Hieraus ergibt sich, dass die Fläche, welche die Cylinder *A* und *B* verbindet und mit diesen zusammen die ganze Fläche constanten Potentials repräsentirt, in der Oberfläche der Metallplatte eine solche Brechung erleidet, dass sie in der Flüssigkeit mit der Grenzfläche einen sehr viel kleineren Winkel bildet als im Metall (Fig. 11). Der Uebergang vom Cylinder *B* zu dem Cylinder *A* wird somit durch eine in der Grenzfläche äusserst nahe dem Cylinder *B* sich anschliessenden Curve stattfinden, sodass sich für den Durchschnitt der Flächen constanten Potentials mit der *xz*-Ebene die in Fig. 12 angedeutete Form ergibt. Die analytische Bestimmung dieser Flächen dürfte mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft sein, und Gleiches gilt natürlich für die Ermittlung der durch die Gleichung $dV/dz = \text{const.}$ bestimmten Nobili'schen Ringe.

Göttingen, physik. Inst. Oct. 1882.

**IX. Fernere Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molecularrefraction flüssiger Verbindungen von ihrer chemischen Constitution;
von H. Schröder.**

§ 1. In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾, und ausführlich in einer der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München am 5. Nov. 1881 vorgelegten Abhandlung, abgedruckt in deren Sitzungsberichten, und daraus in diesen Annalen²⁾, habe ich nachgewiesen, dass sich sehr einfache Gesetze der Abhängigkeit der Molecularrefraction von der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeiten ergeben, wenn man, nach Landolt's und Brühls Vorgang, mit den empirischen Constanten $(\mu - 1)/\partial$, wo μ den Brechungsexponenten und ∂ die Dichtigkeit bezeichnet, die Molecularrefraction $P \cdot (\mu - 1)/\partial$ berechnet, in welcher P das Moleculargewicht der Verbindung ausdrückt.

1) Schröder, Berl. Ber. 14. p. 2483. 1881.

2) Schröder, Wied. Ann. 15. p. 639—675. 1882.

Die Herren A. Lorentz¹⁾ und L. Lorenz²⁾ sind auf theoretischem Wege, der erste durch Entwicklungen welche der electromagnetischen Lichttheorie, die zweite durch solche, welche der gewöhnlichen Aethertheorie entnommen sind, zu dem übereinstimmenden Resultate gelangt, dass der Werth $(\mu^2 - 1)/(\mu^2 + 2)\partial$ eine von der Temperatur unabhängige Constante sein müsse.

In einer der Kgl. Academie der Wissenschaften zu Berlin am 19. Jan. d. J. vorgelegten Abhandlung, reproducirt in Liebigs's Annalen³⁾, hat nun Landolt gezeigt, dass die theoretische Formel $(\mu^2 - 1)/(\mu^2 + 2)\partial$ zu ganz den nämlichen Regeln zwischen chemischer Zusammensetzung und Lichtbrechung führt, wie sie von ihm und von Brühl für den empirischen Ausdruck $(\mu - 1)/\partial$ aufgestellt worden sind.

Auch E. Wiedemann⁴⁾ macht darauf aufmerksam, dass man bei Untersuchungen über Brechungsverhältnisse die Lorenz'sche Constante zu Grund legen sollte.

Es war mir daher von grossem Werthe, zu prüfen, ob sich für die mit den Lorenz'schen Constanten berechneten Molecularrefractionen der Verbindungen auch die nämlichen einfachen Gesetzmässigkeiten ergeben würden, welche ich⁵⁾ für die mit den empirischen Constanten $(\mu - 1)/\partial$ berechneten nachgewiesen habe. Ueber das Resultat dieser Untersuchungen habe ich schon im April d. J.⁶⁾ eine vorläufige Mittheilung gegeben.

In der gegenwärtigen Abhandlung werde ich nun darlegen, dass die nach den Lorenz'schen Constanten berechneten Molecularrefractionen Schritt für Schritt, nur noch präciser und schärfer, zu den nämlichen Resultaten führen, zu welchen ich schon früher gelangt war. Ebenso ergibt sich, dass es vortheilhafter ist, die wirklich beobachteten Brechungsexponenten bei der Rechnung anzuwenden, wie

---

1) A. Lorentz, Wied. Ann. 9. p. 641. 1880.

2) L. Lorenz, Wied. Ann. 11. p. 70. 1880.

3) Landolt, Lieb. Ann. 213. p. 75—113. 1882.

4) E. Wiedemann, Berl. Ber. 15. p. 470. 1882.

5) Schröder, Wied. Ann. 15. p. 636—675. 1882.

6) Schröder, Berl. Ber. 15. p. 904—998. 1882.

schon L. Lorenz¹⁾ hervorgehoben hat, als den für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge daraus nach der Cauchy'schen Formel berechneten Exponenten A .

Ich werde daher die erwähnten Gesetze nachweisen für den wirklich beobachteten Strahl von grösster und von kleinster Wellenlänge, also für die rothe und für die violette Wasserstofflinie, und dabei die nach der Lorenz'schen Constanten berechnete Molecularrefraction $P \cdot (\mu^2 - 1) / (\mu^2 + 2) \partial$ für den rothen Wasserstoffstrahl μ_a mit $\text{Mr. } \mu_a^2$, für den violetten μ_v mit $\text{Mr. } \mu_v^2$ bezeichnen, die mit den Constanten $(\mu - 1) / \partial$ berechneten Molecularrefractionen aber entsprechend mit $\text{Mr. } \mu_a$ und $\text{Mr. } \mu_v$. Ich werde mich dabei zunächst, wie in meiner früheren Untersuchung, auf Benutzung der von Brühl²⁾ in sechs Tafeln zusammengestellten Werthe aus seinen und Landolt's Beobachtungen, da sie untereinander völlig vergleichbar sind, beschränken. Eine Beobachtung von Landolt bezeichne ich kurz durch Nebensetzung des Buchstaben L , eine solche von Brühl durch Nebensetzung von Br .

§ 2. Es ergeben sich für die Molecularrefraction $\text{Mr. } \mu^2$ ganz ebenso, wie für die $\text{Mr. } \mu$ die nachfolgenden sieben fundamentalen Thatsachen:

1. Das Refractionsmaass wächst im allgemeinen mit dem Molekulargewicht.

2. In jeder Verbindung hat das Carbonyl CO den nämlichen Einfluss auf die Molecularrefraction, wie das Methylen CH_2 .

3. Der Einfluss von O_2 , d. h. der zwei Atome Sauerstoff des Carboxyls einer Säure, und der Einfluss von O_2 eines Esters auf die Molecularrefraction ist ganz der nämliche, wie der Einfluss von CH_2 .

4. Die Gruppe OH_2 der Alkohole übt den nämlichen Einfluss aus wie CH_2 .

5. Der Einfluss des Sauerstoffatoms im Hydroxyl OH auf eine Verbindung ist der dritte Theil des Einflusses von CH_2 .

6. Aus dem Zusammenhange der erwähnten Thatsachen

1) Lorenz, Wied. Ann. 11. p. 98 u. 101. 1880.

2) Brühl, Lieb. Ann. 203. 1880.

folgt, dass in den gesättigten Verbindungen die Atomrefractionen des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des einwerthig verketteten Sauerstoffs einander gleich sind.

Nennt man diese Atomrefraction eine Refractionsstere, oder kurz eine Stere, so kommen also dem Kohlenstoff-, Wasserstoff- und einwerthig verketteten Sauerstoffatom je eine Stere, dem zweiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatom in CO aber zwei Steren zu.

Drückt man die Sterenzahl durch eine Zahl rechts oben neben dem Zeichen des Elementes, wie die Atomzahl durch eine Zahl rechts unten neben dem Zeichen des Elementes aus, so erhält man die Formeln, welche die Refractionsconstitution ausdrücken.

7. In den ungesättigten Verbindungen haben die mehrfach untereinander verketteten Kohlenstoffatome die Atomrefraction C_1^2 , also die doppelte von derjenigen, welche den einfach verketteten Kohlenstoffatomen eigen ist.

§ 3. Alle die oben erwähnten sieben Thatsachen lassen sich aus den Molecularrefractionen $Mr.\mu_a^2$ und $Mr.\mu_\gamma^2$ ganz ebenso ableiten, wie ich dies früher l. c. für die $Mr.\mu_A$ bewiesen habe.

Ich nehme Anstand, diese ganze Untersuchungsmethode für die neuen Werthe hier ebenso ausführlich vorzulegen. Ich halte es statt dessen für nützlicher und förderlicher, sämmtliche im § 1 näher bezeichnete Verbindungen, mit Angabe ihrer Refractionsconstitution nach ihrer Sterenzahl, und bei gleicher Sterenzahl nach ihrer Sterengrösse für den rothen Strahl μ_a geordnet, in zwei Tafeln mitzutheilen, deren erste nach Sterenzahl und Sterengrösse geordnet die Molecularrefractionen $Mr.\mu_a^2$ und $Mr.\mu_\gamma^2$ und $Mr.A^2$, deren zweite die Molecularrefractionen $Mr.\mu_a$ und $Mr.\mu_\gamma$ und $Mr.A$ enthält. In Bezug auf die Ableitung der Sterenzahl aus der chemischen Constitution muss ich auf meine erste Abhandlung l. c. verweisen, da sie völlig unverändert bleibt.

Ich kann alles Folgende viel kürzer darstellen, indem ich mich meist lediglich auf diese Tafeln zu beziehen und nicht alle Werthe zu reproduciren habe.

Tabelle I.

	Mr. μ_a^2	Mr. μ_z^2	Mr. A. ²
1. Methylalkohol	$C_1^1H_4^1O_1^1$	8,16 L. = $6 \times 1,360$	8,01 L. = $6 \times 1,335$.
2. Ameisensäure	$C_1^1H_2^1O_2^2$	8,52 L. = $6 \times 1,420$	8,34 L. = $6 \times 1,390$.
3. Ethylaldehyd	$C_2^2H_4^1O_2^2$	11,50 L. = $8 \times 1,438$	11,27 L. = $8 \times 1,409$.
4. Äthylalkohol	$C_2^2H_6^1O_1^1$	12,71 L. = $9 \times 1,412$	12,47 L. = $9 \times 1,386$.
5. Essigsäure	$C_2^2H_4^1O_2^2$	12,93 L. = $9 \times 1,437$	12,67 L. = $9 \times 1,408$.
6. Äthylenalkohol	$C_2^2H_6^1O_2^2$	14,33 L. = $10 \times 1,433$	14,07 L. = $10 \times 1,407$.
7. Propargylalkohol	$C_3^3H_4^1O_1^1$	14,83 Br. = $11 \times 1,348$	14,48 Br. = $11 \times 1,316$.
8. Propylaldehyd	$C_3^3H_6^1O_2^2$	15,93 Br. = $11 \times 1,448$	15,61 Br. = $11 \times 1,419$.
9. Acrolein	$C_3^3H_4^1O_2^2$	16,01 Br. = $11 \times 1,455$	15,43 Br. = $11 \times 1,403$.
10. Aceton	$C_3^3H_6^1O_2^2$	16,05 L. = $11 \times 1,459$	15,71 L. = $11 \times 1,428$.
11. Allylalkohol	$C_3^3H_6^1O_1^1$	16,85 Br. = $12 \times 1,404$	16,42 Br. = $12 \times 1,368$.
12. Propylalkohol	$C_3^3H_8^1O_1^1$	17,42 Br. = $12 \times 1,452$	17,09 Br. = $12 \times 1,424$.
13. Propionsäure	$C_3^3H_6^1O_2^2$	17,42 L. = $12 \times 1,452$	17,09 L. = $12 \times 1,424$.
14. Isopropylalkohol	$C_3^3H_8^1O_1^1$	17,44 Br. = $12 \times 1,453$	17,12 Br. = $12 \times 1,427$.
15. Äthylformiat	$C_3^3H_6^1O_2^2$	17,93 L. = $12 \times 1,494$	17,59 L. = $12 \times 1,466$.
16. Methylacetat	$C_3^3H_8^1O_2^2$	18,03 L. = $12 \times 1,503$	17,69 L. = $12 \times 1,474$.
17. Milchsäure	$C_3^3H_6^1O_3^3$	19,09 L. = $13 \times 1,468$	18,73 L. = $13 \times 1,441$.
18. Methylal	$C_3^3H_8^1O_2^2$	19,10 Br. = $13 \times 1,469$	18,75 Br. = $13 \times 1,442$.
19. Allylchlorid	$C_3^3H_5^1Cl_1^4$	20,91 Br. = $14 \times 1,451$	19,78 Br. = $14 \times 1,413$.
20. Glycerin	$C_3^3H_8^1O_3^3$	20,41 L. = $14 \times 1,458$	20,06 L. = $14 \times 1,433$.
21. Butylaldehyd	$C_4^4H_8^1O_2^2$	20,52 Br. = $14 \times 1,466$	20,11 Br. = $14 \times 1,436$.
22. Isobutylaldehyd	$C_4^4H_8^1O_2^2$	20,56 Br. = $14 \times 1,469$	20,15 Br. = $14 \times 1,439$.
23. Propylchlorid	$C_3^3H_7^1Cl_1^4$	20,75 Br. = $14 \times 1,482$	20,35 Br. = $14 \times 1,454$.
24. Äthylenchlorid	$C_2^2H_4^1Cl_2^8$	20,92 Br. = $14 \times 1,494$	20,49 Br. = $14 \times 1,464$.
25. Äthylidenchlorid	$C_2^2H_4^1Cl_2^8$	21,08 Br. = $14 \times 1,506$	20,64 Br. = $14 \times 1,474$.
26. Methacrylsäure	$C_4^4H_6^1O_3^3$	21,80 Br. = $15 \times 1,453$	21,17 Br. = $15 \times 1,411$.
27. Isobutylalkohol	$C_4^4H_{10}^1O_1^1$	21,96 L. = $15 \times 1,464$	21,55 L. = $15 \times 1,437$.

	Mr. μ_a^u	Mr. μ_γ^2	Mr. A. ²
28. Butylalkohol	$= C_4^4H_{10}^{10}O_1^1$	22,01 Br. = $15 \times 1,467$	21,60 Br. = $15 \times 1,440$.
29. Buttersäure	$= C_4^4H_8^8O_2^3$	22,01 L. = $15 \times 1,467$	21,60 L. = $15 \times 1,440$.
30. Isobuttersäure	$= \dots$	22,05 Br. = $15 \times 1,469$	21,61 Br. = $15 \times 1,441$.
31. Trimethylcarbinol	$= C_4^4H_{10}^{10}O_1^1$	22,09 Br. = $15 \times 1,473$	21,68 Br. = $15 \times 1,445$.
32. Acetylacetat	$= C_4^4H_8^8O_2^3$	22,14 L. = $15 \times 1,476$	21,72 L. = $15 \times 1,448$.
33. Essigsäureanhydrid	$= C_4^4H_6^6O_3^5$	22,27 L. = $15 \times 1,485$	21,83 L. = $15 \times 1,455$.
34. Acetyläther	$= C_4^4H_{10}^{10}O_1^1$	22,31 L. = $15 \times 1,487$	21,89 L. = $15 \times 1,459$.
35. Valerylen	$= C_5^5H_8^8$	24,16 Br. = $17 \times 1,421$	23,52 Br. = $17 \times 1,384$.
36. Propargyläthyläther	$= C_5^5H_8^8O_1^1$	24,54 Br. = $17 \times 1,444$	24,00 Br. = $17 \times 1,412$.
37. Propargylacetat	$= C_5^5H_6^6O_2^3$	24,57 Br. = $17 \times 1,445$	24,02 Br. = $17 \times 1,413$.
38. Amylen	$= C_5^5H_{10}^{10}$	24,64 Br. = $17 \times 1,449$	24,06 Br. = $17 \times 1,415$.
39. Isovaleraldehyd	$= C_5^5H_{10}^{10}O_1^2$	25,31 L. = $17 \times 1,489$	24,80 L. = $17 \times 1,459$.
40. Benzol	$= C_6^{12}H_6^6$	25,93 Br. = $18 \times 1,441$	24,99 Br. = $18 \times 1,388$.
41. Allylacetat	$= C_5^5H_8^8O_2^3$	26,26 Br. = $18 \times 1,459$	25,64 Br. = $18 \times 1,424$.
42. Allylälthyläther	$= C_5^5H_{10}^{10}O_1^1$	26,39 Br. = $18 \times 1,466$	25,76 Br. = $18 \times 1,431$.
43. Isoamylalkohol	$= C_5^5H_{12}^{12}O_1^1$	26,59 L. = $18 \times 1,477$	26,09 L. = $18 \times 1,449$.
	$= \dots$	26,62 Br. = $18 \times 1,479$	26,13 Br. = $18 \times 1,452$.
44. Isovaleriansäure	$= C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$	26,72 L. = $18 \times 1,484$	26,21 L. = $18 \times 1,456$.
45. Chloressigester	$= C_4^4H_7^7Cl^4O_2^3$	26,79 Br. = $18 \times 1,488$	26,28 Br. = $18 \times 1,460$.
46. Propylälthyläther	$= C_5^5H_{12}^{12}O_1^1$	26,79 Br. = $18 \times 1,488$	26,28 Br. = $18 \times 1,460$.
47. Methylbutyrat	$= C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$	26,79 L. = $18 \times 1,488$	26,29 L. = $18 \times 1,461$.
48. Propylacetat	$= \dots$	26,83 Br. = $18 \times 1,491$	26,32 Br. = $18 \times 1,462$.
49. Phenol	$= C_6^{12}H_6^6O_1^1$	27,75 L. = $19 \times 1,461$	26,72 L. = $19 \times 1,406$.
50. Äthylcarbonat	$= C_5^5H_{10}^{10}O_3^4$	28,22 Br. = $19 \times 1,485$	27,72 Br. = $19 \times 1,459$.
51. Diallyl	$= C_6^{10}H_{10}^{10}$	28,77 Br. = $20 \times 1,438$	27,99 Br. = $20 \times 1,400$.
52. Hexan	$= C_6^6H_{14}^{14}$	29,70 Br. = $20 \times 1,485$	29,14 Br. = $20 \times 1,457$.
53. Toluol	$= C_7^{13}H_8^8$	30,79 Br. = $21 \times 1,466$	29,71 Br. = $21 \times 1,415$.
54. Äthylbutyrat	$= C_6^6H_{12}^{12}O_2^3$	31,20 L. = $21 \times 1,486$	30,63 L. = $21 \times 1,459$.
55. Capronsäure	$= \dots$	31,22 L. = $21 \times 1,487$	30,62 L. = $21 \times 1,458$.

	Mr. μ_z	Mr. μ_z	Mr. μ_z
56. Acetylacetonat	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$	$\text{Br.} = 21 \times 1,493$	$30,50 \text{ Br.} = 21 \times 1,452.$
57. Methylisovalerianat	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$	$\text{L.} = 21 \times 1,498$	$30,85 \text{ L.} = 21 \times 1,469.$
58. Isoamylformiat	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$	$\text{L.} = 21 \times 1,508$	$31,06 \text{ L.} = 21 \times 1,479.$
59. Acetylchlorpropionat	$\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}_2$	$\text{Br.} = 21 \times 1,501$	$30,92 \text{ Br.} = 21 \times 1,478.$
60. Bittermandelöl	$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2$	$\text{L.} = 21 \times 1,513$	$30,29 \text{ L.} = 21 \times 1,442.$
61. Acetessigester	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	$\text{Br.} = 21 \times 1,519$	$31,22 \text{ Br.} = 21 \times 1,487.$
62. Acetylacetat	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\text{L.} = 21 \times 1,520$	$31,30 \text{ L.} = 21 \times 1,490.$
63. Benzylalkohol	$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2$	$\text{Br.} = 22 \times 1,465$	$31,14 \text{ Br.} = 22 \times 1,416.$
64. Paraketylhyd	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$	$\text{Br.} = 22 \times 1,478$	$31,85 \text{ Br.} = 22 \times 1,448.$
65. Acetal	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$	$\text{Br.} = 22 \times 1,495$	$32,27 \text{ Br.} = 22 \times 1,467.$
66. Acetylacetal	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\text{L.} = 22 \times 1,516$	$32,74 \text{ L.} = 22 \times 1,488.$
67. Salicylaldehyd	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2$	$\text{L.} = 22 \times 1,546$	$31,87 \text{ L.} = 22 \times 1,449.$
68. Oenanthal	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$	$\text{Br.} = 23 \times 1,487$	$33,56 \text{ Br.} = 23 \times 1,459.$
69. Oenanthesäure	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$	$\text{L.} = 24 \times 1,494$	$35,17 \text{ L.} = 24 \times 1,465.$
70. Acetylisovalerianat	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$	$\text{L.} = 24 \times 1,499$	$35,31 \text{ L.} = 24 \times 1,471.$
71. Acetylchlorbutyrat	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}_2$	$\text{Br.} = 24 \times 1,516$	$35,68 \text{ Br.} = 24 \times 1,487.$
72. Isoamylacetat	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$	$\text{L.} = 24 \times 1,540$	$36,25 \text{ L.} = 24 \times 1,510.$
73. Methylbenzoat	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2$	$\text{L.} = 25 \times 1,502$	$36,17 \text{ L.} = 25 \times 1,447.$
74. Methylberylketon	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\text{Br.} = 26 \times 1,503$	$38,30 \text{ Br.} = 26 \times 1,473.$
75. Methylsalicylsäure	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2$	$\text{L.} = 26 \times 1,532$	$37,98 \text{ L.} = 26 \times 1,461.$
76. Mesitylen	C_9H_9	$\text{Br.} = 27 \times 1,494$	$39,05 \text{ Br.} = 27 \times 1,446.$
77. Methylhexylcarbinol	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2$	$\text{L.} = 27 \times 1,494$	$39,59 \text{ L.} = 27 \times 1,466.$
78. Phenylpropylalkohol	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2$	$\text{Br.} = 28 \times 1,491$	$40,34 \text{ Br.} = 28 \times 1,441.$
79. Acetylbenzoat	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$	$\text{L.} = 28 \times 1,507$	$40,73 \text{ L.} = 28 \times 1,455.$
80. Isoamylisovalerianat	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2$	$\text{L.} = 33 \times 1,507$	$48,76 \text{ L.} = 33 \times 1,478.$
81. Hydrozimmisäureester	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$	$\text{Br.} = 34 \times 1,495$	$49,39 \text{ Br.} = 34 \times 1,453.$
82. Triäthylcitrat	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$	$\text{Br.} = 42 \times 1,532$	$63,08 \text{ Br.} = 42 \times 1,502.$
83. Tetraäthylcitrat	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_7$	$\text{Br.} = 48 \times 1,532$	$71,97 \text{ Br.} = 48 \times 1,498.$

Tabelle II.

	Mr. μ_a	Mr. μ_r	Mr. A.
1. Methylalkohol	$\text{C}_1\text{H}_5\text{O}_1^1$	$13,52 \text{ L.} = 6 \times 2,199$	$12,93 \text{ L.} = 6 \times 2,155.$
2. Aminsäure	$\text{C}_1\text{H}_5\text{O}_2^1$	$13,94 \text{ L.} = 6 \times 2,323$	$13,61 \text{ L.} = 6 \times 2,269.$
3. Acetylaldehyd	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^2$	$18,61 \text{ L.} = 8 \times 2,326$	$18,16 \text{ L.} = 8 \times 2,272.$
4. Acetylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_1^1$	$20,73 \text{ L.} = 9 \times 2,303$	$20,31 \text{ L.} = 9 \times 2,257.$
5. Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^2$	$21,15 \text{ L.} = 9 \times 2,350$	$20,69 \text{ L.} = 9 \times 2,299.$
6. Acetylenalkohol	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2^2$	$23,82 \text{ L.} = 10 \times 2,382$	$23,32 \text{ L.} = 10 \times 2,332.$
7. Acrolein	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_1^2$	$24,67 \text{ Br.} = 11 \times 2,243$	$25,31 \text{ Br.} = 11 \times 2,301.$
8. Propargylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_1^1$	$24,67 \text{ Br.} = 11 \times 2,243$	$24,01 \text{ Br.} = 11 \times 2,183.$
9. Propylaldehyd	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_1^2$	$26,00 \text{ Br.} = 11 \times 2,364$	$25,42 \text{ Br.} = 11 \times 2,311.$
10. Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_1^1$	$26,16 \text{ L.} = 11 \times 2,378$	$25,55 \text{ L.} = 11 \times 2,323.$
11. Allylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_1^1$	$27,88 \text{ Br.} = 12 \times 2,323$	$27,09 \text{ Br.} = 12 \times 2,258.$
12. Isopropylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_1^1$	$28,58 \text{ Br.} = 12 \times 2,382$	$27,99 \text{ Br.} = 12 \times 2,333.$
13. Propylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_1^2$	$28,60 \text{ Br.} = 12 \times 2,383$	$28,00 \text{ Br.} = 12 \times 2,333.$
14. Propionsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^2$	$28,62 \text{ L.} = 12 \times 2,385$	$28,01 \text{ L.} = 12 \times 2,334.$
15. Acetylformiat	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^1$	$29,23 \text{ L.} = 12 \times 2,436$	$28,61 \text{ L.} = 12 \times 2,384.$
16. Methylacetat	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2^1$	$29,41 \text{ L.} = 12 \times 2,451$	$28,78 \text{ L.} = 12 \times 2,398.$
17. Methylal	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2^2$	$31,08 \text{ Br.} = 13 \times 2,391$	$30,46 \text{ Br.} = 13 \times 2,343.$
18. Milchsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3^2$	$31,87 \text{ L.} = 13 \times 2,452$	$31,18 \text{ L.} = 13 \times 2,398.$
19. Allylchlorid	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_1^1$	$33,64 \text{ Br.} = 14 \times 2,403$	$32,63 \text{ Br.} = 14 \times 2,331.$
20. Isobutylaldehyd	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_1^2$	$33,64 \text{ Br.} = 14 \times 2,403$	$32,89 \text{ Br.} = 14 \times 2,349.$
21. Butylaldehyd	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_1^1$	$33,68 \text{ Br.} = 14 \times 2,406$	$32,93 \text{ Br.} = 14 \times 2,352.$
22. Propylchlorid	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_1^2$	$34,11 \text{ Br.} = 14 \times 2,436$	$33,36 \text{ Br.} = 14 \times 2,383.$
23. Glycerin	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3^2$	$34,39 \text{ L.} = 14 \times 2,456$	$33,70 \text{ L.} = 14 \times 2,407.$
24. Acetylenchlorid	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2^2$	$34,92 \text{ Br.} = 14 \times 2,494$	$34,10 \text{ Br.} = 14 \times 2,436.$
25. Äthylenchlorid	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2^1$	$34,94 \text{ Br.} = 14 \times 2,496$	$34,12 \text{ Br.} = 14 \times 2,437.$
26. Isobutylalkohol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_1^1$	$36,16 \text{ L.} = 15 \times 2,411$	$35,41 \text{ L.} = 15 \times 2,361.$
27. Acetylacetat	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2^2$	$36,22 \text{ L.} = 15 \times 2,415$	$35,46 \text{ L.} = 15 \times 2,364.$

	Mr. μ_a	Mr. μ_f	Mr. A.
28. Isobuttersäure	$\text{C}_4^1\text{H}_9^1\text{O}_2^3$	36,25 Br. = $15 \times 2,417$	35,48 Br. = $15 \times 2,365$.
29. Methacrylsäure	$\text{C}_4^2\text{H}_8^1\text{O}_2^3$	36,27 Br. = $15 \times 2,418$	35,07 Br. = $15 \times 2,338$.
30. Buttersäure	$\text{C}_4^3\text{H}_7^1\text{O}_2^3$	36,28 L. = $15 \times 2,419$	35,50 L. = $15 \times 2,367$.
31. Butylalkohol	$\text{C}_4^4\text{H}_{10}^1\text{O}_1^1$	36,28 Br. = $15 \times 2,419$	35,45 Br. = $15 \times 2,363$.
32. Trimethylcarbinol		36,30 Br. = $15 \times 2,420$	35,53 Br. = $15 \times 2,369$.
33. Äthyläther	$\text{C}_4^5\text{H}_{10}^1\text{O}_2^3$	36,31 L. = $15 \times 2,421$	35,53 L. = $15 \times 2,369$.
34. Essigsäureanhydrid	$\text{C}_4^6\text{H}_6^1\text{O}_3^3$	36,63 L. = $15 \times 2,442$	35,82 L. = $15 \times 2,388$.
35. Valerylen	$\text{C}_5^1\text{H}_8^1\text{O}_2^3$	39,85 Br. = $17 \times 2,344$	38,65 Br. = $17 \times 2,274$.
36. Anylon	$\text{C}_5^2\text{H}_{10}^1\text{O}_1^1$	40,35 Br. = $17 \times 2,374$	39,29 Br. = $17 \times 2,311$.
37. Propargyläthyläther	$\text{C}_5^3\text{H}_8^1\text{O}_1^1$	40,51 Br. = $17 \times 2,383$	39,50 Br. = $17 \times 2,324$.
38. Propargylacetat	$\text{C}_5^4\text{H}_6^1\text{O}_2^3$	40,75 Br. = $17 \times 2,397$	39,71 Br. = $17 \times 2,336$.
39. Isovaleraldehyd	$\text{C}_5^5\text{H}_{10}^1\text{O}_1^1$	41,60 L. = $17 \times 2,447$	40,68 L. = $17 \times 2,392$.
40. Allylacetat	$\text{C}_5^6\text{H}_8^1\text{O}_2^3$	43,30 Br. = $18 \times 2,406$	42,21 Br. = $18 \times 2,345$.
41. Allyläthyläther	$\text{C}_5^7\text{H}_{10}^1\text{O}_1^1$	43,35 Br. = $18 \times 2,408$	42,20 Br. = $18 \times 2,344$.
42. Propyläthyläther	$\text{C}_5^8\text{H}_{12}^1\text{O}_1^1$	43,80 Br. = $18 \times 2,433$	42,86 Br. = $18 \times 2,381$.
43. Isoamylalkohol		43,95 L. = $18 \times 2,441$	43,02 L. = $18 \times 2,390$.
		43,99 Br. = $18 \times 2,444$	43,06 Br. = $17 \times 2,392$.
44. Benzol	$\text{C}_6^1\text{H}_6^1\text{O}_2^3$	44,03 Br. = $18 \times 2,446$	42,16 Br. = $18 \times 2,342$.
45. Methylbutyrat	$\text{C}_5^2\text{H}_8^1\text{O}_2^3$	44,04 L. = $18 \times 2,447$	43,11 L. = $18 \times 2,395$.
46. Propylacetat	$\text{C}_5^3\text{H}_{10}^1\text{O}_2^3$	44,04 L. = $18 \times 2,447$	43,11 Br. = $18 \times 2,395$.
47. Isovaleriansäure		44,12 L. = $18 \times 2,451$	43,16 L. = $18 \times 2,398$.
48. Chloroessigsäure	$\text{C}_2^4\text{H}_3^1\text{Cl}_1^1\text{O}_2^3$	44,47 Br. = $18 \times 2,471$	43,51 Br. = $18 \times 2,417$.
49. Äthylcarbonat	$\text{C}_5^5\text{H}_{10}^1\text{O}_3^4$	46,31 Br. = $19 \times 2,439$	45,41 Br. = $19 \times 2,390$.
50. Diallyl	$\text{C}_5^6\text{H}_{10}^1\text{O}_1^1$	47,45 Br. = $20 \times 2,372$	45,99 Br. = $20 \times 2,300$.
51. Phenol	$\text{C}_6^7\text{H}_6^1\text{O}_1^1$	47,81 L. = $19 \times 2,516$	45,71 L. = $19 \times 2,406$.
52. Hexan	$\text{C}_6^8\text{H}_{14}^1\text{O}_1^1$	48,63 Br. = $20 \times 2,432$	47,59 Br. = $20 \times 2,380$.
53. Äthylbutyrat	$\text{C}_6^9\text{H}_{12}^1\text{O}_2^3$	51,41 L. = $21 \times 2,448$	50,33 L. = $21 \times 2,397$.
54. Capronsäure		51,70 L. = $21 \times 2,462$	50,56 L. = $21 \times 2,408$.
55. Methylisovalerianat		51,80 L. = $21 \times 2,467$	50,67 L. = $21 \times 2,413$.

	Mr. μ_a	Mr. μ_γ	Mr. A.
56. Acetylcrotonat	$= C_6^8 H_{10}^{10} O_2^3$	$54,15 \text{ Br.} = 21 \times 2,579$	$50,45 \text{ Br.} = 21 \times 2,402.$
57. Isoamylformiat	$= C_6^6 H_{12}^{12} O_2^3$	$53,64 \text{ L.} = 21 \times 2,554$	$51,06 \text{ L.} = 21 \times 2,431.$
58. Toluol	$= C_7^{13} H_8^8$	$54,95 \text{ Br.} = 21 \times 2,617$	$50,06 \text{ Br.} = 22 \times 2,384.$
59. Acetylchlorpropionat	$= C_5^5 H_9^{10} Cl_1^{10} O_2^3$	$53,75 \text{ Br.} = 21 \times 2,560$	$51,12 \text{ Br.} = 21 \times 2,434.$
60. Acetessigester	$= C_8^6 H_{10}^{10} O_3^5$	$54,50 \text{ Br.} = 21 \times 2,535$	$51,62 \text{ Br.} = 21 \times 2,458.$
61. Äthylencacetat	$= C_6^6 H_{10}^{10} O_4^5$	$54,46 \text{ L.} = 21 \times 2,593$	$51,79 \text{ L.} = 21 \times 2,466.$
62. Bittermandelöl	$= C_7^{13} H_6^{60} O_2^2$	$58,53 \text{ L.} = 21 \times 2,787$	$51,65 \text{ L.} = 21 \times 2,460.$
63. Paraldehyd	$= C_6^6 H_{12}^{12} O_3^4$	$54,83 \text{ Br.} = 22 \times 2,492$	$52,48 \text{ Br.} = 22 \times 2,385.$
64. Acetal	$= C_6^6 H_{14}^{14} O_2^2$	$55,36 \text{ Br.} = 22 \times 2,516$	$52,82 \text{ Br.} = 22 \times 2,401.$
65. Acetylloxalat	$= C_5^5 H_{10}^{10} O_4^6$	$56,79 \text{ Br.} = 22 \times 2,581$	$54,00 \text{ Br.} = 22 \times 2,455.$
66. Benzylalkohol	$= C_7^{13} H_8^{80} O_1^1$	$55,22 \text{ Br.} = 22 \times 2,517$	$53,16 \text{ Br.} = 22 \times 2,416.$
67. Salicylaldehyd	$= C_7^{13} H_6^{60} O_2^3$	$58,24 \text{ Br.} = 22 \times 2,647$	$54,53 \text{ L.} = 22 \times 2,479.$
68. Oenanthol	$= C_7^7 H_{11}^{11} O_1^2$	$64,82 \text{ L.} = 22 \times 2,946$	$55,59 \text{ Br.} = 23 \times 2,417.$
69. Äthylisovalerianat	$= C_7^7 H_{14}^{14} O_2^3$	$58,39 \text{ Br.} = 23 \times 2,539$	$55,59 \text{ Br.} = 23 \times 2,417.$
70. Oenanthisäure	$= C_7^7 H_{14}^{14} O_2^3$	$60,89 \text{ L.} = 24 \times 2,537$	$58,03 \text{ L.} = 24 \times 2,418.$
71. Äthylchlorbutyrat	$= C_6^6 H_{11}^{11} Cl_1^{10} O_2^3$	$61,22 \text{ L.} = 24 \times 2,551$	$58,19 \text{ L.} = 24 \times 2,425.$
72. Isoamylacetat	$= C_7^7 H_{14}^{14} O_2^3$	$62,15 \text{ Br.} = 24 \times 2,590$	$59,10 \text{ Br.} = 24 \times 2,463.$
73. Methylbenzoat	$= C_8^{14} H_8^{80} O_2^3$	$62,66 \text{ L.} = 24 \times 2,611$	$59,70 \text{ L.} = 24 \times 2,487.$
74. Methylhexylketon	$= C_8^8 H_{16}^{16} O_1^2$	$67,61 \text{ L.} = 25 \times 2,704$	$61,30 \text{ L.} = 25 \times 2,452.$
75. Methylsalicylsäure	$= C_8^{14} H_8^{80} O_3^4$	$66,56 \text{ Br.} = 26 \times 2,560$	$63,29 \text{ Br.} = 26 \times 2,434.$
76. Methylhexylcarbinol	$= C_9^9 H_{18}^{18} O_1^1$	$73,06 \text{ L.} = 26 \times 2,810$	$64,59 \text{ L.} = 26 \times 2,484.$
77. Mesitylen	$= C_9^{15} H_{12}^{12}$	$68,86 \text{ Br.} = 27 \times 2,550$	$65,57 \text{ Br.} = 27 \times 2,429.$
78. Phenylpropylalkohol	$= C_9^{15} H_{12}^{12} O_1^1$	$71,54 \text{ Br.} = 27 \times 2,650$	$65,75 \text{ Br.} = 27 \times 2,435.$
79. Äthylbenzoat	$= C_9^{15} H_{10}^{10} O_2^3$	$75,33 \text{ Br.} = 28 \times 2,690$	$68,79 \text{ Br.} = 28 \times 2,457.$
80. Isoamylisovalerianat	$= C_{10}^{10} H_{20}^{20} O_2^3$	$75,55 \text{ L.} = 28 \times 2,698$	$68,82 \text{ L.} = 28 \times 2,458.$
81. Hydrozimmtsäurester	$= C_{11}^{17} H_{14}^{14} O_2^3$	$84,56 \text{ L.} = 33 \times 2,562$	$80,48 \text{ L.} = 33 \times 2,439.$
82. Triäthylcitrat	$= C_{12}^{12} H_{20}^{20} O_7^{10}$	$89,95 \text{ Br.} = 34 \times 2,646$	$83,32 \text{ Br.} = 34 \times 2,451.$
83. Tetraethylcitrat	$= C_{14}^{14} H_{24}^{24} O_7^{10}$	$110,71 \text{ Br.} = 42 \times 2,636$	$105,09 \text{ Br.} = 42 \times 2,502.$
			$119,97 \text{ Br.} = 48 \times 2,499.$

Von den Chlorverbindungen nehme ich nur diejenigen auf, welche ein Chloratom zugleich mit Wasserstoff an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten. Das Chloratom hat in denselben die Refractionsconstitution Cl_1^4 , d. h. es trägt vier Steren zur Molecularrefraction bei. Anderen Chlorverbindungen muss ich eine besondere Untersuchung widmen. Die Brom-, Jod- und Stickstoffverbindungen sind von Brühl bis jetzt nur in sehr geringer Zahl untersucht; ich lasse sie vorerst unberührt, denn es liegen noch zu wenige streng vergleichbare Beobachtungen vor, um die dabei auftretenden besonderen Beziehungen mit genügender Sicherheit zu ermitteln. (S. Tabelle I und II p. 152—157.)

§ 4. In Betreff der Tafel I, welche $\text{Mr.}\mu_a^2$ und $\text{Mr.}\mu_r^2$ und $\text{Mr.}A^2$ enthält, muss ich auf die höchst werthvolle Thatsache aufmerksam machen, dass für $\text{Mr.}\mu_a^2$ jede Substanz an ihrem Platze in der ganzen Reihe steht. Für jede Substanz ist die ihrer chemischen Constitution entsprechende, nach den oben (§ 2) erwähnten Gesetzen aus den Atomrefractionen der Elemente sich ergebende Sterenzahl angenommen; gleichwohl ergibt sich, dass keine Substanz, auch wenn sie n relativ grösste Steren hat, übergreift, d. h. eine Molecularrefraction $\text{Mr.}\mu_a^2$ darbietet, welche grösser ist, als diejenige einer Substanz von $n + 1$ relativ kleinsten Steren. Es wird daher in Zukunft leicht sein, jede neu beobachtete Substanz an ihrer richtigen Stelle einzuordnen, sodass über ihre Refractionsconstitution und, dieser entsprechend, ihre chemische Constitution, soweit ein Zusammenhang zwischen beiden bisher schon ermittelt ist, ein Zweifel nicht übrig bleibt.

Für $\text{Mr.}\mu_r^2$ greifen nur über: Bittermandelöl, Salicylaldehyd und Methylsalicylsäure, welchen eine ungewöhnlich grosse Dispersion angehört.

Weil für $\text{Mr.}\mu_a^2$ des rothen Strahls jede Substanz an ihrem richtigen Platze steht, ist ersichtlich, dass es für die nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Kohlenverbindungen nicht nöthig ist, auf die Molecularrefraction für den idealen Strahl A von unendlicher Wellenlänge zurückzugreifen; doch werde ich § 22 nachweisen, dass es für die aromatischen Verbindungen bei

gewissen Untersuchungen dennoch recht nützlich ist, auch Mr. A² in Betracht zu ziehen.

Minder entsprechend für die aromatischen Substanzen erweisen sich Mr. μ_a und Mr. μ_r der zweiten Tafel. Während für Mr. μ_a^2 (Tafel I) keine einzige, auch keine aromatische Substanz, ungeachtet ihrer grossen Dispersion, in ihrem Werthe über die folgende, eine Stere mehr enthaltende Gruppe übergreift, ist dies für Mr. μ_a (Tafel II) schon bei dreien: dem Phenol, dem Bittermandelöl und der Methylsalicylsäure, und bei dem Salicylaldehyd wenigstens sehr nahe der Fall.

Es ist hierdurch constatirt, dass die Lorenz'schen Constanten den Vorzug verdienen, für welche sich überhaupt viele Gesetzmässigkeiten entschieden genauer herausstellen. Es hängt dies damit zusammen, dass, wie schon Landolt l. c. hervorgehoben hat, sowohl die μ -Formeln als die μ^2 -Formeln der Bedingung der Constanz bei verschiedenen Temperaturen der Beobachtung nur annähernd entsprechen, indem die μ -Formeln mit steigender Temperatur abnehmende, die μ^2 -Formeln dagegen, jedoch in viel minderem Grade, zunehmende Werthe ergeben. Im Nachfolgenden werde ich vielfach nachweisen, dass es gerade aus diesem Grunde sehr werthvoll, ja nothwendig ist, die nach beiden Formeln berechneten Molecularrefractionen in Betracht zu ziehen.

I. Das Refractionsmaass homologer Substanzen wächst im allgemeinen mit dem Moleculargewicht.

§ 5. Die mit den Lorenz'schen Constanten berechneten Molecularrefractionen geben in dieser Beziehung ganz das gleiche Resultat, wie die mit den μ -Constanten berechneten Werthe; siehe meine erste Abhandlung.¹⁾ Da diese fundamentale Thatsache von so grosser Bedeutung ist, gebe ich die Belege für dieselbe ausführlich. Vergleicht man die Molecularrefraction der in ihrer Zusammensetzungsdifferenz um CH₂ fortschreitenden Glieder von Reihen homologer Verbindungen, so ergibt sich:

---

1) Schröder, Wied. Ann. 15. p. 642--644. 1882.

A. Für die normalen Säuren.

	Δ	Δ
1. { Ameisensäure	Mr. $\mu_a^2 = 8,52$ L. } 4,41.	Mr. $\mu_\gamma^2 = 8,75$ L. } 4,50.
{ Essigsäure	" " = 12,93 L. } 4,49.	" " = 13,25 L. } 4,59.
{ Propionsäure	" " = 17,42 L. } 4,59.	" " = 17,84 L. } 4,71.
{ Buttersäure	" " = 22,01 L. }	" " = 22,55 L. }

B. Für die normalen Alkohole.

	Δ	Δ
2. { Methylalkohol	Mr. $\mu_a^2 = 8,16$ L. } 4,55.	Mr. $\mu_\gamma^2 = 8,35$ L. } 4,65.
{ Aethylalkohol	" " = 12,71 L. } 4,71.	" " = 13,00 L. } 4,83.
{ Propylalkohol	" " = 17,42 Br. } 4,59.	" " = 17,83 Br. } 4,70.
{ Butylalkohol	" " = 22,01 Br. }	" " = 22,53 Br. }

Hier wächst das Refraktionsmaass am raschesten vom zweiten zum dritten Glied.

C. Für die Aldehyde.

	Δ	Δ
3. { Aethylaldehyd	Mr. $\mu_a^2 = 11,50$ L. } 4,43.	Mr. $\mu_\gamma^2 = 11,81$ L. } 4,53.
{ Propylaldehyd	" " = 15,93 Br. } 4,59.	" " = 16,34 Br. } 4,70.
{ Butylaldehyd	" " = 20,52 Br. }	" " = 21,04 Br. }

D. Für die Acetate.

	Δ	Δ
4. { Methylacetat	Mr. $\mu_a^2 = 18,03$ L. } 4,11.	Mr. $\mu_\gamma^2 = 18,47$ L. } 4,20.
{ Aethylacetat	" " = 22,14 L. } 4,69.	" " = 22,67 L. } 4,80.
{ Propylacetat	" " = 26,83 Br. }	" " = 27,47 Br. }

E. Für die Aethylester.

	Δ	Δ
5. { Aethylformiat	Mr. $\mu_a^2 = 17,93$ L. } 4,21.	Mr. $\mu_\gamma^2 = 18,37$ L. } 4,30.
{ Aethylacetat	" " = 22,14 L. } $2 \times 4,53.$	" " = 22,67 L. } $2 \times 4,60.$
{ Aethylbutyrat	" " = 31,20 L. }	" " = 31,95 L. }

F. Für die Aethylchlorester.

	Δ	Δ
6. { Aethylchloracetat	Mr. $\mu_a^2 = 26,79$ Br. } 4,74.	Mr. $\mu_\gamma^2 = 27,44$ Br. } 4,87.
{ Aethylchlorpropionat	" " = 31,53 Br. } 4,76.	" " = 32,31 Br. } 4,98.
{ Aethylchlorbutyrat	" " = 36,39 Br. }	" " = 37,29 Br. }

In all diesen sechs bis jetzt vergleichbaren Gruppen ist ein Wachsen der Differenz mit dem Moleculargewicht nachgewiesen.

§ 6. Vergleicht man die Zunahme der Molecularrefraction für einen Mehrgehalt an einem Sauerstoffatom, so ergibt sich für die Säuren und Aldehyde:

		J		J
1. {	Essigsäure	Mr. $\mu_a^2 = 12,93$ L.	1,43.	Mr. $\mu_r^2 = 13,25$ L.
	Aethylaldehyd	„ „ = 11,50 L.		„ „ = 11,81 L.
2. {	Propionsäure	Mr. $\mu_a^2 = 17,42$ L.	1,49.	Mr. $\mu_r^2 = 17,84$ L.
	Propylaldehyd	„ „ = 15,93 Br.		„ „ = 16,34 Br.
3. {	Buttersäure	Mr. $\mu_a^2 = 22,05$ Br.	1,53.	Mr. $\mu_r^2 = 22,59$ Br.
	Butylaldehyd	„ „ = 20,52 Br.		„ „ = 21,04 Br.

Die Differenzen wachsen mit dem Moleculargewicht. Die vorstehende lehrreiche Beziehung stellt überdies ausser Zweifel, dass die Zunahme des Refraktionsmaasses mit dem Moleculargewicht sich nicht nur auf einzelne Bestandtheile einer Verbindung, sondern auf die Gesammtheit und auf jedes Atom derselben erstreckt, und das Nämliche folgt aus dem nachstehenden Paragraphen sieben.

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

		J		J
1. {	Aethylchloracetat	Mr. $\mu_a^2 = 26,79$ Br.	4,65.	Mr. $\mu_r^2 = 27,44$ Br.
	Aethylacetat	„ „ = 22,14 L.		„ „ = 22,67 L.
2. {	Aethylchlorbutyrat	Mr. $\mu_a^2 = 36,39$ Br.	5,19.	Mr. $\mu_r^2 = 37,29$ Br.
	Aethylbutyrat	„ „ = 31,20 L.		„ „ = 31,95 L.

Die Differenzen wachsen mit dem Moleculargewicht.

Alle vorstehenden Thatsachen drücken die nämliche Gesetzmässigkeit aus. Die irrige Annahme von constanten Einflüssen der Elementaratome auf die Molecularrefraction ist aufzugeben. Man muss der Wahrheit die Ehre geben und anerkennen, dass sich die schon von Janovsky¹⁾ hervorgehobene Thatsache bestätigt: die Atomrefraction der Elemente in ihren Verbindungen ist in engen Grenzen variabel und abhängig von der Qualität und Quantität der im Molecul vorhandenen Atome.

Die Gesetze dieser Abhängigkeit zu ermitteln ist die Aufgabe fernerer Forschungen, und sehr wesentliches wird dazu im Folgenden schon beigetragen werden.

1 Janovsky, Wien. Ber. S1. p. 539—553. 1880.

II. Metamere Substanzen, bei gleicher Temperatur, haben nicht völlig gleiche, sondern nur sehr genähert gleiche Molecularrefraction.

§ 8. Die Annahme constanter Einflüsse der Elementaratome gründet sich einerseits auf die Annahme constanter Differenzen der Molecularrefraction bei gleicher Zusammensetzungsdifferenz; diese findet aber nach dem Vorausgehenden nicht statt. Sie gründet sich andererseits auf die Annahme der Gleichheit der Molecularrefraction metamerer Substanzen von gleicher Inanspruchnahme der Valenz der Atome (Brühl). Aber auch diese Annahme ist nicht haltbar, da sich ganz regelmässige Unterschiede in der Molecularrefraction metamerer Substanzen unzweifelhaft herausstellen. Es ist dies zunächst zu erkennen für die zwei Gruppen: A. Säuren und metamere Ester; B. Normal- und Iso- oder Secundärverbindungen.

A. Säuren und metamere Ester.

§ 9. Wie nach Tafel I unmittelbar ersichtlich, ist $\text{Mr. } \mu_a^2$ und $\text{Mr. } \mu_\gamma^2$ und $\text{Mr. } A^2$:

für Propionsäure	etwas	kleiner	als	für Aethylformiat	und Methylacetat,
„ Buttersäure	„	„	„	„	Aethylacetat,
„ Valeriansäure	„	„	„	„	Methylbutyrat und Propylacetat,
„ Capronsäure	„	„	„	„	Methylvalerianat u. Amylformiat,
„ Oenanthsäure	„	„	„	„	Aethylvalerianat und Amylacetat.

Es liegt hierdurch klar vor Augen, dass für die μ^2 -Formel das Refractionsmaass der Ester um einen geringen Betrag grösser beobachtet ist, als das der metameren Säuren.

Bedenkt man aber, dass, wie Landolt l. c. hervorgehoben hat, die μ^2 -Formel Werthe liefert, welche mit steigender Temperatur sich etwas vergrössern, so führt die eben nachgewiesene Thatsache zu einer sehr bemerkenswerthen theoretischen Folgerung.

Da die Säuren um einige 40° höher siedend, als die ihnen isomeren Ester, so musste man, wenn man die Säuren und Ester bei correspondirenden Temperaturen, d. h. bei gleicher Spannkraft ihrer Dämpfe, also in streng vergleichbaren Zu-

ständen, beobachten wollte, die Molecularrefraction der Säuren bei höheren Temperaturen messen, als diejenige der Ester. Dann würde sich aber μ^2 der Säuren etwas grösser und voraussichtlich derjenigen ihrer isomeren Ester wirklich völlig gleich ergeben.

Man wird hierdurch zu der Folgerung geführt, dass die oben dargelegten Ungleichheiten lediglich eine Folge davon sind, dass die μ^2 -Formel für verschiedene Temperaturen nur genähert constante Werthe gibt, und dass die Säuren und ihre isomeren Ester, bei correspondirenden Temperaturen beobachtet, wirklich gleiche Molecularrefraction ergeben würden.

§ 10. Ist diese Folgerung berechtigt, so müssen aber die mit der μ -Formel berechneten Molecularrefractionen, weil sie mit steigender Temperatur etwas abnehmen, bei gleicher Temperatur gemessen, für die Säuren etwas grössere Werthe darbieten als für die Ester.

Dies bestätigt sich in der That, wie aus Tafel II unmittelbar ersichtlich ist, denn hier ist μ_a und μ_r , und ebenso auch μ :

für Buttersäure	etwas grösser als	für Aethylacetat und Propylacetat,
„ Valeriansäure	„ „ „ „	Methylbutyrat und Propylacetat,
„ Capronsäure	„ „ „ „	Aethylbutyrat,
„ Oenanthsäure	„ „ „ „	Aethylvalerianat.

Es geht aus vorstehenden Beziehungen die Regel wohl unzweifelhaft hervor. Wenn ein einzelner Ester damit nicht übereinstimmt, kann das nicht auffallen, weil die Differenzen die Grenzen der Beobachtungsfehler kaum übersteigen. Nur für das erste Paar: die Propionsäure und ihre metameren Ester findet das gleiche Verhältniss nicht statt aus Grund eines besonderen Verhaltens der Anfangsglieder der Reihen homologer Substanzen, hier der Formiate und der Methyl-ester, worauf ich hier nicht näher eingehen will.

Für die Säuren und ihre metameren Ester geht also aus vorstehenden Beziehungen wenigstens von der Buttersäure ab hervor, dass sie, bei entsprechenden Temperaturen gemessen, wirklich gleiche Molecularrefraction darbieten würden.

B. Normalverbindungen und ihre Metameren.

§ 11. Zu ganz analogen Schlüssen führt die aufmerksame Erwägung der Mr. der Normalverbindungen und ihrer Metameren. Aus Tafel I ist unmittelbar ersichtlich, dass Mr. μ_a^2 und Mr. μ_7^2 , und ebenso Mr. A^2 :

für Propylalkohol	etwas kleiner ist als für Isopropylalkohol,
„ Butylaldehyd	„ „ „ „ „ Isobutylaldehyd,
„ Aethylenchlorid	„ „ „ „ „ Aethylidenchlorid,
„ Butylalkohol	„ „ „ „ „ Trimethylcarbinol,
„ Buttersäure	„ „ „ „ „ Isobuttersäure.

Wenn es für Butylalkohol und Isobutylalkohol nicht eintrifft, so liegt es wohl nur daran, dass das letztere Präparat, wie schon Brühl¹⁾ bemerkt hat, nicht völlig rein war. Für alle genannten Paare liegt der Siedepunkt der Normalverbindung höher; nur Propylaldehyd und Aceton, welche in nämlichen Verhältniss stehen, machen davon eine Ausnahme. Weil das Aceton höher siedet, wäre zu erwarten, dass seine Mr. μ^2 etwas kleiner sei als diejenige des Propylaldehyds, sie ist aber sehr wenig grösser beobachtet worden. Mit Ausnahme des Propylaldehyds und Acetons, welche wieder zu den Anfangsgliedern ihrer Reihen gehören, sind also alle in § 9 und 10 angewendeten Schlüsse auch hier gültig. Die Mr. der Normalverbindung müsste bei höherer Temperatur beobachtet werden, wenn sich die Temperaturen entsprechen sollten; sie würde dann etwas grösser und derjenigen der metameren gleich gefunden werden.

Ist der Schluss berechtigt, so muss auch hier die für die μ -Formel berechnete Mr. sich für die Normalverbindung etwas grösser ergeben, weil sie mit zunehmender Temperatur abnimmt. In der That ist dies der Fall, wie man für Mr. μ_a und Mr. μ_7 und ebenso Mr. A unmittelbar ersieht. Denn es ist Mr. μ_a und Mr. μ_7 und ebenso Mr. A :

für Propylalkohol	etwas grösser als für Isopropylalkohol,
„ Butylaldehyd	„ „ „ „ „ Isobutylaldehyd,
„ Aethylenchlorid	„ „ „ „ „ Aethylidenchlorid,
„ Butylalkohol	„ „ „ „ „ Isobutylalkohol,
„ Buttersäure	„ „ „ „ „ Isobuttersäure.

1) Brühl, Lieb. Ann. 203. Nr. 282. 1880.

Das höher siedende Aceton hat auch eine etwas grössere Mr. als der Propylaldehyd, obwohl es nicht die normale Verbindung ist. Da die Differenzen kaum die Fehlergrenzen der Beobachtung überschreiten, kann es der Regel keinen Eintrag thun, wenn dieselbe nur für Butylalkohol und Trimethylcarbinol nicht eintrifft.

Es ist demnach der Schluss berechtigt: Bei correspondirenden Temperaturen beobachtet, haben die Normalverbindungen und ihre Metameren aller Wahrscheinlichkeit nach völlig gleiche Molecularrefraction.

Die vorstehenden theoretisch sehr werthvollen Resultate haben sich nur ergeben können, weil die Beobachtungen von Landolt und Brühl von bewunderungswürdiger Genauigkeit sind. Die hier angewendete Schlussweise über das Verhalten bei correspondirenden Temperaturen wird sich noch fernerhin bewähren und nützlich erweisen. Sie liefert zugleich den Nachweis, wie werthvoll, ja nothwendig es ist, sowohl Mr. μ als Mr. μ^2 in Betracht zu ziehen. Schon Landolt hat am Schlusse der erwähnten Abhandlung darauf hingewiesen, „dass man nunmehr im Stande ist, die optisch-chemischen Rechnungen auf zwei Arten auszuführen, welche sich controliren.“ Das Obige lehrt, dass sie sich auch ergänzen.

III. Die Atomrefractionen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff stehen in einfachen Verhältnissen.

§ 12. Es geht diese fundamentale Thatsache aus der ganzen Reihe der nachfolgenden Untersuchungen mit voller Sicherheit hervor.

IV. In jeder Verbindung hat CO den nämlichen Einfluss auf die Mr. wie CH_3 .

§ 13. Aus beiden Tafeln ist unmittelbar ersichtlich, dass die Molecularrefractionen der nachfolgenden Paare entweder völlig identisch sind oder sich doch äusserst nahe liegen:

1. { Propionsäure	= $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.	2. { Buttersäure	= $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.
Propylalkohol	= $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.	Butylalkohol	= $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

3. { Isobuttersäure = $C_4H_8O_2$.	4. { Valeriansäure = $C_5H_{10}O_2$.
{ Isobutylalkohol = $C_4H_{10}O$.	{ Amylalkohol = $C_5H_{12}O$.
5. { Aethylacetat = $C_4H_8O_2$.	6. { Propylacetat = $C_5H_{10}O_2$.
{ Aethyläther = $C_4H_{10}O$.	{ Propyläthyläther = $C_5H_{12}O$.
7. { Allylacetat = $C_5H_8O_2$.	8. { Propargylacetat = $C_5H_8O_2$.
{ Allyläthyläther = $C_5H_{10}O$.	{ Propargyläthyläther = C_5H_8O .
9. { Aethylbenzoat = $C_9H_{10}O_2$.	10. { Milchsäure = $C_3H_4O_3$.
{ Phenylpropylalkohol = $C_9H_{12}O$.	{ Methylal = $C_3H_8O_2$.
11. { Essigsäureanhydrid = $C_4H_6O_3$.	
{ Aethylacetat = $C_4H_8O_2$.	

Für Milchsäure und Methylal Nr. 10 bestätigen sich wieder die Schlüsse von § 9 und 10. Für die höher kochende Milchsäure erscheint $Mr.\mu^2$ etwas kleiner, $Mr.\mu$ aber etwas grösser als für Methylal. Bei correspondirenden Temperaturen beobachtet, würden also beide wohl völlig gleiche $Mr.$ darbieten.

Wenn die $Mr.$ für Ameisensäure etwas grösser sich ergibt, als diejenige für Methylalkohol, und, jedoch in viel minderem Grade, die $Mr.$ von Essigsäure etwas grösser als diejenige von Aethylalkohol, so darf man bei der völligen Gleichheit von $Mr.\mu^2$ für alle übrigen Säuren und Alkohole Nr. 1 bis 4 und für die Ester und Aether Nr. 5 bis 8 daraus nicht schliessen, dass CO einen durchschnittlich etwas grösseren Einfluss übe, als CH_2 , sondern, nachdem die gesetzmässige Veränderlichkeit des Refraktionsmaasses nachgewiesen ist, gibt man den Thatsachen einen richtigen Ausdruck nur dadurch, dass man anerkennt: Das Refraktionsmaass der Alkohole ist anfangs niedriger, wächst aber rascher und wird schon vom dritten Glied an demjenigen der Säuren gleich.¹⁾

V. In den Säuren und Estern hat O_2 , und in den Alkoholen hat HOH den nämlichen Einfluss auf die Molecularrefraction wie CH_2 .

§ 14. Es lässt sich diese Thatsache für $Mr.\mu_{\infty}^2$ und $Mr.\mu_{\Delta}^2$ ganz ebenso ableiten, wie ich es für $Mr.\mu_A^2$) gethan

1) Schröder, Wied. Ann. 15. p. 671. 1882. (§. 48).

2) Schröder, Wied. Ann. 15. p. 647—650. 1882.

habe. Ich gehe hier nicht näher darauf ein, weil sich die Thatsache aus dem nachfolgenden indirect mit völlig genügender Sicherheit ergibt.

VI. Die Atomrefraction O in OH ist ein Drittheil des Einflusses von CH_2 .

§ 15. Für die $\text{Mr. } \mu^2$ stimmt das Refractionsmaass der Säuren und Aldehyde völlig überein, und der Aldehyd hat immer genau eine Stere weniger als die Säure, wenn für CH_2 und für O_2 der Säure drei Steren angenommen werden.

Man hat die nachfolgende Reihe äusserst lehrreicher Beziehungen:

		Mr. A^2	Mr. μ_a^2	Mr. μ_γ^2
1.	{ Essigsäure = $\text{C}_2^2\text{H}_4^4\text{O}_2^3$	$= 9 \times 1,408$	$9 \times 1,437$	$9 \times 1,472$
	{ Aethylaldehyd = $\text{C}_2^2\text{H}_4^4\text{O}_1^2$	$= 8 \times 1,409$	$8 \times 1,438$	$8 \times 1,476$
2.	{ Propionsäure = $\text{C}_3^3\text{H}_6^6\text{O}_2^3$	$= 12 \times 1,424$	$12 \times 1,452$	$12 \times 1,487$
	{ Propylaldehyd = $\text{C}_3^3\text{H}_6^6\text{O}_1^2$	$= 11 \times 1,419$	$11 \times 1,448$	$11 \times 1,485$
3.	{ Buttersäure = $\text{C}_4^4\text{H}_8^8\text{O}_2^3$	$= 15 \times 1,440$	$15 \times 1,467$	$15 \times 1,503$
	{ Butylaldehyd = $\text{C}_4^4\text{H}_8^8\text{O}_1^2$	$= 14 \times 1,436$	$14 \times 1,466$	$14 \times 1,503$
4.	{ Isobuttersäure = $\text{C}_4^4\text{H}_8^8\text{O}_2^3$	$= 15 \times 1,441$	$15 \times 1,469$	$15 \times 1,504$
	{ Isobutylaldehyd = $\text{C}_4^4\text{H}_8^8\text{O}_1^2$	$= 14 \times 1,439$	$14 \times 1,469$	$14 \times 1,506$
5.	{ Valeriansäure = $\text{C}_5^5\text{H}_{10}^{10}\text{O}_2^3$	$= 18 \times 1,456$	$18 \times 1,484$	$18 \times 1,521$
	{ Valeraldehyd = $\text{C}_5^5\text{H}_{10}^{10}\text{O}_1^2$	$= 17 \times 1,459$	$17 \times 1,489$	$17 \times 1,527$
6.	{ Oenanthsäure = $\text{C}_7^7\text{H}_{14}^{14}\text{O}_2^3$	$= 24 \times 1,465$	$24 \times 1,494$	$24 \times 1,531$
	{ Oenanthol = $\text{C}_7^7\text{H}_{14}^{14}\text{O}_1^2$	$= 23 \times 1,459$	$23 \times 1,487$	$23 \times 1,523$

Das Refractionsmaass der Säuren und Aldehyde stimmt in allen sechs Paaren auf drei Ziffern vollkommen genügend überein. Dem Aldehyd entspricht eine Stere weniger, als der Säure. Die Säuren untereinander und die Aldehyde untereinander schreiten unter Zunahme des Refractionsmaasses, d. h. der Grösse der Stere, jedem hinzutretenden C_1^1H_2^2 entsprechend je um drei Steren fort, und in den Säuren sind für O_2 ebenso wie für CH_2 drei Steren angenommen. Stets unterscheidet sich die Säure vom Aldehyd, dem O in OH entsprechend, genau um den dritten Theil des dem CH_2 und O_2 entsprechenden Werthes, d. h. um eine Stere.

Die einfachen Verhältnisse der Atomrefractionen der Elemente sind hierdurch unwiderleglich nachgewiesen.

Da die Molecularrefraction μ^2 für die Säuren und Alkohole vom dritten Glied ab (§ 13) die nämliche ist, so ergeben sich natürlich ebenso einfache Verhältnisse für die Alkohole und Aldehyde.

Der erfahrungsmässige Nachweis einfacher Verhältnisse kann präziser kaum gedacht werden, als er hier thatsächlich vorliegt. Es wird daher diese Tabelle der $\text{Mr. } \mu^2$ für die Säuren und Aldehyde in der Geschichte der Wissenschaft eine Stelle behalten.

Wie sehr man sich, der jetzt herrschenden Mode entsprechend, auch sträuben mag, solche einfache Verhältnisse anzuerkennen, im Angesicht der vorliegenden Thatsachen wird das nicht ferner möglich und zulässig sein.

Für meine Person habe ich seit Decennien aus den Beobachtungen entnommen, dass die Einflüsse der Elementaratome auf die physikalischen Constanten der Verbindungen in einfachen Beziehungen stehen müssen. Sie im einzelnen festzustellen, dazu sind die Beobachtungen noch lange nicht an allen Stellen so reif, wie an dieser Stelle. Aber es wird nicht eher gelingen, aus den physikalischen Eigenschaften wirklich brauchbare Schlüsse auf die chemische Natur der Verbindungen zu ziehen, als bis man sich zur Anerkennung jener Thatsache wird genöthigt gesehen haben.

§ 16. Für die $\text{Mr. } \mu^2$ stimmt nach Obigem das Refraktionsmaass oder die Stere der Säuren und Aldehyde vollkommen überein.

Für die $\text{Mr. } \mu$ ist das nicht in gleichem Grade der Fall. Hier ist die Stere anfangs für die Aldehyde kleiner, als für die Säuren, wächst aber rascher und wird derjenigen der Säuren erst in den höheren Gliedern gleich.¹⁾ Es ist dies wahrscheinlich auch nur eine Folge der ungenügenden Näherung der μ -Formeln an die Constanz mit der Temperatur; denn für entsprechende Zustände müssten die Säuren bei höheren Temperaturen beobachtet werden, wofür sich ihre $\text{Mr. } \mu$ kleiner, und wahrscheinlich derjenigen der Aldehyde der Stere nach entsprechend ergeben würde.

---

1) Schröder, l. c. p. 671.

§ 17. Die Säuren unterscheiden sich von den Aldehyden dadurch, dass sie ein einwerthig gebundenes O mehr enthalten, und das Refractionsmaass $\text{Mr. } \mu^2$ ist für beide übereinstimmend. Ganz das Nämliche gilt auch für die nachfolgenden Paare, welche sich ebenfalls um ein oder zwei einwerthig gebundene O unterscheiden.

		$\text{Mr. } \mu_A^2$	$\text{Mr. } \mu_a^2$	$\text{Mr. } \mu_\gamma^2$
1. {	Benzylalkohol	$= \text{C}_7^{13}\text{H}_9^3\text{O}_1^1$	$= 22 \times 1,416$	$22 \times 1,465$
	Toluol	$= \text{C}_7^{13}\text{H}_8^3$	$22 \times 1,465$	$22 \times 1,527.$
2. {	Phenylpropylalkohol	$= \text{C}_9^{15}\text{H}_{12}^{12}\text{O}_1^1$	$= 28 \times 1,441$	$28 \times 1,491$
	Mesitylen	$= \text{C}_9^{15}\text{H}_{12}^{12}$	$28 \times 1,491$	$28 \times 1,554.$
3. {	Glycerin	$= \text{C}_3^3\text{H}_8^3\text{O}_3^3$	$= 14 \times 1,433$	$14 \times 1,458$
	Propylalkohol	$= \text{C}_3^3\text{H}_8^3\text{O}_1^1$	$14 \times 1,458$	$14 \times 1,490.$
4. {	Acetal	$= \text{C}_5^6\text{H}_{14}^{14}\text{O}_2^2$	$= 12 \times 1,424$	$12 \times 1,452$
	Hexan	$= \text{C}_6^6\text{H}_{14}^{14}$	$12 \times 1,452$	$12 \times 1,486.$

Die Steren aller dieser Paare stimmen auf drei Ziffern genügend überein.

Auch hier ergibt sich nach Tafel II für $\text{Mr. } \mu$ für die höher kochenden sauerstoffreicheren Glieder ein etwas grösseres Refractionsmaass infolge ungenügender Näherung an die Constantz, und würde sich, bei entsprechend höherer Temperatur beobachtet, angemessen niedriger ergeben.

§ 18. Dass die Atomrefractionen des Sauerstoffs je nach seiner Bindungsweise in einfachen Verhältnissen stehen, geht insbesondere noch sehr prägnant hervor aus der völligen Uebereinstimmung der $\text{Mr. } \mu^2$ und $\text{Mr. } \mu$ in beiden Tafeln für die beiden Verbindungen:

VII. Mehrfach verkettete Kohlenstoffatome ungesättigter Verbindungen haben die Atomrefraction C_1^2 .

§ 19. Sowohl die Säuren und Aldehyde, als die eben erwähnten fünf Paare von gleicher Stere enthalten je eine gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen. Ich habe schon früher¹⁾ namentlich für die Allylverbindungen nachgewiesen, dass das Refractionsmaass hauptsächlich von dem Wasserstoffgehalt abzuhängen scheint, indem Verbindungen von

1) Schröder, l. c. § 23—26.

entsprechendem chemischen Charakter und gleichem Wasserstoffgehalt sehr häufig auch gleiches Refractionsmaass haben.

So ist das Refractionsmaass für die brechbareren Strahlen des Lichts bei den entsprechenden Aethyl- und Allylverbindungen von gleichem Wasserstoffgehalt für $\text{Mr. } \mu^2$ nahe übereinstimmend.

Das Refractionsmaass für $\text{Mr. } \mu^2$ stimmt für Amylen und Diallyl von gleichem Wasserstoffgehalt nahe überein:

	Mr. A ²	Mr. μ_a^2	Mr. μ_γ^2
{ Amylen = C_5H_{10} ¹⁰ = $17 \times 1,415$		$17 \times 1,449$	$17 \times 1,493$.
{ Diallyl = C_6H_{10} ¹⁰ = $20 \times 1,400$		$20 \times 1,438$	$20 \times 1,459$.

Ueberdies ist hier wieder das Refractionsmaass von $\text{Mr. } \mu^2$ wie man sieht, für das höher siedende Diallyl etwas kleiner, für $\text{Mr. } \mu$ aber etwas grösser, sodass wieder der Schluss berechtigt ist, dass Amylen und Diallyl, bei entsprechenden Temperaturen beobachtet, gleiches Refractionsmaass darbieten würden, Aehnliches gilt von Aethylalkohol und Allylalkohol.

Es schliesst sich mit einer Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome hier noch an das Crotonat:

	Mr. μ_A^2	Mr. μ_a^2	Mr. μ_γ^2
{ Propylacetat = $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ ³ = $18 \times 1,462$		$18 \times 1,491$	$18 \times 1,526$.
{ Aethylcrotonat = $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ ³ = $21 \times 1,452$		$21 \times 1,493$	$21 \times 1,545$.

Dem Crotonat entspricht eine etwas grössere Dispersion. Für die mittleren Strahlen ist das Refractionsmaass beider Ester von gleichem Wasserstoffgehalt übereinstimmend.

§ 20. Dagegen haben sowohl für $\text{Mr. } \mu^2$ als für $\text{Mr. } \mu$ die Propylverbindungen, welche zwei Atome Wasserstoff mehr enthalten, eine sehr nahe gleiche, aber doch stets etwas grössere Molecularrefraction, als die entsprechenden Allylverbindungen, wie aus den Tafeln unmittelbar ersichtlich ist

Gerade in dieser sich überall bestätigenden Gesetzmässigkeit in der Beschaffenheit des Refractionsmaasses liegt nicht nur die Berechtigung, sondern die Nöthigung, für die doppelt verketteten Kohlenstoffatome des Allyls und ähnlicher Verbindungen, wie es in den Tafeln und oben überall geschehen ist, die Refractionsconstitution C_1^2 anzuerkennen; denn Allyl = C_3H_5 ⁵ und Propyl = C_3H_7 ⁷ müssen sich bei

gleicher Sterenzahl dadurch unterscheiden, dass das Refraktionsmaass des wasserstoffreicheren Propyls etwas grösser ist.

Aus dem nämlichen Grunde muss sich bei gleicher Sterenzahl das Refraktionsmaass des Valerylens = $C_5^9H_8^8$ etwas niedriger ergeben als das des Amylens = $C_5^7H_{10}^{10}$, obwohl die Mr. beider nahe übereinstimmt. In den Tafeln ist ersichtlich, dass dies der Fall ist.

§ 21. Ganz analoge Beziehungen ergeben sich nun auch für die Propargylverbindungen. Die mehrfach verketteten drei Kohlenstoffatome des Propargyls haben die Refraktionsconstitution C_3^6 . Alle drei von Brühl beobachteten Propargylverbindungen ordnen sich in beiden Tafeln an Stellen ein, an welchen denselben drei Steren mehr entsprechen, als ihnen angehören würden, wenn das Propargyl einfach verkettete Kohlenstoffatome als C_3^3 enthielte.

Methylalkohol vom Siedepunkt $S = 66^\circ$ und Propargylalkohol vom Siedepunkt $S = 114^\circ$, welche gleich viel Wasserstoffatome enthalten, ergeben:

	Mr. A^2	Mr. μ^2	Mr. μ^2
f Methylalkohol = $C_1^1H_4^1O_1^1$	$= 6 \times 1,335$	$6 \times 1,360$	$6 \times 1,391$
l Propargylalkohol = $C_3^6H_4^4O_1^1$	$= 11 \times 1,316$	$11 \times 1,348$	$11 \times 1,389$

Der Propargylalkohol von höherem Siedepunkt hat für Mr. μ^2 , wie man sieht, ein etwas kleineres Refraktionsmaass, aber für Mr. μ hat er nach Taf. II ein etwas grösseres; bei entsprechenden Temperaturen beobachtet, würden also Methylalkohol und Propargylalkohol gleiches Refraktionsmaass ergeben.

Auch hier stellt sich also heraus, dass die Annahme C_3^6 im Propargyl nicht eine Näherung, sondern die den gesetzmässigen Beziehungen allein entsprechende ist.

VIII. Aromatische Verbindungen.

§ 22. In Betreff der aromatischen Verbindungen hat schon Brühl die Thatsache constatirt, dass ihre Dispersion eine sehr bedeutende ist. Hier kann also die Uebereinstimmung des Refraktionsmaasses auch bei gleichem Wasserstoffgehalt mit entsprechenden Verbindungen der Fettreihe nicht mehr stattfinden; denn wäre sie für irgend einen Strahl

gültig, so könnte sie für schwächer und für stärker brechbare Strahlen nicht mehr zutreffen. Hier erweist es sich nun nützlich, auch den von der Dispersion unabhängigen Strahl A in Betracht zu ziehen.

Für Mr. A² ist nun in der That wieder das Refraktionsmaass der aromatischen Verbindungen und entsprechender Verbindungen der Fettreihe von gleichem Wasserstoffgehalt durchaus bis auf eine Einheit in der dritten Ziffer sehr nahe übereinstimmend. Es geht dies aus den nachfolgenden Relationen hervor:

1.	{ Phenol	= C ₆ ¹² H ₆ ⁸ O ₁ ¹	Mr. A ₂ ² = 26,72 L.	= 19 × 1,406.
	{ Aethylalkohol	= C ₂ ³ H ₅ ⁸ O ₁ ¹	„ = 12,47 L.	= 9 × 1,386.
Diff. = 14,25.				
2.	{ Bittermandelöl	= C ₇ ¹³ H ₅ ⁸ O ₁ ²	Mr. A ₂ ² = 30,29 L.	= 21 × 1,442.
	{ Aceton	= C ₃ ³ H ₆ ⁸ O ₁ ²	„ = 15,71 L.	= 11 × 1,428.
Diff. = 14,58.				
3.	{ Benzylalkohol	= C ₇ ¹³ H ₈ ⁸ O ₁ ¹	Mr. A ₂ ² = 31,14 Br.	= 22 × 1,416.
	{ Propylalkohol	= C ₃ ³ H ₈ ⁸ O ₁ ¹	„ = 17,09 Br.	= 12 × 1,424.
Diff. = 14,05.				
4.	{ Methylbenzoat	= C ₈ ¹⁴ H ₅ ⁸ O ₂ ³	Mr. A ₂ ² = 36,17 L.	= 25 × 1,447.
	{ Aethylacetat	= C ₄ ⁴ H ₅ ⁸ O ₂ ³	„ = 21,72 L.	= 15 × 1,448.
Diff. = 14,45.				
5.	{ Aethylbenzoat	= C ₉ ¹⁵ H ₁₀ ¹⁰ O ₂ ³	Mr. A ₂ ² = 40,72 L.	= 28 × 1,455.
	{ Methylbutyrat	= C ₅ ⁵ H ₁₀ ¹⁰ O ₂ ³	„ = 26,29 L.	= 18 × 1,461.
Diff. = 14,43.				
6.	{ Phenylpropylalkohol	= C ₉ ¹⁵ H ₁₂ ¹² O ₁ ¹	Mr. A ₂ ² = 40,34 Br.	= 28 × 1,441.
	{ Amylalkohol	= C ₅ ⁵ H ₁₂ ¹² O ₁ ¹	„ = 26,09 L.	= 18 × 1,449.
Diff. = 14,25.				
7.	{ Hydrozimmtsäureester	= C ₁₁ ¹⁷ H ₁₄ ¹⁴ O ₂ ³	Mr. A ₂ ² = 50,85 Br.	= 34 × 1,495.
	{ Aethylvalerianat	= C ₇ ⁷ H ₁₄ ¹⁴ O ₂ ³	„ = 35,98 L.	= 24 × 1,499.
Diff. = 14,87.				

In diesen sieben Paaren enthält jedesmal das erste Glied vier Kohlenstoffatome und zehn Steren mehr als das zweite. Die Differenz ist immer = 14, ... = 10 × 1,4..., also zehn Steren. Es kann daraus die oben schon angegebene Sterenzahl der Kohlenstoffatome der aromatischen Verbindung in jedem Paar abgeleitet werden. Man findet sie immer um

sechs Einheiten grösser als die Anzahl der Kohlenstoffatome der aromatischen Verbindung, entsprechend der Refraktionsconstitution $C_6^{12}H_5^5$ des Phenyls, welche durch obige Relationen begründet und unwiderleglich erwiesen ist.

Vom dritten Paare ab ist das Refraktionsmaass der höher siedenden Phenylverbindung stets das etwas kleinere und würde, bei entsprechender Temperatur beobachtet, dem anderen gleich werden. Für Mr. A ist umgekehrt das Refraktionsmaass der Phenylverbindung stets das grössere und würde, bei entsprechender Temperatur beobachtet, kleiner und dem anderen wohl gleich werden.

Es schliessen sich der gleichen Relation auch noch die aromatischen Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe mit gleichem Wasserstoffgehalte an:

8.	{	Benzol	= $C_6^{12}H_6^6$	. Mr. A ² = 24,99 Br. = 18 × 1,388.	
		Äthylalkohol	= $C_2^2H_6^6O_1^1$		. „ = 12,47 L. = 9 × 1,386.
		Diff. = 12,52 = 9 × 1,391.			
9.	{	Toluol	= $C_7^{13}H_8^8$	. Mr. A ² = 29,71 Br. = 21 × 1,415.	
		Propylalkohol	= $C_3^3H_8^8O_1^1$		. „ = 17,09 Br. = 12 × 1,424.
		Diff. = 12,62 = 9 × 1,402.			
10.	{	Mesitylen	= $C_9^{15}H_{12}^{12}$	. Mr. A ² = 39,05 Br. = 27 × 1,446.	
		Amylalkohol	= $C_5^5H_{12}^{12}O_1^1$		. „ = 26,09 L. = 18 = 1,449.
		Diff. = 12,96 = 9 × 1,440.			

Hier entspricht die Differenz jedesmal neun Steren, woraus sich die angegebene Sterenzahl der Kohlenstoffatome der aromatischen Verbindung ebenfalls ableiten lässt. Sie ergibt sich ebenso wie vorhin jedesmal um sechs Einheiten grösser, als die Anzahl der Kohlenstoffatome derselben, und führt wie oben zu der Refraktionsconstitution $C_6^{12}H_5^5$ des Phenyls. Auch hier ist, übereinstimmend mit der theoretischen Auffassung das Refraktionsmaass Mr. A² für die höher kochende aromatische Verbindung in der Regel etwas kleiner, dagegen für Mr. A stets grösser, als das der Vergleichssubstanz.

Die vorstehenden zehn Paare stellen es völlig ausser Zweifel, dass die sechs Kohlenstoffatome des Phenyls wirklich die Refraktionsconstitution C_6^{12} haben; dass aber das Refraktionsmaass mit der Zunahme der Brechbarkeit der Strahlen sehr rasch wächst.

Auch die Gruppe der vorstehenden zehn Paare enthält eine so unwiderlegliche Bestätigung des Sterengesetzes, dass sie in der Geschichte der Wissenschaft dereinst eine bleibende Stelle behalten wird.

§ 23. In Bezug auf die Dispersion der aromatischen Verbindungen stellt sich noch eine sehr lehrreiche Thatsache heraus.

Als richtigstes Maass der Dispersion möchte ich den Quotienten $\text{Mr. } \mu_{\gamma}^2 / \text{Mr. } \mu_{\alpha}^2$ betrachten. Hier sieht man nun, dass diese Quotienten und ebenso die Coëfficienten B der Cauchy'schen Formel in jeder aromatischen Gruppe mit abnehmendem Moleculargewicht wachsen. Man hat in der That:

			$\frac{\text{Mr. } \mu_{\alpha}^2}{\text{Mr. } \mu_{\gamma}^2}$	
1.	{	Hydrozimmtsäureester = $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$	1,037	$B = 0,7130.$
	{	Aethylbenzoat = $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	1,044	„ = 0,8844.
	{	Methylbenzoat = $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	1,046	„ = 0,9466.
2.	{	Mesitylen = C_9H_8	1,040	$B = 0,7311.$
	{	Toluol = C_7H_8	1,044	„ = 0,8669.
	{	Benzol = C_6H_6	1,046	„ = 0,9082.
3.	{	Phenylpropylalkohol = $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	1,042	$B = 0,9145.$
	{	Benzylalkohol = $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	1,043	„ = 0,9246.
	{	Phenol = $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	1,047	„ = 1,039.
4.	{	Orthotoluidin = $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$	1,054	$B = 1,266.$
	{	Anilin = $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	1,058	„ = 1,383.

Es ist hierdurch der Beweis geliefert, dass der Einfluss eines Componenten auf alle übrigen modificirend einwirkt. Denn es ist offenbar das Phenyl, welches auch den übrigen Bestandtheilen die grosse Dispersion aufprägt, und dies nothwendig in um so geringerem Grade, je grösser ihre Anzahl und relativ ihr Moleculargewicht ist.

Auch in Bezug auf das Refractionsmaass kommen ganz analoge Verhältnisse vor, auf welche ich jedoch der Kürze wegen hier nicht näher eingehen will.

IX. Chloralkyle.

§ 24. Ein zugleich mit Wasserstoff an ein Kohlenstoffatom gebundenes Chloratom übt ganz den nämlichen Einfluss auf die Molecularrefraction aus, wie C_1^1H_3^3 .

Es liegen sich in der That, wie man unmittelbar aus beiden Tafeln ersieht die Werthe sowohl für $\text{Mr. } \mu^2$ als für $\text{Mr. } \mu$ stets sehr nahe:

1. {	Von Chloressigester	= $\text{C}_4^4\text{H}_7^7\text{Cl}_1^1\text{O}_2^3$
	und den Estern	= $\text{C}_5^5\text{H}_{10}^{10}\text{O}_2^3$.
2. {	Von Aethylchlorpropionat	= $\text{C}_5^5\text{H}_6^3\text{Cl}_1^1\text{O}_2^3$
	und den Estern	= $\text{C}_6^6\text{H}_{12}^{12}\text{O}_2^3$.
3. {	Von Aethylchlorbutyrat	= $\text{C}_6^6\text{H}_{11}^{11}\text{Cl}_1^1\text{O}_2^3$
	und den Estern	= $\text{C}_7^7\text{H}_{14}^{14}\text{O}_2^3$.
4. {	Von Aethylenchlorid	= $\text{C}_2^2\text{H}_4^4\text{Cl}_2^2$
	und Propylchlorid	= $\text{C}_3^3\text{H}_7^7\text{Cl}_1^1$.

So nahe die Werthe dieser Paare namentlich für $\text{Mr. } \mu^2$ auch übereinstimmen, so ist doch, wieder der theoretischen Auffassung entsprechend, in den drei ersten Paaren $\text{Mr. } \mu^2$ für das höher siedende Chlorid in der Regel sehr wenig kleiner, $\text{Mr. } \mu$ aber immer etwas grösser.

Der Einfluss des, wie erwähnt, gebundenen Chlors ist also bei correspondirenden Temperaturen sowohl in Bezug auf die Brechung wie auf die Dispersion dem Einfluss von CH_3 gleich zu erachten.

Schlussbemerkung.

§ 25. Ich hätte noch auf einige andere Regelmässigkeiten des Refractionsmaasses aufmerksam zu machen, nehme jedoch Anstand, nachdem ich die wichtigsten Beziehungen glaube dargelegt zu haben, diese Abhandlung noch weiter zu verlängern. Für jede fernere Forschung bieten die vorgelegten Tafeln eine erwünschte Grundlage.

Mögen es die Herren Landolt und Brühl durch das hohe Interesse, welches die Sache gewährt, gütig entschuldigen, wenn ich ihre Beobachtungen diesen Discussionen unterwerfe, ohne, wie gern ich es auch möchte, in der Lage zu sein, eigene Beobachtungen beizutragen. Die Wissenschaft wird denselben die Vortrefflichkeit dieser Beobachtungen stets verdanken; und ich hoffe zuversichtlich, dass dieselben auch meinen persönlichen Dank dafür freundlich annehmen werden.

Karlsruhe, den 24. August 1882.