

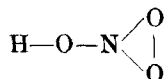
Dass das Phenylecyanat ein vortreffliches Mittel bei derartigen Constitutionsbestimmungen ist, hat gerade die Anwendung desselben bei so leicht veränderlichen Körpern wie die Isooxime bewiesen. Die übliche Alkyrirungsmethode hingegen hat, wie in so vielen Fällen, auch bei dieser Körperklasse zu irrigen Resultaten geführt. Vielleicht tragen meine hier mitgetheilten Versuche dazu bei, das felsenfeste Vertrauen mancher Chemiker in diese Methode etwas zu erschüttern.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

### 341. Richard Loewenherz: Ueber die Molecularrefraction der Nitate.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Vor einiger Zeit hat Kanonnikow<sup>1)</sup> eine Reihe von Versuchen über das Brechungsvermögen der Nitate angestellt. Er hat daraus auf die Constitution der Salpetersäure einen von der gewöhnlichen Ansicht abweichenden Schluss gezogen, indem er den Stickstoff darin als dreiwertig annimmt. Auf Grund der von ihm gefundenen Zahlen giebt er der Salpetersäure folgende Constitution:



Da nun Kanonnikow nur mit Lösungen anorganischer Salze gearbeitet hat, schien es interessant, in dieser Richtung Versuche ohne Lösungsmittel mit organischen Verbindungen der Salpetersäure anzustellen. In folgendem theile ich vorläufig einige Resultate mit, aus denen sich bereits eine andere Auffassung ergibt. Zur Untersuchung gelangten:

- |                                 |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| 1) Aethylnitrat <sup>2)</sup> , | 2) Normal-Propylnitrat, |
| 3) Isobutylnitrat,              | 4) Amylnitrat.          |

Die Substanzen wurden durch wiederholte Fractionirung im luftverdünnten Raume gereinigt. Die gefundenen Werthe sind in der folgenden Tabelle enthalten:

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1884 [1] 119.

<sup>2)</sup> Zusammenstellung bereits gefundener Werthe im Journal für praktische Chemie N. F. 31, 321.

| 1                               | 2                    | 3      | 4               | 5                       | 6                       | 7              | 8              | 9               | 10                      | 11                      | 12              | 13              | 14                        |
|---------------------------------|----------------------|--------|-----------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|
| M                               | $d_{4}^{20}$<br>vac. | $n_D$  | be-<br>obachtet | $\frac{M}{d} (n-1)$     |                         | $\Delta_{5/4}$ | $\Delta_{6/4}$ | be-<br>obachtet | berechnet für           |                         | $\Delta_{10/9}$ | $\Delta_{11/9}$ | Dis-<br>persi-<br>on<br>z |
|                                 |                      |        |                 | berechnet für<br>H<br>O | berechnet für<br>H<br>O |                |                |                 | berechnet für<br>H<br>O | berechnet für<br>H<br>O |                 |                 |                           |
|                                 |                      |        |                 |                         |                         |                |                |                 |                         |                         |                 |                 |                           |
| Aethylnitrat,<br>$C_2H_5NO_3$   | 90.83                | 1.1086 | 1.3859          | 31.62                   | 30.65                   | 31.85          | +0.97 -0.23    | 19.241          | 17.840                  | 19.372                  | +1.401 -0.131   |                 | 36.05                     |
| Propylnitrat,<br>$C_3H_7NO_3$   | 104.80               | 1.0580 | 1.3972          | 39.34                   | 38.25                   | 39.45          | +1.09 -0.11    | 23.865          | 22.443                  | 23.975                  | +1.422 -0.110   |                 | 36.05                     |
| Isobutylnitrat,<br>$C_4H_9NO_3$ | 118.77               | 1.0152 | 1.4038          | 47.14                   | 45.85                   | 47.05          | +1.29 +0.09    | 28.537          | 27.046                  | 28.578                  | +1.491 -0.041   |                 | 36.1                      |
| Anylnitrat,<br>$C_5H_{11}NO_3$  | 132.74               | 0.9988 | 1.4123          | 54.79                   | 53.45                   | 54.65          | +1.34 +0.14    | 33.085          | 31.649                  | 33.181                  | +1.436 -0.096   |                 | 36.1                      |

Die 1. Colonne enthält das Moleculargewicht  $M$ ; die 2. das specifische Gewicht bei  $20^{\circ}$ ; die 3. den Brechungscoefficienten  $n$  für die D-Linie bestimmt bei  $20^{\circ}$  mit einem Abbé'schen Refractometer; die 4. die nach der Formel  $M \frac{n-1}{d}$  berechneten Werthe aus den Ver-

suchen; die 5. die für die Constitution  $\text{HO}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  und die 6. die für

$\text{HO}-\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$  berechneten Werthe für  $H_x$  nach Landolt, diese Berichte XV, 1040; die 7. und 8. die Differenz zwischen 6 und 5 resp. 7 und 5; die 9. Colonne enthält die nach der Formel  $\frac{M(n^2-1)}{d(n^2+2)}$  berechneten Werthe aus den Versuchen; 10 und 11 die für die beiden Constitutionen berechneten Werthe mit den von Conrady<sup>1)</sup> berechneten Zahlen; 12 und 13 enthalten die Differenzen zwischen 10 und 9 resp. 11 und 9; die 14. Colonne enthält die beobachtete Dispersion, ausgedrückt durch den Winkel  $z$  der Trommelablesung des Refractometers. Für Stickstoff habe ich wie Kanonnikow die von Brühl, Liebig's Annalen 235, 35, aufgestellten Werthe angenommen.

Wie man sieht, decken sich die gefundenen Werthe so gut als es die Beobachtungsgrenzen erlauben mit denjenigen Zahlen, welche die Constitution der Salpetersäure mit fünfwerthigem Stickstoff verlangt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Ich hoffe demnächst über diesen Punkt und über das Verhalten anderer Stickstoff enthaltenden Substanzen berichten zu können.

Berlin, im Juli 1890.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physik. Chemie III, 210.