ_β				μ_γ			
t	beob-achtet	be-rechnet	Δ	t	beob-achtet	be-rechnet	Δ	t	beob-achtet	be-rechnet	Δ	t	beob-achtet	be-rechnet	Δ	t	beob-achtet	be-rechnet	Δ
26,2	1,48597	1,48601	— 4	26,6	1,48844	1,48853	— 9	26,5	1,49090	1,49113	—23	26,7	1,49717	1,49728	—11	26,8	1,50213	1,50231	—18
25,6	1,48608	1,48618	—10	26,1	1,48855	1,48865	—10	26,2	1,49111	1,49120	— 9	26,3	1,49732	1,49738	— 6	26,4	1,50236	1,50242	— 6
25,4	1,48613	1,48624	—11	25,7	1,48871	1,48875	— 4	25,7	1,49132	1,49134	— 2	25,8	1,49742	1,49750	— 8	26,0	1,50263	1,50252	+11
25,0	1,48630	1,48635	— 5	25,1	1,48880	1,48890	—10	25,2	1,49151	1,49144	+ 7	25,2	1,49759	1,49766	— 7	25,4	1,50270	1,50268	+ 2
24,6	1,48647	1,48647	0	24,7	1,48899	1,48900	— 1	24,6	1,49162	1,49159	+ 3	24,9	1,49770	1,49773	— 3	25,0	1,50281	1,50278	+ 3
24,2	1,48663	1,48658	+ 5	24,2	1,48910	1,48913	— 3	24,0	1,49174	1,49174	0	24,4	1,49784	1,49786	— 2	24,5	1,50292	1,50292	0
23,5	1,48678	1,48678	0	23,8	1,48922	1,48923	— 1	23,2	1,49196	1,49193	+ 3	24,0	1,49791	1,49796	— 5	24,1	1,50305	1,50302	+ 3
23,1	1,48690	1,48689	+ 1	23,5	1,48933	1,48930	+ 3	22,8	1,49206	1,49203	+ 3	23,6	1,49802	1,49806	— 4	23,8	1,50314	1,50310	+ 4
22,8	1,48700	1,48698	+ 2	23,1	1,48944	1,48940	+ 4	22,4	1,49216	1,49212	+ 4	23,2	1,49820	1,49816	+ 4	23,4	1,50329	1,50320	+ 9
22,4	1,48715	1,48709	+ 6	22,6	1,48950	1,48953	— 3	22,0	1,49227	1,49222	+ 5	22,7	1,49826	1,49829	— 3	22,4	1,50353	1,50346	+ 7
22,1	1,48726	1,48718	+ 8	22,5	1,48956	1,48956	0	21,6	1,44242	1,49232	+10	22,6	1,49838	1,49832	+ 6	21,7	1,50366	1,50365	+ 1
21,8	1,48731	1,48726	+ 5	22,0	1,48976	1,48968	+ 8	20,8	1,49258	1,49251	+ 7	22,2	1,49854	1,49842	+12	20,8	1,50385	1,50388	— 3
21,5	1,48736	1,48735	+ 1	21,6	1,48998	1,48978	+20	20,4	1,49273	1,49261	+12	21,8	1,49872	1,49852	+20	20,0	1,50411	1,50409	+ 2
21,2	1,48747	1,48744	+ 3	21,0	1,49016	1,48993	+23	20,0	1,49286	1,49271	+15	21,2	1,49890	1,49867	+23	19,2	1,50432	1,50430	+ 2
20,6	1,48777	1,48761	+16	20,3	1,49028	1,49011	+17	19,6	1,49293	1,49281	+12	20,5	1,49899	1,49885	+14	18,2	1,50453	1,50456	— 3
19,8	1,48789	1,48784	+ 5	19,5	1,49040	1,49031	+ 9	18,9	1,49299	1,49298	+ 1	19,7	1,49914	1,49905	+ 9	17,2	1,50477	1,50482	— 5
19,2	1,48797	1,48801	— 4	18,6	1,49051	1,49053	— 2	18,5	1,49307	1,49307	0	18,8	1,49929	1,49928	+ 1				
18,4	1,48802	1,48823	— 21	17,5	1,49064	1,49081	—17	18,0	1,49313	1,49319	— 6	17,8	1,49939	1,49954	—15				
17,4	1,48844	1,48852	— 8	16,7	1,49076	1,49101	—25	17,2	1,49323	1,49339	—16	16,8	1,49950	1,49979	—29				
								16,6	1,49336	1,49353	—17								

$\mu_x^t = 1{,}49348 - 0{,}0002851\,t$ | $\mu_\alpha^t = 1{,}49520 - 0{,}0002509\,t$ | $\mu_D^t = 1{,}49757 - 0{,}0002431\,t$ | $\mu_\beta^t = 1{,}50406 - 0{,}0002541\,t$ | $\mu_\gamma^t = 1{,}50932 - 0{,}0002614\,t$

Itaconsäure-Aethyläther (polymerisirt).

$\mu_x^t = 1{,}48814 - 0{,}0001897\,t$; $\mu_\alpha^t = 1{,}49016 - 0{,}0001653\,t$; $\mu_D^t = 1{,}49253 - 0{,}0001579\,t$; $\mu_\beta^t = 1{,}49888 - 0{,}0001768\,t$; $\mu_\gamma^t = 1{,}50458 - 0{,}0002068\,t$.

Die Tabelle VII enthält nur die Brechungsexponenten der festen polymerisirten Aether und nicht auch wie die übrigen die Dichten. Es war nämlich nicht möglich, aus den für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen Bestimmungen für die Dichten der festen Körper eine dreiconstantige Interpolationsformel aufzustellen, da die Ausdehnung der festen Aether sich als ganz unregelmässig erwies. Ich habe mich deshalb damit begnügt, die Dichten für die festen Aether graphisch darzustellen. In der Tafel sind die Temperaturen als Abscissen und die Dichten als Ordinaten aufgetragen. Die Curven zeigen die bemerkenswerthe Thatsache, dass die Ausdehnung der beiden Aether eine analoge ist.

Ausser den fünfzehn Substanzen, deren Brechungsexponenten und Dichten in den vorstehenden Tabellen enthalten sind, habe ich noch Anilin und Benzol untersucht, um einen Maasstab für meine Beobachtungen zu haben. Diese Körper wurden als rein aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Ich begnüge mich damit, für dieselben nur die ermittelten Interpolationsformeln anzugeben.

Anilin.

$$\mu_{\varkappa}^{t} = 1{,}582332 - 0{,}0005337\,t$$
$$\mu_{\alpha}^{t} = 1{,}589355 - 0{,}0005158\,t$$
$$\mu_{\beta}^{t} = 1{,}615007 - 0{,}0005603\,t$$
$$\mu_{\gamma}^{t} = 1{,}631798 - 0{,}0005786\,t$$
$$d_{4}^{t} = 1{,}03309 - 0{,}0004025\,t - 0{,}00000855\,t^{2}.$$

Benzol.

$$\mu_{\varkappa}^{t} = 1{,}504187 - 0{,}0006415\,t$$
$$\mu_{\alpha}^{t} = 1{,}509223 - 0{,}0006381\,t$$
$$\mu_{\mathrm{D}}^{t} = 1{,}514004 - 0{,}0006445\,t$$
$$\mu_{\beta}^{t} = 1{,}525650 - 0{,}0006211\,t$$
$$\mu_{\gamma}^{t} = 1{,}537541 - 0{,}0006873\,t$$
$$d_{4}^{t} = 0{,}90030 - 0{,}001052\,t + 0{,}00000203\,t^{2}.$$

Im Folgenden gebe ich neben meinen Werthen die von Brühl[1]) und Kanonnikoff[2]) für diese Substanzen gefundenen Werthe wieder:

Anilin.

Beobachter	d_4^{20}	μ_α^{20}	μ_D^{20}	μ_β^{20}	μ_γ^{20}	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$
Brühl:	1,0216	1,57948	—	1,60434	1,62074	0,5672	52,75
Knops:	1,0216	1,57904	—	1,60380	1,62023	0,5668	52,71

Benzol.

Brühl:	0,8799	1,49668	1,50137	1,51339	1,52377	0,5645	44,03
Kanonnikoff:	0,8804	1,49690	1,50165	1,51324	—	0,5644	44,02
Knops:	0,8801	1,49646	1,50111	1,51323	1,52380	0,5641	44,00

Die Uebereinstimmung dieser Werthe ist, wie man sieht, eine sehr befriedigende, denn die grösste Differenz in den Brechungsexponenten des Anilin ist 5 Einheiten der vierten Decimale; beim Benzol beträgt die grösste Differenz zwischen den von Brühl und mir gefundenen Werthen 3 Einheiten, zwischen den von Kanonnikoff und mir gefundenen Werthen 5 Einheiten der vierten Decimale. Wenn man bedenkt, dass dieses die ersten Körper sind, die untersucht wurden, dass also die Sicherheit der Beobachtung noch nicht so gross war, wie bei den folgenden Substanzen, so wird sich den für die Aether erhaltenen Werthen eine hinreichende Sicherheit nicht absprechen lassen.

Einige der von mir untersuchten Substanzen sind gelegentlich schon theils auf ihre Brechbarkeit, theils auf ihre Dichte hin von verschiedenen Forschern untersucht worden. Die Untersuchungen sind aber physikalisch genommen ohne Bedeutung, indem die Resultate sich stets nur auf eine bestimmte und dabei willkürliche Temperatur beziehen. Meine Untersuchungen dieser Substanzen sind daher durchaus nicht überflüssig gewesen, indem uns die aus meinen Beobachtungen hervorgegangenen Interpolationsformeln in den Stand setzen, für irgend eine Temperatur zwischen 10° und 30° die Constanten zu bestimmen. Be-

1) Brühl: Ann. der Chemie.

2) Kanonnikoff: Journ. f. pract. Chemie 32. 497. 1885.

vor ich nun die in den Tabellen I bis VII enthaltenen Resultate weiter verwende, scheint es mir geboten, die Resultate der verschiedenen Beobachter zu vergleichen.

Das specifische Gewicht des Thiophen's ist von Robert Schiff[1]) untersucht worden. Die folgende kleine Tabelle zeigt eine gute Uebereinstimmung zwischen den von Schiff und mir gefundenen Werthen.

Thiophen.

t	d_4^t (Schiff)	d_4^t (Knops)	Δ
15,4	1,07047	1,06966	+0,00081
34,1	1,04843	1,04770	+ 73
56,2	1,02165	1,02090	+ 75

Die Aether der Mesaconsäure und Citraconsäure sind in Bezug auf ihre Dichte bei 15° und 30° von W. H. Perkin[2]) untersucht worden; die Angaben beziehen sich auf Wasser von derselben Temperatur. Die Brechbarkeit dieser Aether ist von J. H. Gladstone[3]) für eine be-

	d_{15}^{15} (Perkin)	d_4^{15} (umgerechnet)	d_4^{15} (Knops)	Δ	t	μ_D (Gladstone)	μ_D (Knops)	Δ
Mesaconsäure-Methyläther	1,1254	1,1245	1,1263	— 18	16	1,4564	1,4575	—11
Mesaconsäure-Aethyläther	1,0510	1,0501	1,0519	— 18	16	1,4499	1,4510	—11
Citraconsäure-Methyläther	1,1168	1,1159	1,1155	+ 4	15,5	1,4504	1,4496	+ 8
Citraconsäure-Aethyläther	1,0500	1,0491	1,0672	—181	16,5	1,4459	1,4484	—25

1) R. Schiff: Berl. Ber. 18. 1601. 1885.
2) W. H. Perkin: Berl. Ber. 14, 2540. 1880.
3) J. H. Gladstone: Berl. Ber. 14, 2544. 1880.

stimmte Temperatur und für die Fraunhofer'schen Linien *A*, *D* und *H* bestimmt worden. Eine Vergleichung mit meinen Resultaten gestatten also nur die Brechungsindices für die Linie *D*. In der S. 31 unten stehenden Tabelle enthält die erste Columne die Namen der Substanzen, die zweite die von Perkin bestimmte Dichte bei 15° bezogen auf Wasser von 15°, die dritte die auf Wasser von 4° umgerechneten Werthe von Perkin, die vierte die von mir beobachteten Werthe und die fünfte die Differenz zwischen den beiden letzten. Die vier letzten Columnen enthalten die von Gladstone und mir beobachteten Brechungsindices für die Natriumlinie.

Was die Uebereinstimmung der Resultate der verschiedenen Beobachter anbelangt, so ist dieselbe für die drei ersten Aether noch immer eine genügende, wenn man bedenkt, dass die geringste Verunreinigung eine Aenderung in den physikalischen Constanten hervorbringen muss. Bei dem Citraconsäure-Aethyläther sind jedoch die Differenzen so gross, dass unbedingt einer der beiden Aether stark verunreinigt gewesen sein muss; eine rohe Uebereinstimmung ist übrigens auch hier nicht zu verkennen.

In Folge dieser wenig befriedigenden Uebereinstimmung dürfen wir aus den für den Citraconsäure-Aethyläther erhaltenen Resultaten späterhin nicht mit derselben Sicherheit Schlüsse auf die Constitution der Citraconsäure ziehen. Um jedoch auch für diese Säure zwei Körper zur Vergleichung mit ihren Isomerien zu besitzen, habe ich noch das Citraconsäure-Anhydrid untersucht. Dasselbe ist, wiederum nur für eine bestimmte Temperatur, bereits von Kanonnikoff[1]) untersucht worden. Die folgende Zusammenstellung zeigt zwischen den von Kanonnikoff und mir gefundenen Werthen in der Dichte eine nicht genügende, in den Brechungsexponenten dagegen eine gute Uebereinstimmung. Woher diese ungenügende Uebereinstimmung kommt, vermag ich nicht zu entscheiden.

1) Kanonnikoff: Journ. f. p. Chemie 32, 497. 1885.

Citraconsäure-Anhydrid.

Beobachter	t	d_4^t	μ_α	μ_D	μ_β
Kanonnikoff	24,2	1,22846	1,46575	1,46966	1,47938
Knops		1,24051	1,46593	1,46984	1,47965
		$\Delta =$	— 0,01205	— 0,00018	— 0,00018 — 0,00027

Endlich habe ich noch die von Kanonnikoff[1]) für den Itaconsäure-Aethyläther gefundenen Werthe mit meinen Beobachtungen zu vergleichen. Zur Erläuterung des Folgenden erinnere ich daran, dass die Aether der Itaconsäure die Eigenschaft haben, sich zu polymerisiren; ich habe deshalb diese Aether sofort nach der Darstellung untersucht, da anzunehmen war, dass durch die Polymerisation die Brechungsexponenten und Dichten sich ändern würden. Dass dieses auch wirklich der Fall ist, sehen wir aus der Tabelle VII.

Die polymerisirten Aether haben ein grösseres Brechungsvermögen und eine grössere Dichte. Diese beiden Thatsachen, dass die Itaconsäureäther sich polymerisiren, und dass die polymerisirten Aether grössere Brechungsexponenten und grössere Dichte liefern, sind bei der Vergleichung der von Kanonnikoff und mir für den Itaconsäure-Aethyläther gefundenen Resultate von grösster Wichtigkeit.

Itaconsäure-Aethyläther.

Beobachter	t	d_4^t	μ_α	μ_D	μ_β
Kanonnikoff	24,7	1,05066	1,43255	1,43857	1,44533
Knops		1,04149	1,43408	1,43675	1,44323
		$\Delta =$	+ 0,00917	— 0,00153	+ 0,00182 + 0,00210

Beschäftigen wir uns zunächst mit dem von Kanonnikoff bestimmten Brechungsexponenten μ_α. Während die Abweichungen zwischen den Brechungsexponenten bei dem Citraconsäure-Anhydrid alle nach derselben Richtung verlaufen, wie es naturgemäss auch sein muss, zeigt sich

1) Kanonnikoff: Journ. f. p. Chem. 32, 497. 1885.

beim Itaconsäure-Aethyläther die auffallende Erscheinung, dass die Differenz bei μ_α negativ ist, wenngleich dieselbe für μ_D und μ_β ebenso gross positiv erscheint. Diese Erscheinung scheint mir durch eine fehlerhafte Bestimmung von μ_α von Seiten Kanonnikoffs hervorgerufen zu sein. Ich will nun in dem Folgenden versuchen, hierfür mit Hülfe der schon erwähnten zweiconstantigen Dispersionsformel von Cauchy: $\mu = A + \frac{B}{\lambda^2}$ den Nachweis zu bringen; dabei muss ich bemerken, dass diese Formel die Brechungsexponenten bis auf einige Einheiten der 4. Decimale wiederzugeben vermag, wie wir im folgenden Kapitel sehen werden.

Mit Hülfe dieser Formel habe ich zunächst aus meinen Beobachtungen die Constanten A und B berechnet und zwar auf dreifache Weise, erstens aus μ_α und μ_D, zweitens aus μ_α und μ_β und drittens aus μ_D und μ_β. Die gefundenen Werthe sind die folgenden:

$$A_{\alpha,D} = 1{,}42304; \quad B_{\alpha,D} = 0{,}47614$$
$$A_{\alpha,\beta} = 1{,}42298; \quad B_{\alpha,\beta} = 0{,}47869$$
$$A_{D,\beta} = 1{,}42294; \quad B_{D,\beta} = 0{,}47974.$$

Die Uebereinstimmung dieser Werthe muss als eine vollständig genügende bezeichnet werden.

Auf dieselbe Weise habe ich aus den von Kanonnikoff angeführten Werthen die Constanten A und B berechnet und gefunden:

$$A_{\alpha,D} = 1{,}40766; \quad B_{\alpha,D} = 1{,}0736$$
$$A_{\alpha,\beta} = 1{,}41705; \quad B_{\alpha,\beta} = 0{,}6685$$
$$A_{D,\beta} = 1{,}42416; \quad B_{D,\beta} = 0{,}5005.$$

Wie wir sehen, findet hier unter einander keine Uebereinstimmung statt; wir dürfen deshalb als höchst wahrscheinlich annehmen, dass einer der von Kanonnikoff angegebenen Werthe ungenau ist. Da nun die aus μ_D und μ_β berechneten Constanten sich den aus meinen Beobachtungen hervorgegangenen Constanten auffällig nähern, so scheint es mir unzweifelhaft, dass μ_α dieser ungenaue Werth ist. Wenn wir nun mit Hülfe der aus μ_D und μ_β berechneten Constanten $A_{D,\beta}$ und $B_{D,\beta}$ den Brechungsindex μ_α berechnen, so erhalten wir $\mu_\alpha = 1{,}43577$. Der

von Kanonnikoff angegebene Werth dürfte somit um etwa 3 Einheiten der dritten Decimale zu klein sein, wodurch denn auch die auffällige Erscheinung des negativen Vorzeichens bei der Differenz der beiden Brechungsindices μ_α sich erklärt. Die grosse Wahrscheinlichkeit einer ungenauen Bestimmung von μ_α von Seiten Kanonnikoffs glaube ich hiermit dargelegt zu haben. Bei der in einem späteren Kapitel zu besprechenden Molecularrefraction werde ich nochmals hierauf zurückgreifen müssen, da Kanonnikoff diesen ungenauen Werth zu weiteren Rechnungen benutzt hat.

Es bleibt uns jetzt nur noch die Frage zu erörtern, woher es kommt, dass Kanonnikoff für den vorliegenden Aether viel grössere Werthe für die Constanten gefunden hat als ich, während bei dem mit denselben Apparaten und unter denselben Bedingungen untersuchten Citraconsäure-Anhydrid die in den Grenzen der Beobachtungsfehler liegenden Abweichungen entgegengesetzt gerichtet sind. Die einzig richtige Beantwortung dieser Frage scheint mir die zu sein, dass Kanonnikoff den Itaconsäure-Aethyläther nicht sofort nach der Darstellung untersucht hat, und dass bei der Untersuchung schon Polymerisation eingetreten war, wodurch dann die grösseren Werthe für Dichte und Brechungsexponent ihre vollständige Erklärung finden.

Von den übrigen acht Substanzen muss ich annehmen, dass sie noch nicht Gegenstand derartiger Untersuchung gewesen sind, indem ich keinerlei Angabe über Dichte und Brechungsexponenten gefunden habe. Ich kann somit dieses Gebiet verlassen und zur Anwendung meiner Resultate übergehen.

2. Anwendung der Dispersionsformel von Cauchy.

Um genaue Vergleiche zwischen verschiedenen Stoffen in Hinsicht ihrer lichtbrechenden Kraft und Molecularrefraction anstellen zu können, müssen wir einen von der Dispersion freien Brechungsindex in die Rechnung einführen.

Brühl benutzte hierfür die Dispersionsformel von Cauchy in der Gestalt

$$\mu_\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \ldots\ldots$$

In dieser Formel liefert uns das von der Wellenlänge unabhängige Glied A einen solchen von der Dispersion freien Index. Wie schon in Abschnitt II gesagt wurde, hat sich für die chemisch-theoretische Betrachtung nach den neuesten Untersuchungen von Brühl[1]) die Cauchy'sche Formel mit zwei Constanten, also

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

als die brauchbarere erwiesen. Wir wollen deshalb zunächst mit Hülfe dieser Formel die Constanten A und B bestimmen, um die erste später bei der Molecularrefration für unsere Substanzen theoretisch zu verwerthen.

In der zweiconstantigen Formel wird A der Refractions- und B der Dispersionscoefficient genannt. Die Berechnung dieser Constanten wurde aus den Brechungsexponenten μ_α^{20} und μ_γ^{20} in der bekannten Weise ausgeführt.

Als Wellenlängen der Strahlen in Zehntausendsteln des Millimeters wurden, mit Ausnahme des Werthes für die rothe Kaliumlinie, welchen ich aus Kohlrausch's practischer Physik entnommen habe, die Mittelwerthe aus allen bisher bekannten Bestimmungen genommen.

Diese Werthe sind:

Rothe Kaliumlinie K_α	$\lambda = 7{,}680$
Rothe Wasserstofflinie H_α	$\lambda = 6{,}567$
Gelbe Natriumlinie Na_D	$\lambda = 5{,}893$
Grüne Wasserstofflinie H_β	$\lambda = 4{,}862$
Violette Wasserstofflinie H_γ	$\lambda = 4{,}343.$

Die zur Berechnung benutzten Brechungsexponenten für 20^0 und die mit Hülfe der eben angeführten Wellenlängen berechneten Constanten A und B sind in der Tabelle VIII verzeichnet. Die Einrichtung dieser Tabelle ist folgende: Die Columne (I) enthält die Namen der unter-

1) Brühl: Ann. d. Chemie 235,1 1886.

Tabelle VIII.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
		P	d_4^{20}	$\mu_\varkappa^{20}$	μ_α^{20}	μ_D^{20}	μ_β^{20}	μ_γ^{20}	$A_{(\alpha,\gamma)}$	$B_{(\alpha,\gamma)}$	$A'_{(\alpha,\beta,\gamma)}$	$B'_{(\alpha,\beta,\gamma)}$	$C'_{(\alpha,\beta,\gamma)}$
Tiophen	C_4H_4S	84	1,06432	1,518456	1,523698	1,528526	1,540984	1,551836	1,501825	0,943292	1,506296	0,666161	3,63668
Fumarsäure-Aethyläther	$C_8H_{12}O_4$	172	1,05199	1,434329	1,437800	1,441033	1,449015	1,455911	1,423721	0,607149	1,426134	0,461832	1,78055
Fumarsäure-Propyläther	$C_{10}H_{16}O_4$	200	1,02203	1,437335	1,441327	1,443470	1,451478	1,457707	1,428594	0,549119	1,430666	0,420645	1,68599
Maleïnsäure-Methyläther	$C_6H_8O_4$	144	1,15172	1,435306	1,438632	1,441502	1,449014	1,455284	1,425687	0,558238	1,427419	0,450866	1,40915
Maleïnsäure-Aethyläther	$C_8H_{12}O_4$	172	1,06917	1,434673	1,437796	1,440703	1,447635	1,453518	1,425574	0,527061	1,426986	0,439490	1,15053
Maleïnsäure-Propyläther	$C_{10}H_{16}O_4$	200	1,02899	1,437853	1,440922	1,443721	1,450533	1,456298	1,428969	0,515462	1,430422	0,425429	1,18114
Mesaconsäure-Methyläther	$C_7H_{10}O_4$	158	1,12097	1,448390	1,452174	1,455679	1,464533	1,472251	1,436567	0,673057	1,439607	0,484650	2,47227
Mesaconsäure-Aethyläther	$C_9H_{14}O_4$	186	1,04674	1,442457	1,445990	1,449309	1,457512	1,464601	1,431523	0,623911	1,433948	0,473617	1,97222
Citraconsäure-Methyläther	$C_7H_{10}O_4$	158	1,11043	1,441115	1,444548	1,447587	1,455512	1,462180	1,430842	0,591091	1,432851	0,466595	1,63356
Citraconsäure-Aethyläther	$C_9H_{14}O_4$	186	1,06241	1,440548	1,443799	1,446932	1,454388	1,460976	1,430446	0,575838	1,432956	0,420306	2,04097
Citraconsäure-Anhydrid	$C_5H_4O_3$	112	1,24518	1,463572	1,467743	1,471658	1,481535	1,490261	1,450239	0,754889	1,454065	0,517681	3,11276
Itaconsäure-Methyläther	$C_7H_{10}O_4$	158	1,12182	1,438208	1,441264	1,444123	1,450995	1,456848	1,429150	0,522435	1,430682	0,427475	1,24612
Itaconsäure-Aethyläther	$C_9H_{14}O_4$	186	1,04613	1,433257	1,436143	1,438836	1,445316	1,450822	1,424732	0,492096	1,426133	0,405296	1,13907
Itaconsäure-Methyläther (polym.)	$C_7H_{10}O_4$	158	1,3126.	1,48778.	1,49018.	1,49271.	1,49898.	1,50409.	1,47937.	0,46633.	1,48005.	0,424103	0,55472
Itaconsäure-Aethyläther (polym.)	$C_9H_{14}O_4$	186	1,2549.	1,48435.	1,46885.	1,48937.	1,49534.	1,50044.	1,47629.	0,45559.	1,47760.	0,374295	1,06591

suchten Substanzen, (II) die chemische Formel derselben, (III) ihr Molekulargewicht, (IV) die Dichte bei 20°, (V—IX) die Brechungsexponenten für 20°, (X) die Refractionsconstante *A* und (XI) die Dispersionsconstante *B*. Die drei letzten Columnen werden wir später betrachten.

Aus der Columne (XI), die uns die Grösse der Dispersion der verschiedenen Substanzen angiebt, lässt sich Manches von Interesse herauslesen. Die grösste Dispersion zeigen Thiophen und Citraconsäure-Anhydrid; bei beiden ist aber die Dispersion noch kleiner als 1, wie schon in Abschnitt II bei Behandlung der Anwendbarkeit der Brühl'schen Theorie hervorgehoben wurde. Die übrigen Substanzen sind sämmtlich Aether. Ein Blick auf die Tabelle lehrt uns, dass die Zunahme von C_2H_4 stets eine Abnahme in der Dispersion hervorbringt. Vergleichen wir die einzelnen Isomerien, so finden wir, dass in der Isomerie Fumarsäure-Maleïnsäure die Fumarsäureäther die grössere Dispersion besitzen; in der dreifachen Isomerie Mesacon-Citracon-Itaconsäure zeigen die Mesaconsäureäther die grösste Dispersion. Diese Erscheinung scheint mir eine

Tabelle

	μ_α			μ_D		
	beobachtet	berechnet	Δ	beobachtet	berechnet	Δ
Tiophen	1,518456	1,517818	+638	1,528526	1,528988	—462
Fumarsäure-Aethyläther	1,434329	1,434015	+314	1,441033	1,441204	—171
Fumarsäure-Propyläther.	1,437335	1,437904	—569	1,443470	1,444406	—936
Maleïnsäure-Methyläther	1,435306	1,435151	+155	1,441502	1,441762	—260
Maleïnsäure-Aethyläther	1,434673	1,434510	+163	1,440703	1,440751	— 48
Maleïnsäure-Propyläther	1,437853	1,437708	+145	1,443721	1,443812	— 91
Mesaconsäure-Methyläther	1,448390	1,447978	+412	1,455679	1,455948	—269
Mesaconsäure-Aethyläther	1,442457	1,442101	+356	1,449309	1,449489	—180
Citraconsäure-Methyläther	1,441115	1,440863	+252	1,447587	1,447863	—276
Citraconsäure-Aethyläther	1,440548	1,440209	+339	1,446932	1,447028	— 96
Citraconsäure-Anhydrid	1,463572	1,463038	+534	1,471658	1,471977	—319
Itaconsäure-Methyläther	1,438208	1,438007	+201	1,444123	1,444194	— 71
Itaconsäure-Aethyläther	1,433257	1,433075	+182	1,438836	1,438902	— 66
Itaconsäure-Methyläther (polym.)	1,48778.	1,48778.	+50.	1,49271.	1,49280.	— 9.
Itaconsäure-Aethyläther (polym.)	1,48435.	1,48401.	+34.	1,48937.	1,48911.	— 4.

Bestätigung der bereits in der Einleitung erwähnten Ansicht von Kekulé und Fittig zu liefern, dass die Fumarsäure zu der Maleïnsäure sich verhält wie die Mesaconsäure zu der Citraconsäure.

Es ist ferner noch bemerkenswerth, dass die polymerisirten Aether bei starker Zunahme in den Brechungsexponenten eine Abnahme der Dispersion aufzuweisen haben.

Wir wollen nun die Constanten A und B dazu benutzen, zu prüfen, mit welcher Genauigkeit die zweiconstantige Dispersionsformel von Cauchy die Brechungsexponenten wiederzugeben im Stande ist. Da die Constanten aus μ_α und μ_γ berechnet worden sind, so bleiben uns zur Prüfung die Brechungsindices $\mu_\varkappa, \mu_D$ und μ_β übrig. Wir haben also unter Benutzung der Wellenlängen von K_α, Na_D und H_β diese Brechungsexponenten nach der Formel $\mu_\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2}$ zu berechnen, indem wir für λ jedesmal die entsprechende Wellenlänge einsetzen. Die so erhaltenen Werthe finden wir in der ersten Abtheilung der Tabelle IX.

IX.

μ_β			$\mu_\varkappa$			μ_D		
beobachtet	berechnet	Δ	beobachtet	berechnet	Δ	beobachtet	berechnet	Δ
1,540984	1,541729	−745	1,518456	1,518635	−179	1,528526	1,528495	+ 31
1,449015	1,449405	−390	1,434329	1,434476	−147	1,441033	1,440909	+124
1,451478	1,451823	−345	1,437335	1,438283	−948	1,443470	1,444177	−647
1,449014	1,449302	−288	1,435306	1,435468	−162	1,441502	1,441570	− 68
1,447635	1,447870	−235	1,434673	1,434768	− 95	1,440703	1,440595	+108
1,450533	1,450775	−242	1,437853	1,437975	−122	1,443721	1,443652	+ 69
1,464533	1,465039	−506	1,448390	1,448535	−145	1,455679	1,455613	+ 66
1,457512	1,457916	−404	1,442457	1,442545	− 88	1,449309	1,449221	+ 88
1,455512	1,455847	−335	1,441115	1,441231	−116	1,447587	1,447641	− 54
1,454388	1,454806	−418	1,440548	1,440669	−121	1,446932	1,446751	+181
1,481535	1,482173	−638	1,463572	1,463737	−165	1,471658	1,471553	+105
1,450955	1,451250	−255	1,438208	1,438288	− 80	1,444123	1,444024	+ 99
1,445316	1,445549	−233	1,433257	1,433331	− 74	1,438836	1,438749	+ 87
1,49898.	1,49910.	−12.	1,48778.	1,48740.	+38.	1,49271.	1,49272.	− 1.
1,49534.	1,49556.	−22.	1,48435.	1,48426.	+ 9.	1,48937.	1,48926.	+11.

Dieselbe enthält einerseits die unmittelbar aus den Beobachtungen sich ergebenden Brechungsexponenten für die Linien K_α, Na_D und H_β, andererseits die in der eben beschriebenen Weise berechneten Werthe dieser Exponenten. Die Columne Δ giebt uns die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung an. Diese Differenzen sind bei $\mu_\varkappa$ mit Ausnahme des Werthes für den Fumarsäure-Propyläther alle positiv, während dieselben für μ_D und μ_β immer negativ sind. Auch bei μ_D nimmt der erwähnte Aether insofern eine Ausnahmestellung ein, als hier die Differenz unverhältnissmässig gross ist. Da nun bei μ_β die Differenz den übrigen Differenzen sich anpasst, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die Bestimmungen für $\mu_\varkappa$ und μ_D bei dem Fumarsäure-Propyläther durch irgend einen unbekannten Umstand fehlerhaft geworden sind.

Was nun die Genauigkeit anbelangt, mit der die zweikonstantige Formel die Brechungsexponenten wiedergiebt, so ersehen wir aus den Differenzen, die um so grösser sind je grösser die Dispersion der betreffenden Substanz ist, dass im allgemeinen dieselbe als eine ungenügende zu bezeichnen ist, denn die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung betragen, wenn wir von der zweifelhaften Bestimmung beim Fumarsäure-Propyläther absehen, bis zu 6 Einheiten der 4. Decimale.

Ich habe deshalb auch die dreiconstantige Formel

$$\mu_\lambda = A' + \frac{B'}{\lambda^2} + \frac{C'}{\lambda^4}$$

zur Prüfung der Dispersionstheorie von Cauchy herangezogen. Die mit Hülfe dieser Formel aus den Brechungsexponenten μ_α^{20}, μ_β^{20} und μ_γ^{20} berechneten Constanten A', B' und C' finden wir in Tabelle VIII in den Columnen (XII —XIV) angegeben. Die Constante A' hat wie die Constante A die Bedeutung eines von der Wellenlänge unabhängigen Brechungsindex, während die Constanten B' und C' ohne leichter erkennbare Bedeutung sind. Eine Vergleichung zwischen den Constanten A und A' lehrt uns, dass die dreiconstantige Formel in allen Fällen einen grösseren Index liefert.

Zur Prüfung der Dispersionsformel sind uns die Bre-

chungsindices μ_α und μ_D übrig geblieben. Die mit Hülfe der Constanten A', B' und C' berechneten Werthe finden wir neben den sich direct aus der Beobachtung ergebenden Werthen in der 2. Abtheilung der Tabelle IX. Betrachten wir die in der Columne Δ angegebenen Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung, so fallen uns sogleich die unverhältnissmässig grossen Abweichungen bei dem Fumarsäure-Propyläther in die Augen. Dieselben bestätigen die schon oben geäusserte Ansicht, dass die Werthe von μ_α und μ_D für den betreffenden Aether fehlerhaft sind. Im übrigen zeigen uns die Differenzen, dass die dreiconstantige Formel im Stande ist, die Brechungsexponenten mit weit grösserer Genauigkeit wiederzugeben, indem die Abweichungen sich bis auf eine Einheit und nur in vereinzelten Fällen bis auf zwei Einheiten der vierten Decimale erstrecken; allein auch diese Abweichungen überschreiten die Grenzen der Beobachtungsfehler, und somit ist auch die dreiconstantige Dispersionsformel von Cauchy nicht immer im Stande, die Brechungsexponenten mit der genügenden Genauigkeit wiederzugeben.

3. Die Constanz des specifischen Brechungsvermögens.

Die Untersuchungen über die Constanz des specifischen Brechungsvermögens von Dale und Gladstone[1]), Landolt[2]) und Wüllner[3]) ergaben, dass bei Temperaturintervallen von 20° die Aenderung des Quotienten $\frac{n-1}{d}$ noch in der vierten Decimale blieb. L. Lorenz[4]) gelangte für den neuen theoretischen Ausdruck $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \text{const.}$ zu demselben Resultat, indem das Maximum der Aenderung dieses Quotienten nach seinen Beobachtungen drei Einheiten der vierten Decimale beträgt.

---

1) Dale u. Gladstone: Phil. Trans. f. 1858, 887; 1863, 317.
2) Landolt: Pogg. Ann. 117, 353. 1862.
3) Wüllner: Pogg. Ann. 133, 1. 1868.
4) Lorenz: Wiedem. Ann. 11, 70. 1880.

Diese Art der Prüfung lässt jedoch nicht erkennen, ob man einen Ausdruck als constant ansehen soll, der in einem Temperaturintervall von 20° schon in der vierten Decimale eine Aenderung zeigt. H. A. Lorentz[1]) hat deshalb einen andern Weg zur Prüfung der Constanz aller drei Formeln für das specifische Brechungsvermögen eingeschlagen. Zu dieser Prüfung benutzte er die Beobachtungen Wüllner's, indem er für irgend eine Temperatur das specifische Brechungsvermögen berechnete, und dann aus dieser Constante und den Dichten die Brechungsexponenten für zwei verschiedene Temperaturen bestimmte. Die Differenz dieser Brechungsexponenten dividirt durch das Temperaturintervall ergab den Temperaturcoefficienten, oder mit andern Worten die Abnahme der Brechungsexponenten für 1° C. Auf diese Weise gelangte er, unter der Voraussetzung, dass die Brechungsexponenten bis auf vier Decimalen genau sind, zu dem Resultat, dass jede der drei Formeln schon in einem Intervall von nur 10° zu Abweichungen führt, welche die Beobachtungsfehler übersteigen. Aus den Tabellen geht ferner hervor, dass diese Abweichungen am grössten bei der alten theoretischen Formel sind, während je nach der Natur der betrachteten Flüssigkeit bald die neue theoretische Gleichung, bald die empirische Formel die grössere Genauigkeit liefert.

Da ich nun meine Beobachtungen für geeignet halte, in dieser Hinsicht verwandt zu werden, indem besonders die Interpolationsformeln für die Brechungsexponenten durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate die grösstmögliche Genauigkeit besitzen, so habe ich in ähnlicher Weise wie H. A. Lorentz die Constanz des specifischen Brechungsvermögens an meinen Beobachtungen geprüft. Die alte theoretische Formel, deren Unbrauchbarkeit mir hinlänglich bewiesen zu sein scheint, habe ich jedoch nicht einer solchen Prüfung unterworfen. Da die Dichtigkeiten der untersuchten Substanzen nicht als eine lineare Function der Temperatur dargestellt werden konnten, so habe ich nicht wie Lorentz den Temperaturcoefficienten berechnen

1) Lorentz: Wiedem. Ann. 9, 641. 1880.

können, sondern ich habe aus dem Werth μ_α für 20° diejenigen für 10° und 30° berechnet, in derselben Weise, wie Lorentz für Wasser verfahren hat.

Die Resultate dieser Untersuchung finden wir in den nachfolgenden Tabellen. Die Einrichtung dieser Tabellen ist folgende:

Die erste Columne enthält die Temperaturen, die zweite das specifische Brechungsvermögen nach der empirischen Formel, die wir als Formel I bezeichnen wollen, die dritte das specifische Brechungsvermögen nach der neuen theoretischen mit II bezeichneten Formel, die vierte die beobachteten Brechungsexponenten μ_α, die fünfte die nach der Formel I berechneten Exponenten, die sechste die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung, die siebente die nach Formel II berechneten Exponenten und endlich die achte wieder die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung.

Aus den Tabellen geht hervor, dass das specifische Brechungsvermögen, ausgedrückt durch die alte empirische Formel, im Allgemeinen mit zunehmender Temperatur etwas abnimmt, während umgekehrt die neue theoretische Formel bei zunehmender Temperatur eine geringe Zunahme bewirkt. Die Aenderungen erscheinen bei beiden Formeln in der vierten Decimale und sind für die vorliegenden Substanzen bei der empirischen Formel mit wenigen Ausnahmen kleiner als bei der theoretischen Formel. Bis auf drei Decimalen dürfen wir somit beide Formeln in dem Temperaturintervall zwischen 10° und 30° als constant betrachten; für die chemisch-theoretische Betrachtung genügt diese Constanz, wie wir im folgenden Kapitel sehen werden.

Wenn wir jedoch die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Brechungsexponenten in den vorliegenden Tabellen in's Auge fassen, so finden wir, da die vierte Decimale der Brechungsexponenten noch unbedingt als genau angenommen werden muss, bei der empirischen Formel nur in 3 Fällen Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung, die noch in den Grenzen der Beobachtungsfehler liegen, bei der theoretischen Formel gehen aber sämmtliche Abweichungen über diese Grenze

I. Anilin.

t	(I) $\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	(II) $\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{(\mu_\alpha^2+2)d}$	μ_α beobachtet	μ_α berechnet nach I	Δ	μ_α berechnet nach II	Δ
10°	0,56817	0,32558	1,584197	1,582774	+1423	1,583603	+594
20°	0,56678	0,32532	1,579039	—	—	—	—
30°	0,56634	0,32559	1,573881	1,574335	— 454	1,573297	+584

II. Benzol.

10°	0,56501	0,33207	1,502842	1,502051	+ 791	1,503066	—224
20°	0,56412	0,33219	1,496461	—	—	—	—
30°	0,56294	0,33215	1,490080	1,491102	—1022	1,490157	— 77

III. Thiophen.

10°	0,49256	0,28708	1,529915	1,529366	+ 549	1,530478	—563
20°	0,49205	0,28734	1,523698	—	—	—	—
30°	0,49162	0,28764	1,517481	1,517936	— 455	1,516884	+597

IV. Fumarsäure-Aethyläther.

10°	0,41609	0,24906	1,442240	1,442315	— 75	1,443000	—760
20°	0,41616	0,24944	1,437800	—	—	—	—
30°	0,41611	0,24973	1,433360	1,433414	— 54	1,432768	+592

V. Fumarsäure-Propyläther.

10°	0,43179	0,25823	1,445310	1,445332	— 22	1,445947	—637
20°	0,43181	0,25855	1,441327	—	—	—	—
30°	0,43189	0,25889	1,437344	1,437272	+ 72	1,436667	+677

VI. Maleïnsäure-Methyläther.

t	(I) $\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	(II) $\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{(\mu_\alpha^2 + 2)d}$	μ_α beobachtet	μ_α berechnet nach I	Δ	μ_α berechnet nach II	Δ
10°	0,38090	0,22797	1,442716	1,442654	+ 62	1,443252	−536
20°	0,38085	0,22821	1,438632	—	—	—	—
30°	0,38072	0,22841	1,434548	1,434702	−154	1,434109	+439

VII. Maleïnsäure-Aethyläther.

10°	0,40949	0,24518	1,442031	1,442007	+ 24	1,442644	−613
20°	0,40947	0,24543	1,437796	—	—	—	—
30°	0,40920	0,24557	1,433561	1,433853	−292	1,433272	+289

VIII. Maleïnsäure-Propyläther.

10°	0,42860	0,25634	1,445032	1,444933	+ 99	1,445545	−513
20°	0,42850	0,25659	1,440922	—	—	—	—
30°	0,42837	0,25683	1,436812	1,436941	−129	1,436348	+464

IX. Mesaconsäure-Methyläther.

10°	0,40343	0,24046	1,456564	1,456502	+ 62	1,457112	−548
20°	0,40338	0,24074	1,452174	—	—	—	—
30°	0,40332	0,24102	1,447784	1,447846	− 62	1,447177	+607

X. Mesaconsäure-Aethyläther.

10°	0,42592	0,25433	1,450319	1,450485	−166	1,451184	−865
20°	0,42608	0,25476	1,445990	—	—	—	—
30°	0,42597	0,25502	1,441661	1,441772	−111	1,441134	+527

XI. Citraconsäure-Methyläther.

t	(I) $\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	(II) $\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{(\mu_\alpha^2+2)d}$	μ_α beobachtet	μ_α berechnet nach I	Δ	μ_α berechnet nach II	Δ
10°	0,39955	0,23925	1,448775	1,448627	+148	1,449258	−483
20°	0,40034	0,23947	1,444548	—	—	—	—
30°	0,40018	0,23968	1,440321	1,440495	−174	1,439884	+437

XII. Citraconsäure-Aethyläther.

10°	0,41790	0,24972	1,447994	1,447805	+189	1,448423	−429
20°	0,41773	0,24993	1,443799	—	—	—	—
30°	0,41762	0,25018	1,439604	1,439718	−114	1,439109	+495

XIII. Citraconsäure-Anhydrid.

10°	0,37570	0,22293	1,472085	1,471911	+174	1,472609	−524
20°	0,37564	0,22314	1,467747	—	—	—	—
30°	0,37551	0,22335	1,463409	1,463572	−163	1,462902	+507

XIV. Itaconsäure-Methyläther.

10°	0,39291	0,23496	1,445511	1,446004	−493	1,446731	−1220
20°	0,39335	0,23552	1,441264	—	—	—	—
30°	0,39340	0,23585	1,437017	1,436961	+ 56	1,436321	+ 696

XV. Itaconsäure-Aethyläther.

10°	0,41720	0,24985	1,440530	1,440225	+ 305	1,440839	− 309
20°	0,41691	0,25001	1,436143	—	—	—	—
30°	0,41665	0,24960	1,431756	1,432024	− 268	1,431420	+ 336

hinaus. Darnach erscheint es mir unzweifelhaft, dass wir sowohl den empirischen wie den theoretischen Ausdruck für das specifische Brechungsvermögen physikalisch nicht als constant ansehen dürfen.

4. Die Molecularrefraction.

Im Abschnitt II der vorliegenden Arbeit wurden die Beziehungen entwickelt, welche zwischen der Molecularrefraction und der chemischen Constitution flüssiger organischer Verbindungen bestehen, speciell sahen wir, dass die Molecularrefraction uns nach Brühl darüber Aufschluss zu geben vermag, ob in einem Körper doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen vorhanden ist. Wenn nun auch die an jener Stelle dargelegte Landolt-Brühl'sche Theorie nicht in allen Fällen sich als brauchbar erwiesen hat, besonders dann nicht, wenn wir es mit Körpern von sehr grosser Dispersion zu thun haben, und noch unter dem bis jetzt unbekannten Einfluss der Dispersion zu leiden scheint, so glaube ich doch auf die vorliegenden Substanzen die Theorie anwenden zu dürfen, weil dieselben eine verhältnissmässig geringe Dispersion besitzen. Wir wollen also im Folgenden versuchen, die chemische Structur unserer Isomerien zu erforschen.

Die Molecularrefraction einer Verbindung ist das Product aus dem Moleculargewicht und dem specifischen Brechungsvermögen. In dem vorigen Kapitel sahen wir, dass das specifische Brechungsvermögen bis auf drei Decimalen wirklich constant ist. Die Aenderung der vierten Decimale ist auf die zur Zeit übliche Genauigkeit des Werthes für die Molecularrefraction von geringem Einfluss, denn eine Aenderung von 10 Einheiten der vierten Decimale bewirkt bei dem grössten vorkommenden Moleculargewicht eine Aenderung von 0,2 in der Molecularrefraction; dieser Maximalwerth ist aber im Vergleich zu dem Refractionswerth für eine doppelte Kohlenstoffbindung sehr klein und für das Resultat ohne Bedeutung. Um nun zu erkennen, ob in einem Körper Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden sind, haben wir seine Molecularrefraction aus

den Beobachtungen für den Brechungsexponenten und die Dichte zu bestimmen und ferner dieselbe aus den Atomrefractionen der Elemente zu berechnen. Zur Ableitung der theoretischen d. h. der berechneten Molecularrefraction wurden die nachstehenden Atomrefractionen der Elemente, die im Gegensatz zu der früher mit R bezeichneten Molecularrefraction mit einem kleinen r bezeichnet sind, in Anwendung gebracht.

		r_α	r_A	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_A$
Einfach gebundener Kohlenstoff	C′	5,00	4,86	2,48	2,43
Wasserstoff	H	1,30	1,29	1,04	1,02
Einfach gebundener Sauerstoff .	O′	2,80	2,71	1,58	1,56
Aldehydisch gebundener Sauerstoff	O″	3,40	3,29	2,34	2,29
Einfach gebundener Schwefel . .	S′	14,10	13,53	7,87	7,65
Refraction der Aethylenbindung	|=	2,30	2,00	1,78	1,59

Die mit einem lateinischen r bezeichneten Werthe entsprechen der empirischen Formel $\frac{\mu-1}{d}$, die mit deutschem $\mathfrak{r}$ überschriebenen dem theorethischen Ausdruck $\frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)d}$. Es bezieht sich ferner α auf H_α, A auf den Cauchy'schen Grenzwerth.

Mit Ausnahme der Werthe für den Schwefel sind dieselben der Abhandlung Brühl's[1]) entnommen, die Atomrefractionen des Schwefels sind die von Nasini[2]) bestimmten.

Zur Erläuterung dieser Zusammenstellung erinnere ich daran, dass nach Brühl die mehrwerthigen Elemente je nach der Art ihrer Bindung eine mehrfache Atomrefraction besitzen. So hat z. B. der Sauerstoff der Carboxyl-

1) Brühl: Ann. d. Chemie 235, 1. 1886.
2) Nasini: Berl. Ber. 1882. 15, 2878.

gruppe $-C\overset{=O}{\underset{O-H}{}}$ eine doppelte Atomrefraction; das mit zwei Valenzen an den Kohlenstoff gebundene Atom O hat die unter O″, das einfach gebundene die unter O′ verzeichneten Atomrefractionen. Beispielsweise berechnet sich demnach die Molecularrefraction R_α der Fumarsäure $C_4H_4O_4$, wie folgt: Diese Verbindung enthält die Carboxylgruppe zweimal, wir erhalten also

$$\begin{aligned} R_\alpha(C_4H_4O_4) &= C_4r_\alpha + H_4r_\alpha + O'_2r_\alpha + O''_2r_\alpha \\ &= 4.5 + 4.1{,}3 + 2.2{,}8 + 2.3{,}4 \\ &= 37{,}6 \end{aligned}$$

Ergäbe nun die Beobachtung, dass $M_\alpha = R_\alpha$ wäre, so würde in der Fumarsäure keine doppelte Bindung vorhanden sein. Ist dagegen eine doppelte Bindung vorhanden, so wird speciell in diesem Falle $M_\alpha - R_\alpha = +2{,}3$.

Die auf diese Weise aus den oben mitgetheilten Werthen für die Atomrefractionen berechneten Molecularrefractionen finden wir in der Tabelle X. Dieselbe zerfällt in vier Abtheilungen. Die ersten beiden Abtheilungen beziehen sich auf die alte empirische Formel, die beiden letzten auf die neue theoretische Formel. In der ersten und dritten Abtheilung ist die Molecularrefraction aus dem rohen Brechungsindex μ_α des rothen Wasserstofflichtes abgeleitet; an Stelle dieses Index ist in der zweiten und vierten Abtheilung die Constante A der zweiconstantigen Dispersionsformel von Cauchy gesetzt worden. Jede Abtheilung zerfällt in 5 Columnen. Die erste Columne enthält das specifische Brechungsvermögen, die zweite die beobachtete Molecularrefraction, die dritte die berechnete Molecularrefraction, die vierte die Differenz Δ zwischen beiden und endlich die fünfte die Abweichung zwischen Δ und dem Werth für eine doppelte Kohlenstoffbindung. (Aethylenbindung bezeichnet mit |=).

Wir wollen nun zunächst die schon für einige Substanzen beobachtete Molecularrefraction mit meinen Resultaten vergleichen. Aus den im ersten Kapitel dieses Abschnittes mitgetheilten Beobachtungen von Perkin und

Tabelle

	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$ beob.	$P\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$ berechnet	Δ	$\Delta' = 2{,}30$	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$ beob.	$P\frac{A-1}{d}$ berechnet	
Tiophen	0,4920	41,33	39,30	+2,03	−0,27	0,4715	39,61	38,13	+1
Maleïnsäure-Methyläther	0,3808	54,84	52,80	+2,04	−0,26	0,3696	53,22	51,48	+1
Maleïnsäure-Aethyläther	0,4095	70,43	68,00	+2,43	+0,13	0,3980	68,46	66,36	+2
Fumarsäure-Aethyläther	0,4162	71,59	68,00	+3,59	+1,29	0,4028	69,28	66,36	+2
Maleïnsäure-Propyläther	0,4285	85,70	83,20	+2,50	+0,20	0,4169	83,38	81,24	+2
Fumarsäure-Propyläther	0,4318	86,36	83,20	+3,16	+0,86	0,4194	83,88	81,24	+2
Citraconsäure-Anhydrid	0,3756	42,07	39,80	+2,27	−0,03	0,3616	40,50	38,75	+1
Citraconsäure-Methyläther	0,4003	63,25	60,40	+2,85	+0,55	0,3880	61,30	58,92	+2
Itaconsäure-Methyläther	0,3933	62,14	60,40	+1,74	−0,56	0,3825	60,44	58,92	+1
Mesaconsäure-Methyläther	0,4034	63,74	60,40	+3,34	+1,04	0,3895	61,54	58,92	+2
Citraconsäure-Aethyläther	0,4187	77,88	75,60	+2,28	−0,02	0,4052	75,37	73,80	+1
Itaconsäure-Aethyläther	0,4169	77,54	75,60	+1,94	−0,36	0,4060	75,52	73,80	+1
Mesaconsäure-Aethyläther	0,4261	79,25	75,60	+3,65	+1,35	0,4123	76,69	73,80	+2
Itaconsäure-Methyläther (polym.)	0,3734	59,00	60,40	−1,40	—	0,3652	57,70	58,92	−1
Itaconsäure.Aethyläther (polym.)	0,3880	72,17	75,60	−3,43	—	0,3795	70,59	73,80	−3

Gladstone hat Brühl[1]) die Molecularrefractionen in Bezug auf die Constante A berechnet. Ich gebe dieselben hier neben den von mir für die betreffenden Substanzen gefundenen Werthen wieder.

	$P\left(\frac{A-1}{d}\right)$	
	(Brühl)	(Knops)
Citraconsäure-Methyläther	61,41	61,30
Mesaconsäure-Methyläther	61,43	61,54
Citraconsäure-Aethyläther	76,32	75,37
Mesaconsäure-Aethyläther	76,60	76,69

Bei der Vergleichung der Brechungsexponenten und Dichten dieser Aether war für den Citraconsäure-Aethyläther keine genügende Uebereinstimmung constatirt worden; naturgemäss fehlt dieselbe auch bei der Molecularrefraction dieses Aethers.

1) Brühl: Berl. Ber. 14, 2376. 1881.

Dichte

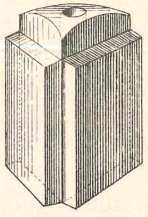
1,3164
1,3139
1,3131
1,3124
1,3112
1,3067
1,3036

Itaconsäure - Methyläther (polymerisirt).

1,2574
1,2565
1,2532
1,2549
1,2542
1,2518
1,2480

Itaconsäure - Aethyläther (polymerisirt).

12,2 12,3 14,3 15,4 17,4 17,8 20,3 20,9 22,5 23,1 24,9 25,7 27,6 28,4



nat. Grösse.

A. Henry, Univ. Lithogr. Bonn.

X.

=2,00 Δ'	$\frac{\mu_\alpha^2-1}{(\mu_\alpha^2+2)d}$	$\left(\frac{\mu_\alpha^2-1}{\mu_\alpha^2+2}\right)\frac{P}{d}$ beobachtet	berechnet	Δ	|=1,78 Δ'	$\frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$	$\left(\frac{A^2-1}{A^2+2}\right)\frac{P}{d}$ beobachtet	berechnet	Δ	|=1,59 Δ'
−0,52	0,2873	24,13	21,95	+2,18	+0,40	0,2772	23,28	21,45	+1,83	+0,24
−0,26	0,2282	32,86	31,04	+1,82	+0,04	0,2223	32,01	30,44	+1,57	−0,02
+0,10	0,2455	42,23	40,16	+2,07	+0,29	0,2394	41,18	39,38	+1,80	+0,21
+0,92	0,2494	42,90	40,16	+2,74	+0,96	0,2424	41,69	39,38	+2,31	+0,72
+0,14	0,2567	51,34	49,28	+2,06	+0,28	0,2506	50,12	48,32	+1,80	+0,21
+0,64	0,2585	51,70	49,28	+2,42	+0,64	0,2520	50,40	48,32	+2,08	+0,49
−0,25	0,2231	24,99	22,82	+2,17	+0,39	0,2159	24,18	22,37	+1,81	+0,22
+0,38	0,2395	37,84	35,60	+2,24	+0,46	0,2330	36,81	34,91	+1,90	+0,31
−0,48	0,2355	37,21	35,60	+1,61	−0,17	0,2299	36,32	34,91	+1,41	−0,18
+,062	0,2407	38,03	35,60	+2,43	+0,65	0,2335	36,89	34,91	+1,98	+0,39
−0,43	0,2499	46,48	44,72	+1,76	−0,02	0,2434	45,27	43,85	+1,42	−0,17
−0,28	0,2500	46,50	44,72	+1,78	0,00	0,2443	45,44	43,85	+1,59	0,00
+0,89	0,2548	47,39	44,72	+2,67	+0,89	0,2476	46,05	43,85	+2,20	+0,61
—	0,2203	34,81	35,60	−0,79	—	0,2162	34,16	34,91	−0,75	—
—	0,2291	42,61	44,72	−2,11	—	0,2249	41,83	43,85	−2,02	—

Für das Citraconsäure-Anhydrid musste umgekehrt aus demselben Grunde die Uebereinstimmung in der Molecularrefraction eine genügende werden. Schliesslich bliebe uns noch die von Kanonnikoff bestimmte Molecularrefraction des Itaconsäure-Aethyläthers zu betrachten. Kanonnikoff hat hierfür den Werth $P\left(\frac{A-1}{d}\right) = 73{,}82$ angegeben, der mit der berechneten Molecularrefraction $R_A = 73{,}80$ fast identisch ist. Aus dieser Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung schliesst Kanonnikoff mit Recht, dass in der Itaconsäure keine doppelte Kohlenstoffbindung vorhanden ist. Nun ist aber die zur Berechnung benutzte Constante A unter Benutzung von μ_α berechnet worden, für welchen Brechungsexponenten ich im ersten Kapitel dieses Abschnittes die grosse Wahrscheinlichkeit einer ungenauen Bestimmung nachgewiesen zu haben glaube. Den von Kanonnikoff gefundenen Werth 73,82 muss ich

in Folge dessen als zweifelhaft ansehen. Ich habe deshalb die aus μ_D und μ_β berechnete Constante A zur Bestimmung der Molecularrefraction benutzt und erhalten $P\left(\frac{A-1}{d}\right) =$ 75,09, einen Werth, der sich dem aus meinen Beobachtungen hervorgehenden Werthe sehr nähert. Die Differenz zwischen Beobachtung und Theorie wird dann $\Delta = 1{,}29$. Diese Differenz können wir aber mit weit grösserem Recht gleich 2 annehmen, als dem der Formel $\frac{A-1}{d}$ entsprechenden Werth für eine Aethylenbindung, als gleich Null, besonders wenn wir bedenken, dass dieser Werth durch die höchst wahrscheinlich schon eingetretene Polymerisation des Aethers zu klein ist. Es würde demnach auch nach den Beobachtungen Kanonnikoff's die Itaconsäure eine doppelte Bindung enthalten.

Wenden wir uns nun zu den in der Tabelle X enthaltenen Resultaten. Während bei den flüssigen Körpern die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung stets positiv sind, ist dieses bei den festen polymerisirten Itaconsäureäthern nicht der Fall. Es scheint mir jedoch verfrüht, aus dieser Erscheinung Schlüsse zu ziehen, da uns bis jetzt die chemische Natur der polymerisirten Aether noch vollständig unbekannt ist. Was nun die Differenzen zwischen der beobachteten und berechneten Molecularrefraction der flüssigen Substanzen anbelangt, so erreichen dieselben bei allen Körpern ohne Ausnahme den Werth für eine Kohlenstoffdoppelbindung. Dass die Differenz nur in einem einzigen Falle, bei dem Itaconsäure-Aethyläther und bei Anwendung der neuen theoretischen Formel mit dem Werth für eine Aethylenbindung identisch ist und sonst manchmal etwas kleiner, manchmal etwas grösser erscheint, liegt in der Natur der Sache; denn erstens ist die beobachtete Molecularrefraction von constanten Beobachtungsfehlern abhängig, wozu wir in erster Linie die eventuell nicht vollkommene Reinheit der Substanz rechnen müssen, und ferner ist die berechnete Molecularrefraction aus den Atomrefractionen der Elemente abgeleitet worden, für welche wir keine unbedingt richtigen Werthe, sondern nur Mittelwerthe be-

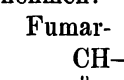
sitzen. Die Grösse dieser Abweichung finden wir je in der 5. Columne. Brühl gelangte, wie schon früher hervorgehoben wurde, bei seinen Untersuchungen zu dem Resultat, dass diese Abweichungen um so grösser waren, je grösser die Dispersion der betreffenden Substanz war. Aus der Columne XI der Tabelle VIII ersehen wir, dass in der Isomerie Fumar-Maleïnsäure die Fumarsäureäther die grössere Dispersion besitzen, und dass in der dreifachen Isomerie Mesacon-Citracon-Itaconsäure die Dispersion in der angeführten Reihenfolge abnimmt. Eine Betrachtung der Columne 5 unserer Tabelle X zeigt uns nun, dass die Abweichungen bei den Fumarsäureäthern bedeutend grösser sind, als bei den Maleïnsäureäthern, und dass ebenso die Abweichungen bei den Mesaconsäureäthern viel grösser sind, als bei den Citraconsäure- und Itaconsäureäthern, die sich in dieser Beziehung einander ähnlich verhalten. Die vorliegenden Beobachtungen liefern uns demnach eine Bestätigung des von Brühl gefundenen Resultats; sie scheinen mir ferner die schon wiederholt angeführte Ansicht zu rechtfertigen, dass die Fumarsäure zu der Maleïnsäure sich verhält, wie die Mesaconsäure zu der Citraconsäure.

Wenn wir nun die Abweichungen in den vier verschiedenen Abtheilungen mit einander vergleichen, oder mit andern Worten, wenn wir prüfen, welche Formel am besten geeignet ist, uns über die Bindungsweise der Kohlenstoffatome Aufschluss zu geben, so gelangen wir zu dem Resultat, dass die theoretische Formel und zwar die in Bezug auf den Cauchy'schen Grenzwerth als die hierzu geeignetste erscheint. Aber nicht allein diese Formel, sondern auch die drei übrigen beantworten die in der Einleitung aufgeworfene Frage dahin, dass in sämmtlichen untersuchten Substanzen eine doppelte Kohlenstoffbindung vorhanden ist.

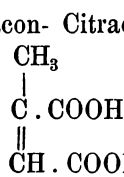
Die viel grösseren Differenzen bei der Fumarsäure und der Mesaconsäure, die allerdings nach Brühl durch die grössere Dispersion ihre Erklärung finden, scheinen mir jedoch auf eine Verschiedenheit in der Structur zwischen Fumarsäure und Maleïnsäure einerseits und Mesaconsäure und Citraconsäure andererseits hinzuweisen. Worin aber diese Verschiedenheit besteht, darüber vermag uns die

Brühl'sche Theorie, wenigstens in ihrer jetzigen Ausbildung, keinen Aufschluss zu geben. Bis die Theorie soweit ausgebildet ist, um auch feinere Unterscheidungen in der Structur erkennen zu lassen, müssen wir daher für die Fumarsäure und Maleïnsäure einerseits, und die Mesaconsäure und Citraconsäure andererseits dieselbe Structurformel annehmen:

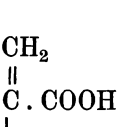
Fumar- Maleïnsäure.



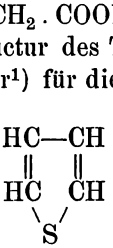
Mesacon- Citraconsäure.



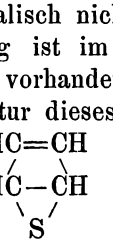
Für die Itaconsäure bleibt uns dann die folgende Structur:



Was nun endlich die Structur des Thiophens anbetrifft, so ist die von Victor Meyer[1]) für diesen Körper aufgestellte Structurformel:



wiederum vorausgesetzt, dass die Brühl'sche Theorie uns über die Anzahl der Kohlenstoffdoppelbindungen Aufschluss zu geben vermag, physikalisch nicht möglich. Nach der vorliegenden Untersuchung ist im Thiophen nur eine Kohlenstoffdoppelbindung vorhanden; darnach würde die folgende Formel die Structur dieses Körpers wiedergeben:



Ob aber diese Formel in der That der Structur des Thiophens entspricht, muss sich aus weiteren chemischen Untersuchungen ergeben.

1) Victor Meyer: Berl. Ber. 16, 1465. 1883.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Verhandlungen des naturhistorischen Vereines der preussischen Rheinlande

Jahr/Year: 1887

Band/Volume: 44

Autor(en)/Author(s): Knops Carl

Artikel/Article: Ueber die Molecularrefraction der Isomerien Funar- Maleinsäure, Mesacon-Citracon-

Itaconsäure und des Thiophens und ihre Beziehung zur chemischen Constitution dieser Substanzen 17-68